

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Considerações Gerais

Materiais Compósitos podem ser definidos como materiais estruturais resultantes da união de dois ou mais materiais, insolúveis, fisicamente distintos a um nível macroscópico (GUIMARÃES, 2006), com uma interface bem definida (ao nível microscópico) entre esses constituintes (STABB, 1999). De acordo com a norma ASTM D 3878 (2007), os compósitos combinam as características de seus componentes de maneira adequada, de forma a obter propriedades superiores, não obtidas por seus componentes tomados separadamente. Cada componente, ou fase, é responsável por desempenhar uma função específica nas propriedades do material resultante. Os compósitos mais simples são formados por duas fases, uma fase contínua chamada matriz e uma fase dispersa nesta primeira fase, denominada reforço.

Os materiais mais comumente utilizados em estruturas podem ser categorizados em quatro grupos distintos: metais, polímeros, compósitos e cerâmicos. Estes quatro materiais vêm sendo utilizados desde o início da antiguidade, com importância relativa de emprego variando ao longo do tempo. A Figura 1 (STAAB, 1999 - original de “*Technology in the 1990s: Advanced Materials and Predictive Design*”- ASHBY, M.F. 1987) apresenta a variação cronológica do uso desses materiais, desde 10000 a.C., com previsão até o ano de 2020.

Apesar de não se ter registro a respeito de quando exatamente a humanidade começou a utilizar compósitos (STAAB, 1999), o uso desses materiais é datado da Antiguidade, e existem indicações de que os Egípcios faziam uso de tijolo de barro reforçado por palha vegetal picotada e fibras naturais como o papiro para fazer barcos, velas e cordas desde o ano 4000 a.C. (VENTURA, 2009). De forma similar, as civilizações Incas e Maias empregavam fibras vegetais para reforçar tijolos e cerâmica e esquimós utilizavam musgos fortalecendo o gelo na confecção de iglus (STAAB, 1999).

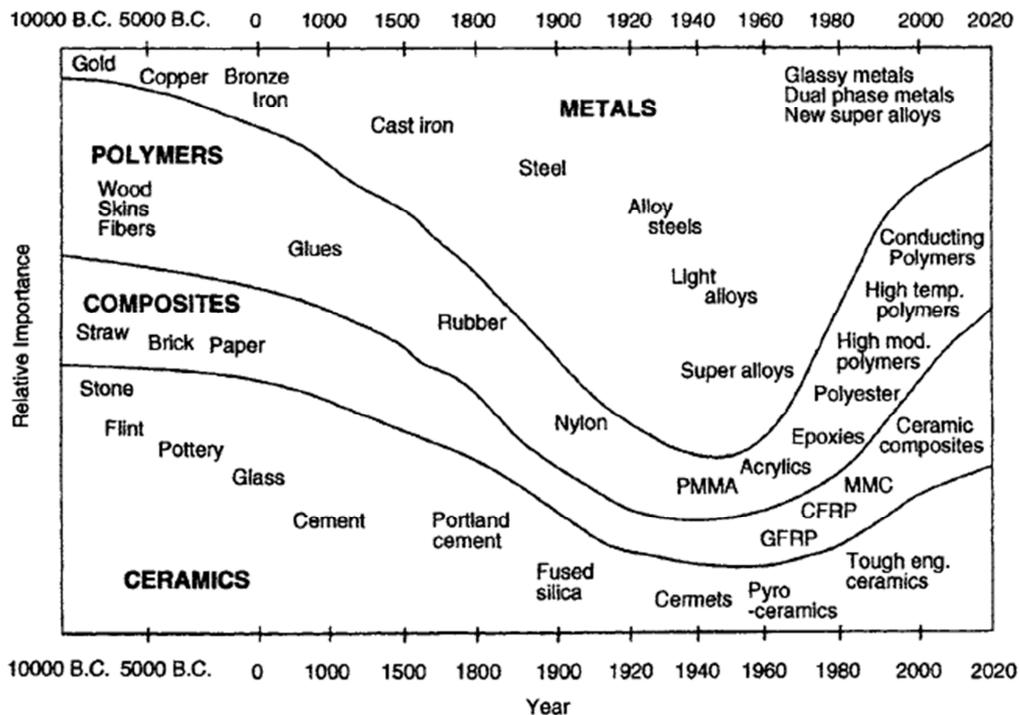


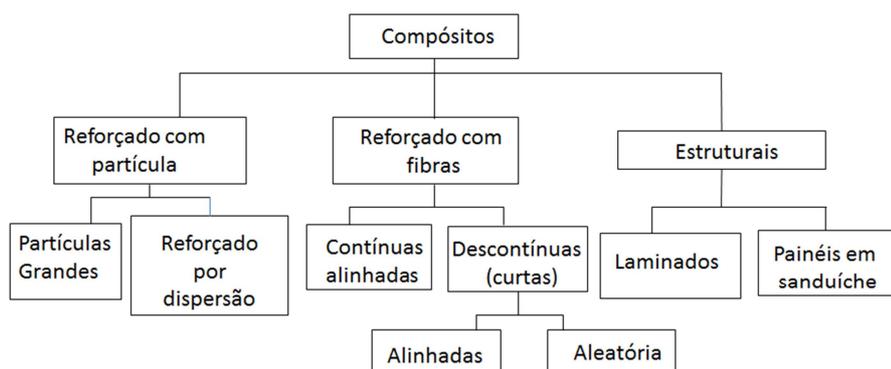
Figura 1- Importância relativa dos materiais ao longo da história (Fonte: STAAB, 1999).

Conforme apresentado por STAAB (1999) e de acordo com as informações da Figura 1, a importância dos materiais compósitos tem experimentado um crescimento expressivo desde a década de 60, com expectativa de aumento nos próximos anos. Esse crescimento da importância relativa dos materiais compósitos na década de 60 pode ser explicado, dentre outros fatores, pela necessidade de materiais de alto desempenho para o desenvolvimento da área aeroespacial e armamentista devido à Guerra Fria.

A partir de 1960 até os dias de hoje, materiais compósitos são muito utilizados por indústrias desde a aeroespacial, aeronáutica, petrolífera e química, até a de esportes, na fabricação de carros de corrida, pranchas de *surf*, raquetes de tênis e tacos de *golf*. Entretanto, apesar do uso em escala crescente, o conhecimento relativo à tecnologia dos compósitos, comparando-se com materiais como o aço carbono, ainda precisa ser desenvolvido. A busca por novos materiais de engenharia, assim como novas combinações de fibras e resinas, ainda promove pesquisas sobre caracterização das propriedades fundamentais dos materiais compósitos, em particular, devido aos processos de envelhecimento e à ortotropia desses materiais.

Conforme conceituado anteriormente, materiais compósitos são aqueles formados por duas fases distintas: reforço e matriz. O reforço, como o próprio

nome indica, constitui a parte resistente do material, disperso na matriz. É, normalmente, a fase de maior módulo de elasticidade e responsável pelas propriedades mecânicas. Os compósitos podem ser classificados quanto ao tipo de reforço, como mostra a Figura 2. O reforço pode ser formado por partículas, fibras curtas ou fibras longas, distribuídas de modo aleatório ou orientadas na matriz. Fibras longas são caracterizadas por possuírem alta razão de aspecto, ou seja, comprimento muito maior que o diâmetro.



**Figura 2 - Classificação de materiais compósitos quanto ao tipo de reforço (FONTE: adaptado de CALLISTER, 2007).**

Dentre os tipos de reforço, o de fibras longas alinhadas tem destaque nos materiais compósitos para aplicações estruturais, pois tendem a apresentar melhor comportamento mecânico. Um componente na forma de uma fibra com pequeno diâmetro apresenta resistência superior que o mesmo material com um diâmetro ou espessura maior. Isto pode ser explicado considerando que quanto mais fino for o componente, menor é a probabilidade de ocorrerem defeitos em sua estrutura. Ademais, reforços na forma de fibras, em função da maior razão de aspecto, propiciam maior área de contato com a matriz e, conseqüentemente, uma maior interação entre essas duas fases (STAAB, 1999).

As fibras podem ser classificadas como sintéticas (vidro, carbono, aramida) ou naturais (juta, sisal, bagaço de cana de açúcar). A fibra de vidro é o principal agente de reforço utilizado em materiais compósitos. Como exposto por CALLISTER (2007), materiais compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de vidro são os compósitos produzidos em maior quantidade. Isto porque, dentre outras razões, o vidro é um material bastante disponível e apresenta a vantagem de poder ser estirado facilmente a partir do estado fundido, gerando fibras de alta resistência. Além disso, o vidro apresenta uma elevada inércia

química e, em associação a diversos polímeros, forma compósitos de elevada resistência à corrosão (CALLISTER, 2007).

As matrizes são os constituintes contínuos, responsáveis pelas propriedades químicas. Atuam como aglomerantes, sustentando as fibras nas posições requeridas e transmitindo as forças de cisalhamento entre as camadas de fibra. Além disso, protegem as fibras em relação à abrasão mecânica e reações químicas com o ambiente (COSTA, 2010). As matrizes podem ser metálicas, poliméricas ou cerâmicas. Polímeros são largamente empregados como matrizes em materiais compósitos, em função de suas propriedades à temperatura ambiente e pela simplicidade do processo de fabricação e baixo custo (CALLISTER, 2007).

Polímeros são compostos químicos de alta massa molecular, resultantes de reações químicas de polimerização. O termo polímero, do grego, significa muitos meros, ou seja, materiais poliméricos são macromoléculas compostas pela união de entidades estruturais mais simples, os monômeros. (GERDEEN e RORRER, 2012).

As matrizes poliméricas podem ser de dois tipos: termoplásticas ou termorrígidas. As termoplásticas possuem fracas ligações secundárias entre as cadeias, que podem, ao serem aquecidas, romper, permitindo a movimentação das cadeias umas em relação às outras (OLIVEIRA, 2004). Consequentemente podem “fundir” por aquecimento e endurecer quando resfriadas. Alguns termoplásticos podem dissolver-se em certos solventes, sendo também recicláveis.

As matrizes termorrígidas apresentam ligações cruzadas em forma de rede tridimensional (BITTENCOURT e ZANGIACOMI, 2006), formando um produto rígido, mais estável à variação de temperatura e infusível. A quebra das ligações cruzadas entre as cadeias ocorre apenas com elevadas quantidades de energia que, normalmente, ocasionam também na ruptura de ligações da cadeia polimérica, tendo como consequência a degradação do polímero (OLIVERIA, 2004).

Resinas termorrígidas (ou termofixas) são as mais convenientes para a função de matriz em compósitos estruturais (BITTENCOURT e ZANGIACOMI, 2006), pois, durante o processo de fabricação do compósito, anteriormente à cura, são líquidas, atravessando posteriormente um estágio gel e, por fim, assumem o estado sólido, com ligações cruzadas.

As propriedades físicas e mecânicas dos materiais compósitos dependem das propriedades, da concentração e da geometria de seus constituintes. O tipo de reforço e de matriz, o arranjo geométrico e a fração volumétrica de cada elemento irão ditar as propriedades finais e devem ser considerados no projeto do material. Assim, por exemplo, o módulo de elasticidade ou módulo de Young do material irá depender da fração volumétrica de fibras, pois, normalmente, as propriedades mecânicas da fibra apresentam maiores valores que as da matriz. Desta forma, quanto maior a fração de fibras, maior será o módulo elástico do compósito.

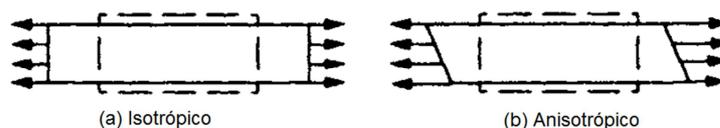
O desempenho mecânico do compósito é também fortemente influenciado pela qualidade da camada limite entre a matriz e o reforço, chamada de interface. É necessária a interação entre esses constituintes, cujos materiais são de naturezas químicas distintas, sendo fundamental uma boa área de contato entre estes (MANO,1991).A interface entre os dois componentes é responsável pela transferência de carga entre a matriz e o reforço, por isso deve-se procurar maximizar a interação e aderência entre estas duas fases.

O comportamento mecânico de materiais compósitos de matriz polimérica, em especial os reforçados por fibras longas, se diferencia do comportamento de materiais convencionais, como o aço carbono, em diversos aspectos. Matrizes poliméricas exibem comportamento viscoso como os líquidos, em adição a um comportamento elástico, como os sólidos *Hookeanos*. Esta característica é denominada viscoelasticidade, e as propriedades mecânicas apresentam dependência com as condições ambientais, bem como com o tempo de aplicação dos esforços.

Em relação ao tipo de reforço, os materiais compósitos também podem apresentar comportamento mecânico distinto. Compósitos reforçados por partículas uniformemente distribuídas na matriz (ou fibras curtas distribuídas aleatoriamente) comportam-se como um material isotrópico, tal qual um material homogêneo, caracterizado por apenas um único valor de módulo de elasticidade, igual para todas as direções e sem acoplamento entre tensão normal e deformação cisalhante (e vice-versa). Neste caso, a aplicação de uma tensão normal nesses materiais gera somente deformações normais e uma tensão cisalhante provoca apenas deformações cisalhantes (STAAB, 1999).

A aplicação de reforço por meio de fibras contínuas alinhadas confere anisotropia às propriedades dos compósitos. Grande parte dos compósitos

apresenta um comportamento anisotrópico ou ortotrópico, quando existem planos de simetria mutuamente ortogonais. As propriedades mecânicas de um material anisotrópico são diferentes em todas as direções. O material é mais resistente quando a carga é aplicada no sentido longitudinal às fibras e menos resistente quando é aplicada transversalmente a esta direção. Para estes materiais existe um acoplamento entre os modos de tensão normal e deformação cisalhante; isto quer dizer que a aplicação de uma tensão normal produz também deformações cisalhantes, em adição às deformações normais e uma tensão cisalhante irá gerar também deformações normais, em adição às deformações cisalhantes. Esta característica é representada na Figura 3, onde o tracejado representa as dimensões originais e as linhas contínuas representam o objeto após aplicação de carga para um material isotrópico (a) e um material anisotrópico (b) (STAAB, 1999).



**Figura 3 - Representação esquemática do comportamento de um material isotrópico (a) e de um material anisotrópico (b). (Fonte: STABB, 1999).**

## 2.2

### Aplicações de materiais compósitos em Unidades Estacionárias de Produção

Materiais compósitos estão sendo cada vez mais utilizados em diversas aplicações, como por exemplo, pela indústria aeroespacial, aeronáutica, de saneamento e de petróleo. A utilização destes materiais apresenta diversas vantagens quando comparados a materiais de construção tradicionais como o aço carbono. Dentre estas vantagens, podemos destacar elevada relação entre a resistência e o peso (menor densidade) do compósito, alta resistência à corrosão e compatibilidade com diversos fluidos (ALVES, 2006). A Figura 4 mostra alguns exemplos de emprego de material compósito pultrudado em instalações marítimas de produção, enquanto a Figura 5 mostra a aplicação específica de compósito em uma grade de piso em resina fenólica. A utilização de painéis de grades de piso é

considerada uma das maiores aplicações de materiais compósitos em instalações *offshore*, ficando atrás apenas de tubulações para serviços aquosos.

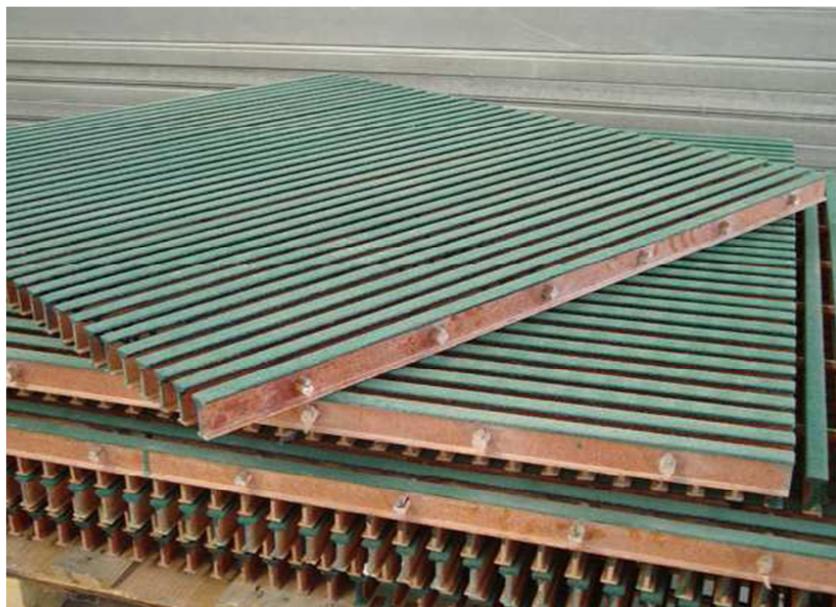
A utilização de materiais compósitos de matriz polimérica ou plásticos reforçados por fibras de vidro (PRFV) em plataformas de produção de petróleo é impulsionada pela necessidade de maior vida útil dos componentes nos ambientes corrosivos, contribuindo para uma menor demanda de manutenção e maior continuidade operacional. Estes materiais apresentam diversas vantagens quando comparados a materiais de construção mais tradicionais como o aço carbono. Pode-se destacar além da alta resistência à corrosão, a compatibilidade com diversos fluidos, a possibilidade do material poder ser projetado para uma situação desejada, com a orientação das fibras em um arranjo favorável à condição de carregamento e a elevada relação entre a resistência e o peso (menor densidade), o que contribui para o controle de peso das embarcações, item cada vez mais necessário aos projetos recentes.



**Figura 4 – Exemplos de utilização de material compósito em instalações marítimas de produção de petróleo (Fonte: acervo pessoal).**

A despeito das vantagens mencionadas, existem algumas restrições quanto ao uso de materiais compósitos. Em comparação a materiais mais tradicionais, os compósitos apresentam custos de matéria prima e de fabricação elevados (STAAB, 1999) e comportamento mecânico bastante complexo, devido à heterogeneidade e anisotropia destes materiais. Ademais, é importante conhecer o comportamento destes materiais quando expostos ao fogo e a temperaturas

elevadas, já que podem apresentar perda de desempenho mecânico e gerar fumaça e gases tóxicos.



**Figura 5 - Grades de piso montada com perfis pultrudados confeccionada com resina fenólica (cortesia STRATUS).**

Grande parte dos incêndios em navios e Unidades Estacionárias de Produção (UEPs) tem como fonte principal o uso de combustíveis, tendo como efeito uma fumaça muito densa, que pode reduzir a visibilidade e causar desorientação das pessoas a bordo da embarcação. Além disso, podem originar gases tóxicos como monóxido de carbono, colocando em risco a vida dos presentes.

Em função dos riscos relacionados, a aplicação de materiais alternativos ao aço carbono em navios e Unidades Estacionárias de Produção está sujeita à aceitação das Sociedades Classificadoras, que pregam os princípios de órgãos regulamentadores, como, por exemplo, os da USCG (*United States Coast Guard*), da IMO (*International Maritime Organization*), da SOLAS (*Safety of Life at Sea*), além de suas próprias regras. Um dos requisitos impostos à utilização de grades de piso em PRFV é a apresentação de um certificado de tipo (*type approval certificate*, em inglês) pelo fornecedor. Este documento inclui resultados de diversos ensaios aos quais as grades devem ser submetidas para comprovação de que podem ser instaladas em unidades flutuantes. Um desses requisitos é que as grades sejam submetidas a ensaios de resistência ao fogo, no intuito de comprovar retenção de alguma propriedade mecânica. Estes ensaios são condições para

certificação de grades de piso em material compósito e são regularizados pelas normas ISO 834 (ISO, 2012) ou ASTM E119 (ASTM, 2012).

No Brasil, a utilização de material compósito para grades de piso em plataformas de petróleo iniciou-se em meados da década de 90. Inicialmente, nos primeiros anos de aplicação, estas grades eram fornecidas em matriz poliéster, que atendia aos requisitos de desempenho da época e apresentavam um custo mais favorável. Ultimamente, para instalações em convés aberto onde grupos de pessoas podem permanecer como um refúgio seguro temporário ou estações de embarque de botes salva-vidas, os critérios de segurança são mais restritivos e apenas grades fabricadas com resina fenólica atendem aos requisitos de retenção de propriedade mecânica das Sociedades Classificadoras (USCG, 1998).

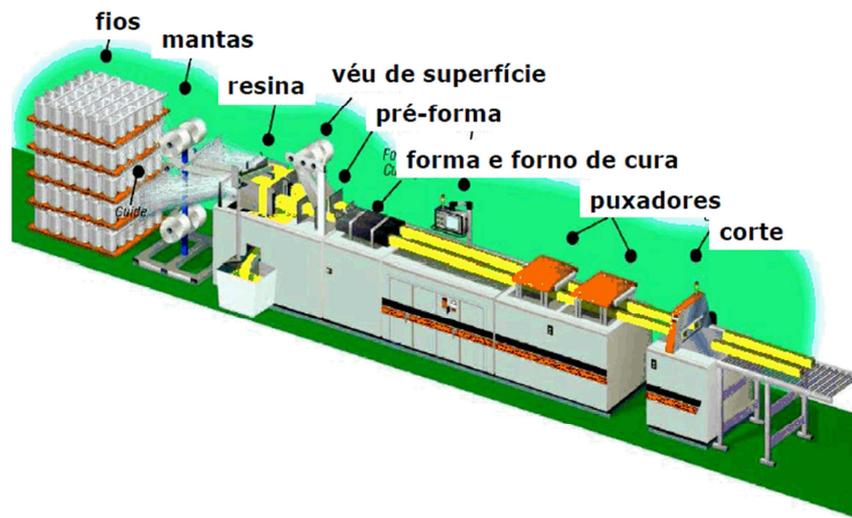
### **2.3 Processo de Pultrusão**

O processo de pultrusão é um processo utilizado para fabricação de perfis estruturais contínuos, com seções que não variam ao longo do comprimento. Foi inventado por Brandt Goldsworthy, nos Estados Unidos na década de 50 (DE CASTRO, 1996).

Grande parte das grades de piso confeccionadas em plástico reforçado com fibras de vidro, instaladas em plataformas *offshore* é fabricada pelo processo de pultrusão. O processo é um método contínuo que utiliza, além da fibra de vidro, resinas termofixas, cargas e aditivos específicos para as propriedades requeridas.

O início do processo de fabricação consiste no puxamento das fibras, organizadas em uma série de carretéis (*rovings*), através de um dispositivo de tracionamento contínuo, até um tanque onde a fibra é impregnada pela resina líquida (banho aberto de resina). Após a impregnação é realizada a pré-conformação, onde o excesso de resina é retirado. Sistemas de guias permitem posicionar as fibras, já impregnadas, de modo que entrem de maneira organizada na cavidade interna de um molde aquecido, constituído por uma estrutura metálica de alta condutividade térmica, como aço carbono, como pode ser observado na Figura 6. Ao ser aquecida, a resina termorrígida reage iniciando o processo de cura ou polimerização, promovendo a solidificação do componente na forma final desejada. A peça é puxada pelos dispositivos de tração para fora do molde, os

quais puxam continuamente o compósito, já curado, até a estação final de corte, onde o perfil é cortado no comprimento requerido.



**Figura 6 - Esquema do processo de fabricação por pultrusão (FONTE: adaptado de página eletrônica STRONGWELL).**

Além do método de impregnação descrito acima, por banho aberto de resina, o reforço pode ser impregnado pela técnica de injeção de resina. O banho aberto é um método mais simples, onde as fibras são puxadas através do tanque, onde devem permanecer durante um tempo suficiente que assegure uma molhagem completa. Alguma agitação mecânica pode colaborar nesta etapa. O sistema de impregnação por injeção elimina a necessidade de um tanque de resina. Neste sistema a resina é injetada em uma cavidade do molde, onde os feixes de fios de fibra secos são alimentados diretamente. Deve-se garantir que a resina pressurizada se infiltre completamente no feixe de fibras para obter boa impregnação (DE CASTRO, 1996). Este último processo apresenta as vantagens de favorecer a impregnação da resina no reforço, devido à pressão aplicada e reduzir a emissão de produtos voláteis durante o processamento. Contudo, o método de banho aberto ainda é o mais utilizado.

## 2.4

### Compósitos de resina polimérica obtidos pelo processo de pultrusão

Materiais compósitos fabricados por pultrusão são na grande maioria das vezes constituídos por fios contínuos de fibra, mantas, tecidos e véu de superfície, como apresentado no esquema da Figura 7. Os fios de fibra contínuos unidirecionais serão responsáveis pela resistência longitudinal do perfil. Mantas e tecidos de fibras aleatoriamente distribuídas podem ser utilizados em conjunto para promover alguma resistência transversal. Um véu de superfície enriquecido com resina pode ser utilizado para promover melhor acabamento superficial e maior resistência em ambientes severos ou em exposição à radiação ultravioleta.

Em adição às resinas e ao reforço, no processo de pultrusão, cargas e aditivos podem ser incorporados ao produto como auxiliares, para melhorar a processabilidade, diminuir os custos de produção e obter as características requeridas. O carbonato de cálcio é um dos materiais mais utilizados como carga, pois além de possuir baixo custo, reduz a contração durante a produção melhorando a qualidade do produto final. Outros materiais, como trióxido de antimônio, hidróxido de alumínio ou alumina trihidratada são adicionados durante a produção para promover propriedades de retardo ao fogo (DE CASTRO, 1996). O negro de fumo é utilizado como aditivo de proteção contra radiação ultravioleta. Pigmentos podem ser inseridos para dar cor desejada ao perfil.

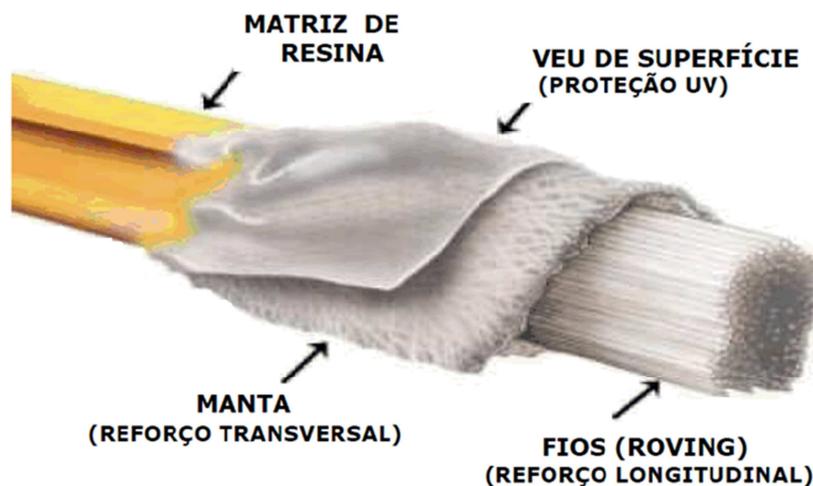


Figura 7 - Esquema de um perfil pultrudado (FONTE: adaptado de página eletrônica STRONGWELL).

Os materiais compósitos estudados neste trabalho foram fabricados pelo processo de pultrusão e são formados por dois ou três componentes, que definem a fase contínua e a fase dispersa dos materiais. O primeiro material apresenta a fase contínua formada por uma matriz de resina isoftálica. A fase contínua do segundo material é constituída por uma matriz de resina fenólica. A fase dispersa dos dois materiais inclui os elementos responsáveis pela resistência mecânica do material. No caso dos materiais analisados, o reforço é dado por fibra de vidro. Além das fibras, para o compósito de matriz isoftálica, a parte dispersa também é formada por aditivos que, conforme já foi explicado anteriormente, são elementos adicionados à matriz com o intuito de obter determinadas propriedades finais no material. No caso do material estudado, o objetivo deste elemento é promover característica de não propagação de chama.

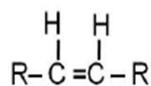
As resinas termofixas, como as de poliéster e fenólica, são fornecidas na forma líquida e após a cura tornam-se sólidas. Esta característica favorece o processo de fabricação por pultrusão.

#### **2.4.1**

##### **Resina Poliéster Isoftálica**

A resina poliéster é utilizada em larga escala em função do preço moderado, durabilidade razoável, boas propriedades mecânicas, baixa viscosidade e possibilidade de cura à temperatura ambiente. Dentre os diversos tipos de resinas de poliéster, a resina isoftálica apresenta maior preço, entretanto possui uma melhor combinação entre resistência mecânica e química.

As resinas poliéster isoftálicas são resinas insaturadas, ou seja, com presença de ligações duplas ao longo de sua cadeia molecular (Figura 8), resultantes da reação de polimerização por condensação de um diálcool (glicol) com um anidrido ou ácido dibásico (diácido), liberando uma molécula de água. Esta reação de formação dos poliésteres ocorre nas duas extremidades da cadeia molecular; com isso, podem-se obter moléculas de alto comprimento com um grande número de grupos éster (CHACÓN, 2008).



**Figura 8 - Poliéster insaturado.**

A reação de cura ou polimerização que tem como produto final uma resina poliéster reticulada tridimensional, sólida e infusível, utiliza monômeros insaturados para a copolimerização dos pontos de insaturação da cadeia linear do poliéster, formando uma interligação entre as mesmas. As moléculas dos monômeros, a partir de suas ligações duplas reagem com os pontos de insaturação da cadeia polimérica transformando-a numa rede tridimensional com ligações cruzadas. O monômero mais utilizado para as resinas poliésteres é o estireno, que apresenta alta reatividade e boa resistência térmica, além de baixo custo. Os monômeros agem também como solvente, dissolvendo a resina e ajustando sua viscosidade (MANO, 1991).

O poliéster insaturado é formado por quatro componentes básicos: ácido saturado, ácido insaturado, glicóis e monômero. As propriedades da resina formada irão variar conforme o tipo de ácido saturado e glicol utilizado. No caso das resinas poliésteres isoftálicas o ácido saturado é o ácido isoftálico e o glicol é o propileno glicol.

Os glicóis são compostos orgânicos formados por dois grupos hidroxilas e proporciona os meios para esterificação. O propileno glicol tem como características boa resistência mecânica, boa resistência à hidrólise e apresenta boa compatibilidade com o monômero estireno.

Os ácidos insaturados são utilizados para fornecer insaturações ao polímero, fundamentais para a formação de ligações cruzadas. Estes ácidos promovem pontos reativos na cadeia polimérica. Os ácidos mais utilizados são o ácido maleico e seu isômero, o ácido fumárico.

As resinas poliéster isoftálicas apresentam cadeias longas, de alto peso molecular e elevada temperatura de distorção, levando a uma boa resistência mecânica adicionada a uma boa resistência térmica. Assim como outros polímeros termofixos, as resinas isoftálicas não devem ser utilizadas acima da temperatura de transição vítrea (Tg), pois perdem suas propriedades físicas. Algumas propriedades das resinas poliéster não reforçadas são apresentadas na tabela 1.

**Tabela 1 - Propriedades da resina poliéster (FONTE: CHACÓN, 2008).**

Resina poliéster sem reforço	
Resistência à tração (MPa)	55
Alongamento (%)	2,1
Resistência à flexão (MPa)	100
Módulo de flexão (GPa)	4
Temperatura de distorção térmica (°C)	90

#### 2.4.2 Resinas Fenólicas

As resinas fenólicas foram o primeiro material polimérico sintético a ser produzido e comercializado. São produzidas comercialmente desde 1909, quando H. Baekeland escreveu diversas patentes e relatou na *American Chemical Society* os estudos sobre esta resina denominada *Baquelite* (BORGES, 2004). Sua principal característica é relativa à elevada estabilidade térmica, quando comparada a outros polímeros. Dentre os materiais poliméricos conhecidos na atualidade, as resinas fenólicas são as que apresentam as melhores características de resistência à chama, não sofrem ignição espontânea, não propagam chama e apresentam baixos níveis de toxicidade e liberação de fumaça. As propriedades de resistência a elevadas temperaturas das resinas fenólicas estão diretamente ligadas à sua estrutura reticulada e à presença dos anéis aromáticos. Com isso, estas resinas são utilizadas principalmente como matriz de compósitos onde a segurança contra o fogo é o principal objetivo. Um perfil típico de material compósito de matriz fenólica está mostrado na Figura 5.

As resinas fenólicas são polímeros termofixos produzidos pela polimerização por condensação do fenol com o formaldeído, ou por um de seus derivados, tendo água como principal subproduto desta reação. Os fenóis são compostos orgânicos caracterizados pela presença de uma hidroxila (OH) ligada a

um anel aromático. O tipo mais simples, o hidroxibenzeno ou fenol comum é mostrado na Figura 9.

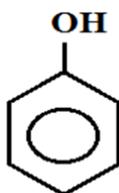


Figura 9 – Grupo funcional do fenol (FONTE: elaborado pela autora).

O produto da reação entre o fenol e o formaldeído ( $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ) irá depender do pH do meio reacional, do tipo de agente de cura utilizado (ácido ou básico), da temperatura e da razão molar entre estes dois componentes. Em função destas variáveis reacionais, diferentes pré-polímeros fenólicos podem ser obtidos, sendo as resinas fenólicas do tipo novolacas e as do tipo resóis os principais produtos resultantes (BORGES, 2004). A Figura 10 ilustra um esquema de produção destes dois tipos de resinas, em função do pH do meio reacional.

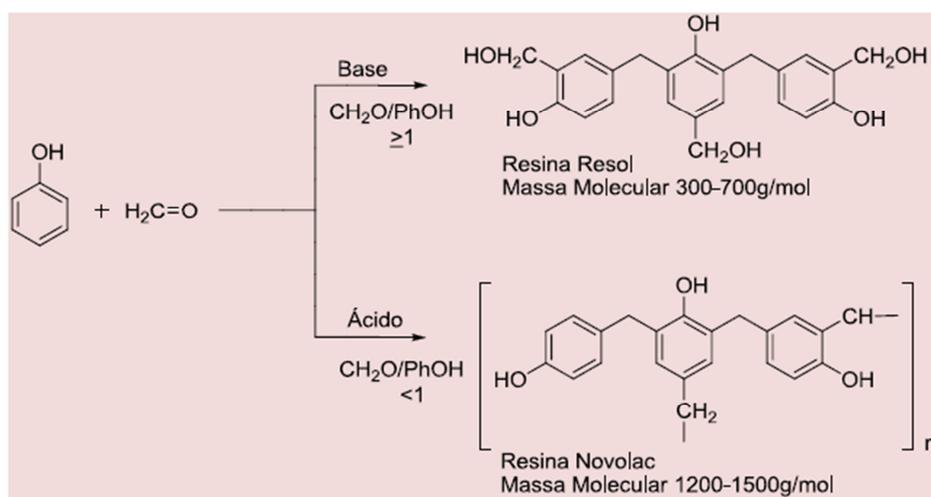


Figura 10 - Polimerização do Fenol e formação das resinas novolaca e resol (FONTE: Revista Virtual de Química, volume 7).

A Resol, também conhecida por resina de um estágio é formada quando a reação entre o fenol e o formaldeído apresenta excesso de formaldeído, em um meio alcalino. Este pré-polímero formado é uma resina termofixa, caracterizado por uma estrutura tridimensional. Após esta reação, esta resina apresenta ainda

grupos metilol reativos e com isso precisa apenas de calor para a reação de cura, podendo ocorrer com ou sem agente de cura ácido. A reação inicial de formação do pré-polímero produz cerca de 7-15 % de água e mais água é desenvolvida durante a reação de cura e formação das ligações cruzadas. A estrutura final é formada por rede aleatória de anéis aromáticos e ligações cruzadas.

As resinas novolacas, também chamadas de resinas de dois estágios, são produzidas quando existe excesso molar de fenol na reação com o formaldeído e utilização de catalisador ácido. O pré-polímero formado nesta condição é um termoplástico de estrutura linear que não possui grupos metilol ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) reativos disponíveis, ligados ao anel aromático. Com isso, é necessária a aplicação de um agente de cura, além de aquecimento, capaz de completar a razão molar de fenol formaldeído, necessária para a continuidade da reação de condensação, com transformação do termoplástico na resina termofixa final (LEITE, 2002). O agente de cura mais utilizado para as resinas novolacas é o hexametenotetramina (HMTA), produzido pela reação de formaldeído com amônia (ARTMANN, 2008). A Figura 11 ilustra um esquema simplificado de produção de resina fenólica.

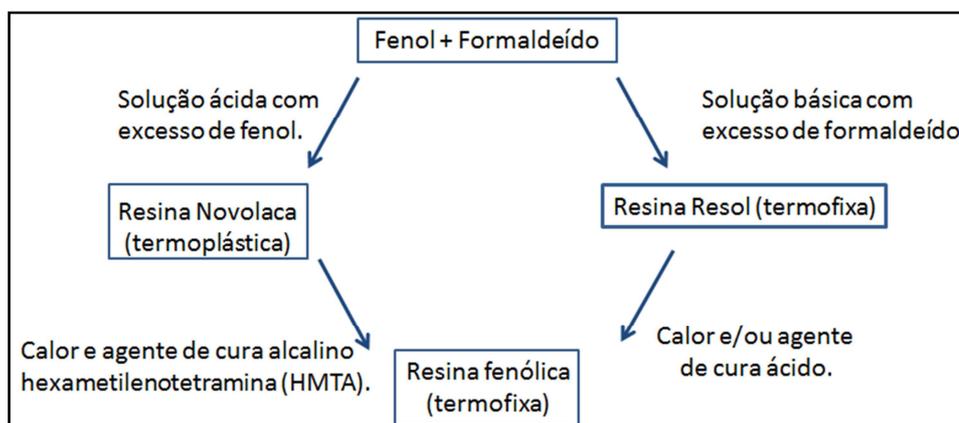


Figura 11 - Esquema simplificado de produção da resina fenólica (adaptado de LEITE, 2002).

Resinas resóis apresentam massa molar mais baixa que as novolacas e teor de sólidos inferior a 75 %, devido à existência do grupo metilol ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) ligado ao anel aromático (BORGES, 2004).

Após a cura, estes dois tipos de resina apresentam propriedades físicas, químicas e mecânicas basicamente iguais. As principais diferenças são relacionadas à estrutura do pré-polímero.

No que diz respeito às desvantagens da aplicação das resinas fenólicas, pode-se destacar problemas de processamento, em função da dificuldade no controle da viscosidade da resina, que precisa ser baixa o suficiente para garantir a boa impregnação das fibras (BORGES, 2004) e também pela liberação de água que ocorre durante a reação de polimerização, o que pode originar a existência de vazios na parte interna do perfil final, além de uma instabilidade do processo de fabricação por pultrusão. Estes vazios poderão reduzir a resistência mecânica do produto.

Em comparação às novolacas, as resinas fenólicas do tipo resol geram maior quantidade de vapor de água. Além disso, os ácidos fortes utilizados como agentes de cura podem ocasionar corrosão nos moldes e demais equipamentos do processo de fabricação. Com isso, as resinas líquidas novolacas são preferidas para utilização no processo de pultrusão.

Como citado acima, as resinas fenólicas liberam água durante a reação de polimerização. Esta água residual poderá permanecer no interior do perfil pultrudado, sem conseguir se vaporizar por completo, gerando uma pressão interna elevada e a formação de vazios no material. A utilização de siloxanos pode minimizar esses efeitos, pois podem absorver parte da água gerada no processo e também facilitam o acoplamento entre a resina e as fibras (BORGES, 2004).

Apesar do elevado custo operacional, da necessidade do ajuste preciso das variáveis de processo e das dificuldades de processamento em função da liberação de água e ajuste de viscosidade envolvendo as resinas fenólicas, sua aplicação nos processos de pultrusão é justificada pela necessidade de atender critérios internacionais de segurança não obtidos com outros tipos de resinas, ainda que com o emprego de aditivos especiais. Na Tabela 2 são listadas algumas propriedades das resinas fenólicas.

Tabela 2 - Propriedades Resina Fenólica pura (MILANESE ET al, 2012).

Propriedades Resina Fenólica			
Resistência à Tração	Módulo de Elasticidade à Flexão	Resistência à Flexão	Temperatura de Degradação
4,9 MPa	5,3 GPa	8,6 MPa	220 °C

### 2.4.3 Fibras de Vidro

A fibra de vidro é um reforço típico do processo de fabricação por pultrusão. Neste processo são utilizadas fibras de vidro na forma de carretel (*roving*), manta de fios contínuos e véu.

O *roving*, ou carretel, é formado por vários filamentos de fios individuais, de diâmetro muito pequeno, que conferem características de resistência ao compósito. Atualmente, estão disponíveis no mercado cinco tipos de fibras de vidro, cada um com propriedades distintas (CHACÓN, 2008):

- Vidro tipo C: apresenta propriedades anticorrosivas, utilizado em véus de proteção e barreira química ou *liner*. Material não produzido no Brasil.
- Vidro tipo E: vidro padrão no mercado de plásticos reforçados com fibra de vidro, produzido no Brasil.
- Vidro tipo ECR: variante do tipo E, entretanto, com maior resistência química, em especial em ambientes ácidos, por não conter boro e flúor. Além disso, proporciona níveis menores de resíduos agressivos durante a produção. Fabricado no mercado nacional.
- Vidro tipo AR: vidro com alta resistência química indicado para alguns tipos de ácidos (como ácido clorídrico em baixas concentrações e temperaturas próximas a do ambiente) e para ambientes alcalinos com hidróxido de sódio. Material produzido no Brasil.
- Vidro tipo S: de alta resistência mecânica, utilizado em aplicações sujeitas a alto esforço. Sem evidência de produção no Brasil.

Normalmente, os diâmetros das fibras de vidro variam entre 3 e 20  $\mu\text{m}$  (CALLISTER, 2007). Algumas propriedades mecânicas e a composição aproximada da fibra tipo E são apresentadas nas Tabelas 3 e 4 (CHACÓN, 2008).

**Tabela 3 - Propriedades mecânicas da fibra de vidro tipo E (FONTE: CHACÓN, 2008).**

Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	Massa específica ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	Coef. Poisson	Resist. Tração (MPa)	Módulo Young (GPa)	Alongam. Ruptura (%)	Coef. Expansão Térmica ( $\mu\text{m} / ^\circ\text{C}$ )
9-15	2550	0,22 a 0,25	2100 a 3500	77	2 a 3,5	5,4

**Tabela 4 - Composição aproximada da fibra de vidro tipo E (FONTE: CHACÓN, 2008).**

$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{CaO}$ (%)	$\text{MgO}$ (%)	$\text{B}_2\text{O}_3$ (%)
55	15	19	3	7

As propriedades dos compósitos dependem, além das características da matriz e das fibras, da qualidade da interface entre estes dois componentes. Com isso, de forma a propiciar molhabilidade adequada, aumentar a adesão entre as fibras e a resina e prevenir danos na superfície externa, geralmente, as fibras recebem a aplicação de um revestimento ou agente de acoplamento denominado *sizing*. Este revestimento contém elementos formadores de filme, que propiciam uma dispersão da fase aquosa, elementos de acoplamento que promovem melhor adesão entre as fibras e a matriz (como silano), além de agentes lubrificantes, antiestáticos e de molhamento.