

2

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL ESTUDADO

2.1.Considerações gerais

O desenvolvimento de pesquisas de materiais compósitos reforçados por fibras tem tido, de forma geral, uma grande atividade, particularmente no período entre 1980 até o presente. São suas propriedades específicas por unidade de peso as que têm motivado a expansão desses materiais nas mais diversas áreas. Conseqüentemente a caracterização dos materiais compósitos é a chave para o crescimento de seu emprego [15].

Os perfis pultrudados são tradicionalmente usados em setores que requerem resistência mecânica, dielétrica, corrosiva, abrasiva, dentre outras, podendo atender diversas necessidades do mercado como, por exemplo, na indústria química e petroquímica, o ramo da construção civil e telecomunicações, transporte, estações de tratamento de água, nas áreas elétricas e mercados de bens e consumo.

2.2.Compósitos pultrudados reforçados com fibra de vidro e matriz polimérica

Os pultrudados são materiais compósitos classificados pela geometria da fase dispersa como fibrosos com fibras contínuas e unidirecionais. Eles se apresentam como uma forma de utilizar eficazmente a rigidez elevada das fibras, respondendo eficientemente quando as tensões são aplicadas ao longo do comprimento do reforço. Sob estas circunstâncias de carregamento, a matriz serve para transferir e distribuir as cargas externas às fibras. As propriedades mecânicas da matriz são de uma importância maior sob outras circunstâncias de carregamento [16].

O objetivo do processo de fabricação de um pultrudado é obter um compósito no qual as fibras, em geral fibras de vidro, são incorporadas no interior de uma resina polimérica, atingindo a resistência e tenacidade do vidro e a flexibilidade do polímero. A peça final deverá possuir uma estrutura com

desempenho mecânico e resistência aos efeitos do meio ambiente, que garanta sua vida útil por um período de tempo ótimo, sob condições de trabalho ou utilização.

É importante comentar que a técnica de pultrusão também pode ser utilizada na fabricação de compósitos com outros tipos de fibras de reforço como as poliamidas aromáticas e as fibras de carbono [17].

Na Figura 3 são mostrados os componentes básicos da estrutura de um elemento pultrudado.

Resinas Padrão: Resina de acabamento superficial.

Véu de Superfície: Superfície rica em resina, alta resistência à corrosão em ambientes severos, barreira contra exposição contínua à radiação ultravioleta.

Manta de filamento contínuo: Resistência transversal.

“Roving” de vidro contínuo: Múltiplos fios de fibra de vidro na seção longitudinal. Responsável pela maior porcentagem de resistência mecânica da peça.

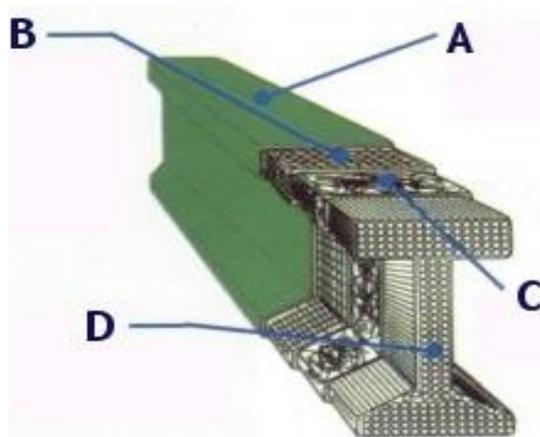


Figura 3 – Estrutura padrão de um elemento pultrudado. Retirado de www.wpp.com.br (2005)

O processo de fabricação mediante o qual são produzidos estes compósitos é a chamado de Pultrusão.

2.3. Processo de pultrusão

A pultrusão é um processo contínuo de fabricação de plásticos reforçados com filamento (PRF), utilizado para produzir perfis estruturais de alto desempenho. É um processo relativamente rápido e contínuo, mas está restrito a estruturas cuja seção não varie ao longo de seu comprimento [7,18,19].

Este processo fornece o reforço primário na direção longitudinal. Os perfis conformados exibem, de forma geral, propriedades melhores nesta direção (0^0) do que na direção transversal.

O processo padrão de pultrusão combina reforços longitudinais (roving) e reforços transversais (manta). O “roving” é liberado dentro de um pacote cilíndrico onde, basicamente, as fibras de vidro são puxadas, utilizando um dispositivo de tração contínuo (puxadores), e guiadas por placas de introdução, passando por um banho de resina termofixa (matriz) que contém aditivos específicos.

O material superficial (véu) é geralmente adicionado somente após a etapa de impregnação já que tem resistência à tração insuficiente para resistir aos esforços na área de impregnação do banho.

Os reforços saturados saindo da câmara de impregnação de resina são geralmente conformados e moldados dentro de uma configuração final na pré-forma, o molde de aço pré-aquecido, para reduzir as tensões internas na peça. Logo após ocorre o processo de polimerização (endurecimento). Essa cura do produto (mudança de um reforço saturado molhado para uma peça sólida) ocorre na matriz de cura, adquirindo assim a sua forma definitiva (Figura 4).



Figura 4 – Processo de pultrusão. Retirado de www.wpp.com.br (2005)

Finalmente, após deixar a matriz, a peça passa através de um sistema de tração, onde uma serie de blocos rotativos puxa o produto. O elemento é cortado nos comprimentos preestabelecidos, obtendo-se perfis estruturais altamente reforçados, com um desempenho superior aos materiais convencionais [18].

Na Figura 5 são mostrados os componentes básicos de uma máquina de pultrusão [18,19].

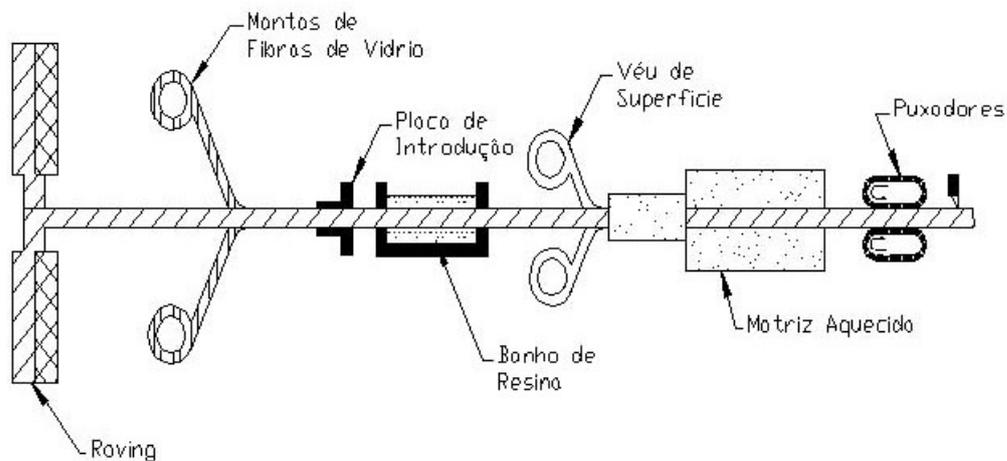


Figura 5 – Componentes básicos da máquina de pultrusão. Retirado www.wpp.com.br (2005)

G. Liang [20] afirma que o processo de pultrusão é o método de fabricação de compósitos poliméricos de melhor relação custo–produção efetiva. Tipicamente o processo é utilizado na produção de altos volumes de compósitos de seção contínua, para aplicações estruturais tradicionais.

Numerosas variáveis estão envolvidas no processo, determinando a qualidade e propriedades mecânicas do produto final. Entre essas variáveis se incluem: [20]

- Velocidade de puxamento ou tração das fibras,
- Temperatura nas paredes da matriz de cura,
- Comprimento da matriz de cura,
- Tipo de fibras,
- Cargas ou aditivos, fração volumétrica das fibras,
- Condições de molhabilidade da fibra na matriz (wet-out),
- Propriedades da cinética de cura da matriz.

O equilíbrio das diferentes variáveis permite dar ao material as características que satisfarão as necessidades do mercado.

2.4. Constituintes do compósito pultrudado pesquisado

O material compósito objeto de estudo é formado por três elementos constituintes fundamentais, que definem as fases contínua e dispersa da microestrutura do material.

A fase contínua é formada pela matriz de resina poliéster isoftálica definida como um polímero termofixo. Na fase dispersa se incluem os elementos responsáveis pela resistência mecânica do material, as fibras de vidro, que neste compósito são de vidro tipo E. A outra parte integrante da fase dispersa são os aditivos, elementos incorporados à matriz com um objetivo específico que dependerá das propriedades que se deseja obter no material. Cada um desses componentes possui um papel significativo no desempenho final do compósito fabricado.

2.4.1. Matriz polimérica termofixa: Resinas isoftálicas

As resinas poliméricas, que atualmente são o principal material utilizado nas matrizes destes compósitos, são formadas por longas moléculas ou macromoléculas compostas por uma rede de entidades estruturais simples chamadas monômeros [1]. Essas cadeias moleculares podem combinar-se entre si, com outras moléculas semelhantes, ou outros compostos.

Estes materiais poliméricos podem ser divididos em termoplásticos e termorrígidos, de acordo com a mudança de seu comportamento mecânico e químico com o aumento da temperatura.

Os termorrígidos ou termofixos são aqueles que se tornam permanentemente duros quando são submetidos à aplicação de calor e não amolecem com um aquecimento subsequente. Durante um tratamento térmico inicial, ligações covalentes são formadas entre cadeias moleculares adjacentes; essas ligações prendem as cadeias entre si para resistir aos movimentos vibracionais e rotacionais da cadeia a temperaturas elevadas [1].

Na reação de cura dos polímeros termofixos as ligações cruzadas desenvolvidas pelas unidades meras podem chegar a até 50%, formando uma estrutura reticulada que só poderá ser rompida aquecendo a temperaturas excessivas, acima da temperatura de transição vítrea T_g , com a consequente degradação do polímero.

Tipicamente, estes materiais não podem ser usados em temperaturas próximas ou acima da temperatura de transição vítrea (T_g), na qual os polímeros perdem abruptamente as suas propriedades físicas [21].

Os polímeros termofixos são geralmente mais duros, mais fortes e mais frágeis do que os polímeros termoplásticos, e possuem melhor estabilidade dimensional [1].

Os polímeros termofixos, e especificamente as resinas poliéster, são fornecidos na forma de líquido viscoso. Com adição de produtos químicos adequados se transforma do estado líquido para o estado sólido [17].

Este produto oferece as seguintes vantagens [17]:

- A possibilidade de cura à temperatura ambiente.
- Não requer aplicar pressão na modelagem das peças.
- Variedade nas formas que podem ser obtidas nos elementos fabricados.
- Possibilidade de modelagem de peças grandes e complexas, a preços competitivos.

Além disso, possui as seguintes características:

- Excelente estabilidade dimensional.
- Excelente resistência em ambientes quimicamente agressivos.
- Excelentes propriedades mecânicas.
- Excelentes propriedades de isolamento elétrico.

Os poliésteres insaturados são ésteres complexos formados pela reação de um diálcool (glicol) e um anidrido ou ácido dibásico (diácido) com liberação de uma molécula de água. Em virtude de a reação ocorrer nas duas extremidades da cadeia, é possível ter moléculas muito compridas e obter-se uma multiplicidade de grupos éster [22,23] (Figura 6).

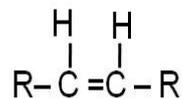


Figura 6 – Poliéster insaturado

O poliéster insaturado é produzido quando qualquer dos reagentes contém insaturações. A denominação “insaturado” é proveniente da presença de duplas ligações presentes na sua cadeia molecular. A insaturação do poliéster é fornecida,

geralmente, pelo ácido ou anidrido maléico, assim como pelo seu isômero, ácido fumárico [23].

Resinas poliéster processadas em pultrusão são geralmente poliéster isoftálicas, poliéster tereftálicas ou poliéster ortoftálicas. Estas últimas oferecem uma vantagem no custo para pultrusão, mas não são resistentes à corrosão como as isoftálicas ou tereftálicas [19].

As propriedades do poliéster podem variar pela diferente combinação de diácidos e glicóis. Esses produtos são poliésteres termoplásticos que são feitos com vários tipos de ácidos e glicóis, como no caso da resina isoftálica que constitui a matriz do material analisado. A resina poliéster isoftálica é produzida a partir do ácido isoftálico e do glicol propileno [22].

No ácido isoftálico, os grupos ácidos são separados por um anel de carbono o qual incrementa a oportunidade de produzir polímeros de uma grande linearidade e alto peso molecular durante a reação de polimerização [22] (Figura 7).

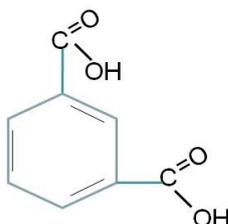


Figura 7 – Ácido Isoftálico

Os poliésteres insaturados podem ser formados em duas etapas: condensação do ácido e do álcool para formar uma resina solúvel, e adição de um agente de interligação, para formar uma resina termoestável [23] (Figura 8).

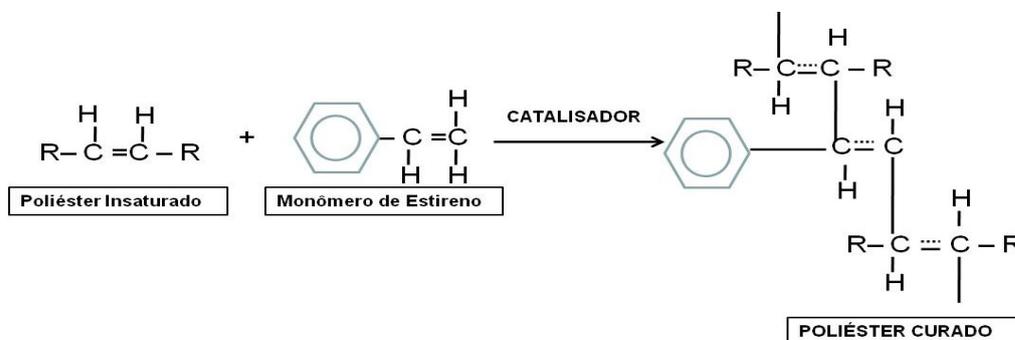


Figura 8 – Reação do poliéster insaturado com o monômero de estireno na obtenção da resina poliéster termofixa.

A adição do monômero de estireno, que também possui insaturações e que é considerado o monômero insaturado mais utilizado por motivos técnicos e econômicos [17], reduz o tempo de copolimerização quando comparado com o tempo que requerem aquelas que são homopolimerizadas, alcançando resistência mecânica rapidamente. A adição de estireno produz o benefício adicional da facilidade na manipulação do material líquido, que deverá ser armazenado, transportado e conformado no molde final.

Esses poliésteres insaturados contêm ligações duplas ao longo do comprimento da cadeia molecular que, no momento da reação de cura do polímero, serão quebradas pela ação de um catalisador (peróxido orgânico, calor ou radiação), para reagirem novamente entre si, dando origem a um polímero tridimensional de características termoestáveis e, portanto, infusíveis e irreversíveis.

As zonas reativas insaturadas $C=C$, presentes na cadeia do pré-polímero, são as que reagem com as moléculas de estireno durante a polimerização [17].

Durante a cura da resina ocorre evaporação de uma porcentagem de estireno, o que justifica o uso de um ligeiro excesso molar do monômero para garantir a cura adequada da resina. Este incremento deverá ser controlado rigorosamente, pois existem limites ótimos que, uma vez excedidos, afetam significativamente algumas propriedades da resina.

O excesso de estireno faz com que a resina seja quebradiça e sensível ao calor, e não apresente boa resistência à intempérie, sendo normal que as peças fiquem amareladas e com rachaduras superficiais quando são expostas por um certo tempo ao sol. Recomenda-se a adição de estireno para baixar a viscosidade de 10-15%, [17].

O ácido isoftálico não forma anidrido cíclico, não sofre a desvantagem de regeneração, como é o caso de outras resinas poliésteres (ortoftálicas), e conseqüentemente, podem ser obtidos poliésteres de alto peso molecular, ou seja, cadeias mais longas. Tais cadeias conferem ao produto final maior resistência mecânica, pois absorvem melhor impactos. Conseqüentemente, tornam-se polímeros de maior resistência química e térmica [22,23].

No caso das resinas isoftálicas, a bibliografia a reconhece pela sua resistência química, resultado de que as ligações éster são substituídas por

ligações éter, evitando assim a ruptura das cadeias por causa de um processo de hidrólise, e impedindo o ataque e deterioração da resina [24].

Elas são referenciadas como de melhor desempenho que outras resinas poliéster como as tereftálicas. As resinas isoftálicas possuem alto peso molecular e elevada temperatura de distorção, além de eficiente impregnação com a fibra de vidro. Tudo isto contribui para uma maior resistência mecânica, química e térmica [24].

Essas resinas possuem boas propriedades de resistência à água, já que possuem uma absorção de umidade quase nula [30]. De um modo geral as resinas poliéster isoftálicas são resistentes à maioria dos ataques por ácidos.

As resinas isoftálicas são classificadas como [23,20]:

- Resinas isoftálicas puras
- Resinas isoftálicas NPG (contem Neo pentil Gliocol)
- Resinas isoftálicas NPG tixotrópicas

No caso das resinas isoftálicas NPG, elas são desenvolvidas para melhorar a resistência à hidrólise do poliéster. O glicol é substituído por neo pentil glicol, pois em toda fabricação de resina sempre sobram glicóis residuais. No caso do NPG, ele possui baixo teor de hidroxilas livres que favorecem a hidrólise do poliéster, sua degradação e “solubilização”. Sendo assim ele é mais indicado em situações onde o polímero vai estar continuamente exposto a umidade.

Nas condições de fornecimento, a resina isoftálica apresenta a seguinte configuração esquemática [30] (Figura 9):

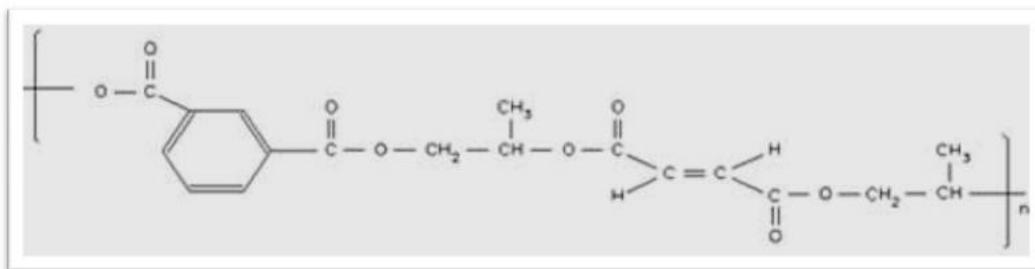


Figura 9 – Representação esquemática da resina isoftálica

Por outro lado, a maioria dos fenômenos que contribuem para a deterioração dos plásticos reforçados é de natureza química e afeta fundamentalmente a resina. Eles podem ocorrer de diversas maneiras (Tabela 1) [25].

Tabela 1 – Fenômenos envolvidos na degradação dos plásticos reforçados.

Fenômenos físicos & químicos
<ul style="list-style-type: none"> • Oxidação • Hidrólise • Radiação • Degradação Térmica • Combinação de todos estes mecanismos e outros eventualmente ativos • Degradação de natureza física em virtude de absorção, permeabilidade, ação de solventes, etc. • Distorção térmica (amolecimento)

Os pontos mais sujeitos ao ataque estão relacionados com as insaturações do polímero (C=C) e as ligações ésteres (O=C-C).

As resinas poliméricas polimerizam através das insaturações de suas moléculas e, quando perfeitamente curadas, não deveriam apresentar nenhuma insaturação. Na prática, porém, isso não ocorre e sempre sobram algumas insaturações não polimerizadas suscetíveis ao ataque químico. As duplas ligações são rompidas quando são expostas ao ataque de diferentes ambientes agressivos. Portanto, quando melhor for a cura da resina, melhor será sua resistência química [25].

Quanto às ligações ésteres, elas são atacadas principalmente pela água (fenômeno da hidrólise). Por conseguinte, as resinas poliméricas que apresentam menor densidade de grupos ésteres, maior número de insaturações antes da polimerização, e menor quantidade de insaturações livres após a polimerização, deverão exibir maior resistência ao ataque químico. Isto se explica pela ocorrência de um maior “cruzamento” e formação de uma malha molecular mais fechada, que dificulta a penetração de moléculas do agente agressor no polímero curado [25].

A bibliografia referenciada [17,25] faz referência ao possível controle sistemático da cura no processo produtivo através da medição da dureza final dos perfis. O critério está baseado na correlação direta entre a dureza superficial e o grau de cura de um polímero.

Outro meio pelo qual a resina pode ser atacada é através da ação de solventes. Um fator importante na resistência a este tipo de agente degradante é o peso molecular da resina. As moléculas de pequeno peso tendem a ser dissolvidas com maior facilidade. Portanto, quanto maior o peso molecular da resina, melhor será o seu comportamento químico.

A despolimerização, que corresponde à quebra dos pontos polimerizados, tem uma maior probabilidade de ocorrência na medida em que a temperatura aumenta. Portanto, deve existir um limite máximo de temperatura de trabalho estabelecido pela resistência ao ataque químico segundo o ambiente ao qual estará submetido o material. Este limite de temperatura será independente do desempenho mecânico obtido nas altas temperaturas consideradas.

Outro tipo de deterioração que pode ocorrer nos compósitos reforçados com fibras de vidro e matriz polimérica é o ataque de interface, no qual ocorre a ruptura de união química entre as fibras de vidro e a resina. O processo é acentuado por serem as fibras de vidro fabricadas com filamentos de pequeno diâmetro, o que facilita, por ação capilar, a penetração do agente agressivo para o interior da estrutura. Segundo [25], esse ataque interfacial constitui umas das formas principais de deterioração das propriedades mecânicas em ambientes agressivos.

Logo, um ambiente será caracterizado não apenas pela natureza do agente agressivo, mas também por sua concentração e temperatura. Isto significa que um agente agressivo em baixas concentrações pode ser armazenado em temperaturas mais elevadas que o mesmo agente químico em altas concentrações e vice-versa [25].

A reação de cura ou de reticulação de resinas termofixas é um processo complexo, definido como uma mudança irreversível nas propriedades químicas e físicas de uma determinada formulação resina/iniciador/promotor, causada por uma reação química [26,27]. A seleção das condições de cura é fundamental, uma vez que afetam o comportamento mecânico da resina reticulada [28,29].

Além das condições de cura, a presença de cargas ou reforços também pode influenciar o comportamento de cura dessas resinas, sugerindo que as propriedades interfaciais são afetadas por interações carga- resina [28].

Na Tabela 2 é resumida uma comparação entre os plásticos reforçados por fibras com matriz de resina isoftálica, aço carbono e aço inoxidável quanto ao desempenho em ambientes corrosivos [22].

Tabela 2 – Comparação de propriedades de resistência química de resinas isoftálicas, aço carbono, e aço inoxidável.

	Resina isoftálica	Aço carbono	Aço inoxidável
Resistência a ácidos	B	C	B
Resistência a álcalis	B	B	B
Resistência a peróxidos	C	C	C
Resistência a hipocloritos	C	C	C
Resistência a solventes	B	A	A
Retardante de chama	C	A	A
Resistência estrutural	A	A	A
Isolamento térmico	A	C	C

A= Alto, B= Moderado, C= Baixo

Algumas das propriedades mecânicas e térmicas, que caracterizam a resina polimerizada não reforçada são apresentadas pela bibliografia consultada [31] e aparecem referenciadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades da resina polimerizada não reforçada.

Resina poliéster polimerizada	
Resistência à tração (MPa)	55
Alongamento (%)	2.1
Resistência à flexão (MPa)	100
Módulo de flexão (GPa)	4.0
Temperatura de distorção térmica ($^{\circ}$ C)	90
Massa (g/cm^3)	1.20

2.4.2.Fibras de vidro

O vidro é o reforço típico na pultrusão, disponível em roving, manta contínua e rovings trançados (orientações 0° , 90° , 45°).

O roving é um conjunto de fibras de vidro composto por vários filamentos individuais muito pequenos que devem ser individualmente bem molhados para otimizar as características de resistência. Compósitos contendo altos níveis de reforço processarão mais lentamente devido ao crescimento na força de tração.

São cinco os tipos de vidro existentes no mercado, sendo que cada um comporta-se de forma diferenciada quando sujeito a ambientes corrosivos específicos. O vidro comum, chamado vidro A, os vidros C, E, ECR, AR e S. Todos eles podem virar fibra de vidro variando a forma e as aplicações [32].

Algumas das propriedades e aplicações dos diferentes tipos de vidro são apresentadas pelas referências bibliográficas consultadas [2,32]:

- Vidro tipo C: É chamado vidro químico, usado em véus anticorrosivos, de superfície e para outras aplicações, sendo o mais recomendado como barreira química ou “liners”. Também é utilizado como reforço nos perfis pultrudados pela geometria dos véus anticorrosivos, que permite dar apoio estrutural ao “liner”. No Brasil este material é importado.
- Vidro E: É produzido no Brasil e constitui o vidro padrão no mercado de plásticos reforçados em função de sua alta resistência e de seu uso tradicional.
- Vidro ECR: É uma variante do vidro E cuja maior característica consiste em oferecer melhor resistência anticorrosiva, especialmente em ambientes ácidos. Fabricado no Brasil, oferece uma série de vantagens em relação ao E tanto na sua produção (permite níveis mais baixos de poluição, emitindo menos resíduos agressivos ao meio ambiente), quanto na abrangência de uso. O maior diferencial entre os dois tipos de vidro está no fato de o vidro ECR não conter boro nem flúor, produtos que prejudicam o desempenho químico da fibra.
- Vidro AR: Oferece alta resistência anticorrosiva em ambientes alcalinos. É especialmente indicado para alguns tipos de ácidos (ácido clorídrico, em baixas concentrações e temperaturas próximas a do ambiente) e soluções alcalinas como hidróxido de sódio. É produzido no Brasil.
- Vidro S: O vidro de maior resistência de todos, usado como fibra, especialmente em artefatos sujeitos a altos esforços mecânicos.

O vidro tipo E é a variedade mais comum em aplicações de materiais compósitos de plásticos reforçados, enquanto a manta pode ser vidro tipo “A” ou “E” [19].

As propriedades mecânicas de maior importância nas fibras empregadas como reforço são: elevada resistência, alto módulo de elasticidade e baixa densidade [16].

A resistência da fibra é extremamente dependente da perfeição da sua superfície. Qualquer leve contato mecânico com outro sólido causa importantes perdas de resistência. Ataque químico com ácido clorídrico causa também uma redução considerável na resistência da fibra. Quando a fibra trabalha sob carregamento, as propriedades mecânicas são afetadas pela temperatura, a atmosfera do meio ambiente e a velocidade de aplicação da carga [16].

Algumas das propriedades mecânicas e de composição aproximada das fibras de vidro tipo E são apresentadas nas Tabela 4 e 5 [16,32,33]. Valores similares da composição em fibras de vidro tipo E são fornecidos por Derek Hull [2].

Tabela 4 – Composição aproximada de fibras de vidro tipo E.

Tipo de vidro	Composição (componentes principais)				
	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	B ₂ O ₃ (%)
E	55	15	19	3.0	7.0

Tabela 5 – Propriedades mecânicas de fibras de vidro tipo E.

Tipo de fibra	Diâmetro (μm)	Massa específica (kg/m^3)	Coef. Poisson	Resist. Tração (MPa)	Módulo Young (GPa)	Alongam. Ruptura (%)	Coef. Expansão térmica ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)
E	9-15	2550	0.22 a 0.25	2100 a 3500	77	2 a 3.5	5.4

O vidro Tipo E é o mais comumente utilizado porque permite um fácil processamento, puxamento e estiramento a frio, apresenta boa resistência mecânica, rigidez, propriedades de isolamento elétrico e resistência ao intemperismo [2].

Lubrificante de fibras (Fibre sizes) e agentes de ligação são substâncias aplicadas à superfície das fibras. Primeiro, para prevenir danos excessivos nas fibras e a perda de resistência durante a fabricação. Segundo para fornecer uma aderência ótima entre a fibra e matriz polimérica. O segundo requerimento é particularmente importante em compósitos operados na presença de água.

O lubrificante é aplicado por spray como uma fina camada sobre a superfície das fibras, com água contendo polímero emulsificado. O uso do lubrificante depende das aplicações futuras das fibras e o objetivo de seu emprego é associado a: [2]

- Evitar danos à superfície das fibras.
- Preparar as fibras para um fácil processamento.
- Lubrificar as fibras para que possam resistir às forças abrasivas durante o processamento, tensões no dispositivo de tração contínuo (puxadores) e nas placas ou guias de introdução.
- Conferir propriedades antiestáticas às fibras.
- Fornecer a ligação química entre a superfície das fibras e a matriz, incrementando a resistência da interface.

Um fator importante de ter em consideração para garantir a durabilidade do compósito é , quando exposto à umidade do meio ambiente, o material polimérico do compósito absorve água. Parte desta água forma ligações moleculares, mas a maior parte aparece como água livre. Ela pode aparecer como gotículas nos vazios ou trincas, formando soluções aquosas de impurezas. Essas são uma das causas da perda de aderência na interface fibra-matriz [16].

Portanto, a teoria do agente que permita a ligação química fibra-matriz é muito importante. Neste caso são utilizados elementos bifuncionais capazes de interatuar com a matriz polimérica e com alguns sítios na superfície das fibras. Um outro argumento considera modificações experimentadas nas propriedades da matriz nas regiões próximas às fibras pela presença destes agentes de ligações. Essas substâncias são efetivas na prevenção da deterioração das propriedades do compósito pela degradação da adesão interfacial entre as fibras e matriz após tratamentos prolongados em água e altas temperaturas [16].

A superfície final terá a função de evitar a ação inicial da água sobre a superfície das fibras e reagir com a resina termofixa da matriz durante a cura.

2.4.3. Aditivos

Os aditivos são elementos incorporados, em aplicações práticas, na matriz polimérica. O objetivo é modificar propriedades ou facilitar o processamento do polímero.

Estudos dos efeitos dos aditivos na resina e sua influência nas propriedades mecânicas dos perfis pultrudados, consideram de vital importância o papel desses elementos [34].

Os aditivos, também chamados de enchimentos ou cargas, aumentam o volume do compósito resinado e reduzem a porosidade na superfície do compósito pultrudado. Eles devem ser cuidadosamente selecionados devido à necessidade de molhabilidade nas fibras.

Quando no pultrudado só se emprega o roving como reforço da peça, pequenas quantidades de cargas são utilizadas. Ao utilizar manta/roving o compósito requer quantidades maiores de aditivos. O tamanho de partícula do enchimento é uma importante característica de projeto, já que partículas menores absorverão mais resina na superfície e tendem a aumentar a viscosidade da mistura de resina [19].

Os catalisadores são considerados aditivos importantes durante a reação de cura da matriz polimérica. Vários catalisadores podem ser utilizados na pultrusão e a escolha é determinada pela espessura da peça e pelo sistema de aquecimento disponível para o processo de pultrusão.

Reações exotérmicas que podem acontecer no processo de pultrusão de termofixos podem gerar níveis mais altos de calor dentro do próprio material que os níveis devido ao aquecimento da matriz. Sistemas muito quentes podem causar trincas no centro de peças espessas. Muitos fabricantes usam um sistema de múltiplos catalisadores segundo as características da peça conformada e do tipo de matriz empregada.

No artigo *Fundamentos da Pultrusão* [19] se faz referência ao fato dos pultrudadores comumente chamarem os iniciadores peróxidos de catalisadores, embora estes aditivos não sejam catalisadores no verdadeiro sentido da palavra, já que eles são consumidos na reação juntamente com o termofixo.

Os catalisadores são classificados como de alta, média ou baixa temperatura por sua meia vida. Catalisadores de meia vida menor que 10 horas iniciam a temperaturas mais baixas. Perfis de maior espessura tendem a requerer mais altos níveis de catalisador de baixa temperatura e relativamente baixos níveis de catalisadores de alta temperatura, e o inverso ocorre para perfis mais finos [19].

Outros tipos de aditivos podem ser empregados como, por exemplo, corantes e pigmentos, substâncias retardantes de chama, absorvedores de radiação ultravioleta, estabilizantes, plastificantes, lubrificantes, e as chamadas cargas inativas [17,19,34].

Os absorventes de radiação ultravioleta ou inibidor ultravioleta (UV) são incluídos freqüentemente nas peças pultrudadas para melhorar a resistência à descoloração. A energia da radiação pode romper as ligações moleculares, provocar descoloração e tornar quebradiça a base polimérica da peça [17].

As duas formas de danos provocados pelo clima na pultrusão, segundo a bibliografia referenciada [19] são: a descoloração e exposição de fibras. O inibidor UV ajudará a mitigar a descoloração enquanto um véu de superfície sintético ajudará a prevenir a exposição da fibra de vidro. A exposição da fibra de vidro dá um aspecto espinhoso à superfície da peça.

Os estabilizantes são empregados para evitar ou reduzir a deterioração física ou química durante o processamento e utilização.

Os retardantes de chama constituem aditivos indispensáveis para diversas aplicações práticas pelo fato da matriz polimérica apresentar propriedades ruins de resistência ao fogo. Seu emprego tem como objetivo:

- Aumentar a resistência à combustão.
- Aumentar a resistência à propagação
- Evitar a emissão de gases tóxicos
- Levar à extinção do fogo

As cargas inativas são usadas para ocupar volume e, portanto reduzir custo por economia de matéria prima. Valores de até 30% em peso de carga inativa são comumente usados. O carbonato de Cálcio é utilizado quando o custo é considerado importante. A argila (caulim) é outro tipo de carga muito empregada, preferencialmente em aplicações envolvendo a corrosão [17, 34].

Com o objetivo de obter um produto final com qualidade, todas essas substâncias devem ser compatíveis com a resina, os catalisadores e os aceleradores usados.

2.5.Desempenho dos compósitos pultrudados

A união físico-química dos materiais antes referenciados, submetidos ao processo da pultrusão, resultará em um compósito com propriedades que oferecem grandes vantagens sobre os materiais convencionais como a madeira, o aço e o alumínio.

Os perfis pultrudados são tradicionalmente usados em setores que requerem resistência mecânica, dielétrica, à corrosão, à abrasão, dentre outras, podendo atender diversas necessidades do mercado como, por exemplo, na indústria química e petroquímica, o ramo da construção civil e telecomunicações, transporte, estações de tratamento de água, nas áreas elétricas e mercados de bens de consumo.

Algumas das referências [35,36] apresentam valores do desempenho mecânico e físico de perfis pultrudados de matriz polimérica e reforço de fibra de vidro. Alguns desses valores podem ser comparados com o desempenho do aço e do concreto armado.

Como referência, selecionou-se um material da bibliografia [35] um compósito de matriz polimérica poliéster termofixa, com 55% de fibra de vidro por peso, cujas propriedades são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Propriedades mecânicas e físicas em perfis pultrudados.

Propriedades Mecânicas	Orientação	Unid.	Perfil Pultrud.	Aço	Concreto
Resistência Máxima a Tração	Longitudinal Transversal	MPa	210 49	275 (escoam) 430 (ruptura)	2 a 5
Módulo de Elasticidade na Tração	Longitudinal Transversal	GPa	17.5 5.6	205	–
Resistência Máxima à Compressão	Longitudinal Transversal	MPa	210 105	275 (escoam) 430 (ruptura)	25 a 60
Módulo de Elasticidade na Compressão.	Longitudinal Transversal	GPa	17.5 7.0	205	25 a 36
Resistência Máxima à Flexão	Longitudinal Transversal	MPa	210 70		
Módulo de Elasticidade na Flexão	Longitudinal Transversal	GPa	11.2 5.6		
Resistência ao impacto Izod	Longitudinal Transversal	Nm/cm	14 2.0		
Deformação	Direção fibras	%	2	20	0.01
Propriedades Físicas	Orientação	Unid.	Perfil Pultrud.	Aço	Concreto
Dureza Barcol			50		
Absorção de água em 24 horas		% máx.	0.6		
Densidade		g/cm ³	1.7-1.88	7.85	2.4
Coefficiente de expansão térmica		10 ⁻⁶ mm/ /mm/ ⁰ C	8		
Condutividade térmica		W-m/ /m ² / ⁰ C	83.1		

A comparação entre os materiais é facilmente visualizada através dos gráficos da Figura 10. Na figura são apresentadas algumas das mais importantes propriedades mecânicas versus a densidade de cada material comparado.

Uma das propriedades comparadas mais relevantes é a densidade. Este parâmetro faz dos perfis pultrudados elementos muito competitivos na área da engenharia civil. A elevada relação resistência/densidade que estes elementos são capazes de fornecer tem sido a causa de sua abertura às mais diversas aplicações.

Para a Revista do Plástico Reforçado [32], por causa de sua leveza e praticidade, além das naturais vantagens de ordem anticorrosiva, os perfis pultrudados são geralmente considerados uma ótima opção para ambientes industriais. As dificuldades surgem na hora de serem especificados em substituição aos tradicionais perfis de aço, aço carbono e aço inoxidável.

Para essa revista [32], varias causas podem ser argumentadas para explicar essas dificuldades: as indústrias foram construídas com materiais antigos e não há

o hábito de usar novos materiais para aplicações antigas; a construção de novas áreas é feita com métodos similares aos antigos, utilizando os materiais tradicionais. A principal dificuldade em fazer os pultrudados entrarem nas indústrias é a falta de costume.

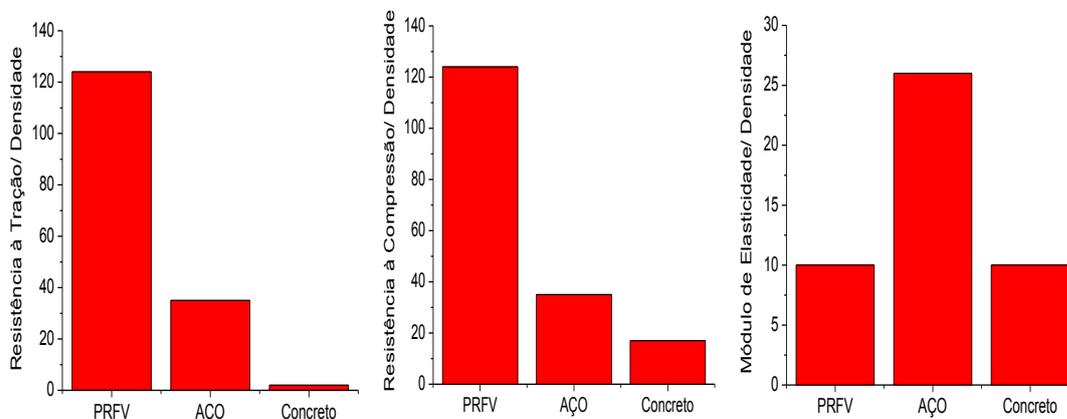


Figura 10 – Gráficos comparativos de propriedades mecânicas específicas dos PRFV com as do aço e o concreto.

Algumas das vantagens que podem ser obtidas com este tipo de compósitos pultrudados são [19]:

- Elevada resistência e baixo peso: apresentam resistência similar à do aço, mas com peso 80% menor.
- Estabilidade dimensional: Resultado do baixo coeficiente de expansão térmica linear.
- Resistência à corrosão: Possuem alta resistência a ambientes corrosivos, à maioria dos agentes químicos agressivos e à salinidade de atmosfera marítima.
- Isolante elétrico/ térmico: Não condutor o que proporciona excelente isolamento elétrico e baixa condutividade térmica.
- Não metálico: Ideal para ambientes sensíveis à ação magnética.
- Elevada resistência química e a impactos
- Excelente acabamento superficial.
- Fácil instalação e usinagem.
- Boa absorção de vibrações.
- Não-higroscópico.

Embora seja possível obter uma peça com propriedades tão elevadas e a otimização do processo de pultrusão dependa fundamentalmente do compósito e de seus constituintes, do modo de processamento e da máquina de pultrusão,

existem considerações gerais que são referenciadas por algumas bibliografias revisadas [17,5] que podem afetar a qualidade da peça final conformada.

É considerado um problema potencial do processo de pultrusão o uso excessivo de matriz, que pode provocar uma crescente quantidade de escamas no perfil pultrudado (o problema freqüentemente aparece próximo aos cantos). Outro problema a levar em consideração é a possibilidade de existir contaminação na resina recebida, na manta ou nos reforços, (o problema aparece como manchas de cor preta ou marrom).

De igual maneira, o desalinhamento da máquina de pultrusão causa desvio e tensão desigual nos reforços. Uma pré-forma imprópriamente alinhada também pode causar desvios na manta, produzindo escamas.

O efeito da temperatura constitui um fator de importante incidência na preservação das propriedades mecânicas dos perfis pultrudados com matriz polimérica. A bibliografia revisada apresenta valores em porcentagem da redução de propriedades mecânicas desses elementos por efeito da temperatura. Tal é o caso dos perfis pultrudados *WPP*, compósitos feitos com matriz de resina éster vinílica [19] (Tabela 7).

Tabela 7 – Redução das propriedades mecânicas em perfis pultrudados por efeito da temperatura.

	Temperatura (°C)	Resina Isoftálica
Resistência Máxima	38	85%
	50	70%
	65	50%
	80	Não recomendado
	95	Não recomendado
Módulo de Elasticidade	38	100%
	50	90%
	65	85%
	80	Não recomendado
	95	Não recomendado