

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,

Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

EFEITO DA ADIÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO
EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS MOLDADOS
POR RTM E RTM *LIGHT*

André Cechin Garay

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2010

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,

Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

**EFEITO DA ADIÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO
EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS MOLDADOS
POR RTM E RTM *LIGHT***

André Cechin Garay

Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS,
dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2010

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelos Orientadores e pela Banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (UFRGS)

Co-orientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera (UCS)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima (UFCG)

Prof. Dra. Laura Hecker de Carvalho (UFCG)

Prof. Dra. Annelise Kopp Alves (UFRGS)

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

DEDICATÓRIA

*À minha família e aos amigos que
estiveram nesse tempo a meu lado.*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Sandro Campos Amico pela orientação durante a realização deste trabalho e por sempre estar disposto a discutir assuntos acadêmicos.

Ao professor Dr. Ademir José Zattera pela co-orientação e pela ajuda acadêmica.

À UCS pela realização de ensaios mecânicos.

Aos professores do PPGEM, LAPOL e LPOL-UCS por compartilharem seu conhecimento, auxiliando na minha qualificação profissional.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Escola de engenharia da UFRGS, Álvaro, Alessandra, Alex, Bianca, Cristiane, Fábio, Clarissa, Franciélli, Gustavo, Juliana, Fernando, Felipe, Laís, Neiva, Rafael, Sandro B. e Vicente pela colaboração e amizade.

Aos meus grandes amigos de infância Gustavo Ruffo, João Gustavo e Felipe.

Aos amigos e colegas de apartamento André (Chitão), Dener (Didi) e Ricardo (Corcorã).

E principalmente para minha família, meu pai Francisco Garay, minha mãe Bernadete Cechin Garay e ao meu irmão Ricardo Cechin Garay. Por todos os momentos da minha vida, incentivos em momentos difíceis e ao amor compartilhado.

A todos que, de alguma forma, auxiliaram na elaboração deste trabalho.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO

- “Estudo das características de interesse do sistema poliéster/carbonato de cálcio para o processo RTM”; A. C. Garay, F. L. Sá, S. C. Amico; 10º Congresso Brasileiro de Polímeros - 10º CBPol - 2009.
- “Simulação numérica da infiltração em processo de fabricação de compósito por RTM”; L. P. Machado, A. C. Garay, B. Roesel, M. Schmidt, A. Souza, S. C. Amico; 10º Congresso Brasileiro de Polímeros - 10º CBPol - 2009.
- “Influência do teor de carbonato de cálcio (CaCO_3) no processo de infiltração e nas propriedades de compósitos moldados por RTM e RTM *Light*.”; A. C. Garay, V. Heck, A. Zattera, S. C. Amico; 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 19º CBECiMat - 2010.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	XII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1- INTRODUÇÃO	1
2- OBJETIVOS	4
2.1- Geral	4
2.2- Específicos	4
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1- Materiais Compósitos	5
3.2- Fibras	6
3.3- Resina Poliéster Insaturada	8
3.4- Cargas Minerai	10
3.4.1- Carbonato de cálcio	11
3.5- Processos de Moldagem Líquida	12
3.5.1- RTM (Resin Transfer Molding)	13
3.5.2- VARTM (Vacuum-Assisted Transfer Molding)	15
3.5.3- RTM <i>Light</i>	17
3.5.4- Parâmetros do processo	20
4- MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1- Materiais	22
4.2- Métodos	24
4.2.1- Equipamento RTM	24
4.2.1.1- Determinação da permeabilidade usando o equipamento RTM	25
4.2.2- Fabricação do molde para RTM <i>Light</i>	25
4.2.3- Caracterização das misturas resina/CaCO ₃	27
4.2.3.1- Viscosidade	27
4.2.3.2- Tempo de gel e temperatura máxima de cura	28
4.2.3.3- Análise por termogravimétrica (TGA)	28
4.2.4- Moldagem de compósitos por RTM <i>Light</i>	28
4.2.5- Caracterização dos compósitos	30

4.2.5.1- Densidade	30
4.2.5.2- Fração volumétrica de vazios	31
4.2.5.3- Determinação da fração volumétrica de reforço ($\%V_f$)	31
4.2.5.4- Análise de pós-cura	32
4.2.5.5- Teor mássico de CaCO_3	32
4.2.6- Ensaio Mecânicos	33
4.2.6.1- Ensaio de dureza Barcol	33
4.2.6.2- Ensaio de impacto	34
4.2.6.3- Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (<i>short beam</i>)	34
4.2.6.4- Ensaio de flexão	35
4.2.6.5- Ensaio de tração:	36
4.2.7- Análise morfológica por Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1- Caracterização da mistura	37
5.1.1- Viscosidade	37
5.1.3- Tempo de gel e temperatura máxima de cura	39
5.1.4- Análise térmica por termogravimétrica (TGA)	40
5.2- Permeabilidade do reforço fibroso	42
5.3- Caracterização dos compósitos	51
5.3.1- Densidade	51
5.3.2- Fração volumétrica de vazios	51
5.3.3- Análise de pós-cura	52
5.3.4- Teor mássico de fibras e CaCO_3	55
5.4- Propriedades mecânicas	59
5.4.1- Dureza Barcol	59
5.4.2- Resistência ao impacto	60
5.4.3- Resistência ao cisalhamento interlaminar (<i>Short beam</i>)	60
5.4.4- Propriedades em flexão	62
5.4.5- Propriedades em tração	63
5.5- Análise morfológica	65
6- CONCLUSÕES	68
7- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
8- BIBLIOGRAFIA	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Distribuição percentual dos processos de fabricação de compósitos no Brasil [6].2	
Figura 2- Proposta de classificação hierárquica de compósitos sintéticos e naturais [3].5	
Figura 3- Resina poliéster ortoftálica insaturada [3]. 9	
Figura 4- Carbonato de cálcio na sua forma característica..... 12	
Figura 5- Esquema da moldagem RTM. 13	
Figura 6- Processo VARTM [39]. 16	
Figura 7- Partes do molde RTM <i>Light</i> [41]. 18	
Figura 8- Vista superior molde RTM <i>Light</i> [41]. 18	
Figura 9- Manta de fibra de vidro com núcleo de PP, da Owens Corning..... 20	
Figura 10- Foto do aparato experimental RTM do LACOMP/UFRGS: (a) Vaso de pressão, (b) Molde superior em vidro reforçado, (c) Molde inferior em aço, (d) Controlador de pressão (<i>Druck</i>), (e) Transdutores de pressão, (f) Sistema de aquisição de dados e (g) Câmera..... 24	
Figura 11- Desenho da peça a ser moldada por RTM <i>Light</i> 26	
Figura 12- Equipamento RTM <i>Light</i> com o molde construído: vaso de pressão (a), bomba de vácuo (b) para aplicar o vácuo interno (c) e o externo (d), quatro pontos de injeção (e), molde RTM <i>Light</i> (f)..... 27	
Figura 13- Estufa para fazer pós-cura do compósito moldado..... 29	
Figura 14- Compósito moldado por RTM <i>Light</i> 30	
Figura 15- Compósito P55/C20/F25 moldado por RTM. 32	
Figura 16- Representação superior do compósito moldado com o formato de uma bandeja, mostrando as zonas de obtenção dos corpos-de-prova para %CaCO ₃ 33	
Figura 17- Esquema simulando o ensaio <i>short beam</i> em 3 pontos. 35	
Figura 18- Variação da viscosidade da resina com o teor de CaCO ₃ e a temperatura. 37	
Figura 19- Curvas DSC dos sistemas P100 e P80/C20. 38	
Figura 20- Curvas exotérmicas para diferentes teores de CaCO ₃ 40	
Figura 21- TGA para as amostras: CaCO ₃ (a) e Fibra de vidro, Resina Poliéster e Polipropileno (b). 42	
Figura 22- Gráfico característico de x_{ff} x tempo para o sistema P75/C5/F20. 43	

Figura 23- Gráfico característico de x_{ff}^2 x Tempo e de Pressão x Tempo, para o sistema P75/C5/F20.....	43
Figura 24- Gráfico característico de x_{ff}^2 x Tempo, para o V_f de 20, 25 e 30% (sistemas: P75/C5/F20, P70/C5/F25 e P65/C5/F30).....	44
Figura 25- Permeabilidade do reforço com diferentes valores de $\%V_f$ e tempos de preenchimento respectivos.	45
Figura 26- Permeabilidade do reforço em função do teor de $CaCO_3$ na resina.....	46
Figura 27- Posição da frente de fluxo no tempo 300 s, para os casos P90/C0/F10(a), P85/C5/F10 (b), P80/C10/F10 (c), P75/C15/F10 (d) e P70/C20/F10 (e) no RTM tradicional.	47
Figura 28- Permeabilidade do reforço com núcleo de PP e tempo de preenchimento em função do teor de $CaCO_3$ na resina.....	47
Figura 29- Moldagens: P85/C5/FP10 (a), P80/C10/FP10 (b), P75/C15/FP10 (c) e P70/C20/FP10 (d), tempo de preenchimento 3,0 min.	48
Figura 30- Sequência de fotos da moldagem P70/C20/FP10 para diferentes tempos.....	50
Figura 31- Variação da densidade dos compósitos com adição do $CaCO_3$	51
Figura 32- DSC dos compósitos P90/C0/FP10.	52
Figura 33- DSC dos compósitos P85/C5/FP10 (a) e P80/C10/FP10 (b).....	53
Figura 34- DSC para os compósitos P75/C15/FP10 (a) e P70/C20/FP10 (b).....	54
Figura 35- Teor de resíduos vs. posição no molde para a amostra P55/C20/F25.	56
Figura 36- Variação dos teores de resíduos vs. posições das amostras nas regiões 1, 2 e 3 para as moldagens: P90/C0/FP10 (a) e P85/C5/FP10 (b).	57
Figura 37- Variação dos teores de resíduos vs. posições das amostras nas regiões 1, 2 e 3 para as moldagens: P80/C10/FP10 (a), P75/C15/FP10 (b) e P70/C20/FP10 (c).	59
Figura 38- Gráfico tensão vs deformação no ensaio de <i>short beam</i> para as amostras do compósito P90/C0/FP10.	61
Figura 39- Corpo de prova após o ensaio de <i>short beam</i> (sistema P75/C15/FB10).....	61
Figura 40- Resistência ao cisalhamento interlaminar para os diferentes sistemas	62
Figura 41- Resistência à flexão para as amostras P90/C0/FP10, P85/C5/FP10, P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10.....	63

Figura 42- Resistência à tração dos compósitos P90/C0/FP10, P85/C5/FP10, P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10.....	64
Figura 43- Módulo de elasticidade de tração para os diferentes compósitos.	64
Figura 44- MEV do compósito P85/C5/FP10 com um aumento de 30x.....	66
Figura 45- MEV da resina misturada com o CaCO_3 (P95/C5) com um aumento de (a) 900x e (b)3500x.....	67

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Composição (%) típica de fibras de vidro [3].	7
Tabela 2- Diferentes tipos de resina poliéster [20].	8
Tabela 3- Características da resina poliéster [51].	22
Tabela 4- Nomenclatura utilizada para os diferentes sistemas estudados.	23
Tabela 5- Comportamento de cura dos diferentes materiais P100, P95/C5, P90/C10, P85/C15 e P80/C20.	39
Tabela 6- Valores de tempo e temperatura de gel e temperatura máxima de cura para os diferentes sistemas.	40
Tabela 7- Tempo de preenchimento para as moldagens: P85/C5/FP10, P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10.	49
Tabela 8- Teor de vazios de compósitos com diferentes teores de CaCO ₃	52
Tabela 9- Valores das entalpias para as amostras: P90/C0/FP10, P85/C5/FP10, P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10.	55
Tabela 10- Dureza Barcol para os diferentes sistemas.	60
Tabela 11- Resistência ao impacto para os diferentes sistemas.	60
Tabela 12- Dados de alongamento na ruptura na tração para os diferentes compósitos.	65

SIGLAS E ABREVIATURAS

A-glass - Fibra de vidro com resistência a álcalis

Al_2O_3 - Óxido de alumínio

ASTM- American Standard for Testing and Materials

b- Largura (mm)

B_2O_3 - Óxido de boro

BMC- Bulk Molding Compound

BPO- Peróxido de benzoíla

C-glass - Fibra de vidro com resistência química

CaCO_3 - Carbonato de Cálcio

CaO - Óxido de cálcio

DSC- Calorimetria diferencial de varredura

E-glass - Fibra de vidro com resistência elétrica

H_2O_2 - Água oxigenada

h- Espessura (mm)

LM- Moldagem Líquida

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

M_F - Fração em massa de fibras

M_M - Fração em massa da matriz

M_{CC} - Fração em massa do CaCO_3

m_F - Massa total de reforço (g)

MgO - Óxido de magnésio

Na_2O - Óxido de sódio

P- Carga máxima registrada (N)

PP- Polipropileno

RTM- Moldagem por transferência de resina

Short-beam- Referente ao ensaio de cisalhamento interlaminar

SiC- Carbetto de silício

SiO_2 - Dióxido de silício

SiO_4 - Tetraóxido de silício

SMC- Sheet Molding Compound

Spray up- Laminação por pistola

TGA- Análise termogravimétrica

VARTM- Vacuum-Assisted Transfer Molding

V_{molde} - Volume total do molde (cm^3)

ZrO₂- Zircônia

%V_f - Fração volumétrica de fibra de vidro

%V_v - Fração volumétrica de vazios

ρ_c - Densidade dos compósitos (g/cm^3)

ρ_F - Densidade do reforço (g/cm^3)

ρ_{CaCO_3} - Densidade do CaCO₃ (g/cm^3)

ρ_M - Densidade da matriz (g/cm^3)

μ - Viscosidade do fluido (cP)

RESUMO

Os processos de fabricação de compósitos chamados RTM (Resin Transfer Molding) e RTM *Light* estão sendo cada vez mais utilizados na indústria automobilística por possuírem vantagens sobre outros processos, tais como: baixo custo de trabalho e ferramentas, baixa emissão de solventes, ciclos de produção satisfatórios e fabricação de estruturas complexas com qualidade. Algumas cargas são adicionadas à resina com o objetivo de reduzir custos e melhorar as propriedades dos compósitos, entre elas o carbonato de cálcio (CaCO_3). O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da adição de carbonato de cálcio, em diferentes proporções, nas propriedades da resina (como viscosidade e tempo de gel), dos compósitos (densidade e teor de vazios) e na permeabilidade do reforço fibroso. As propriedades mecânicas dos compósitos (dureza Barcol, impacto Izod, *short beam*, resistência à flexão, módulo e resistência à tração) em diferentes proporções de CaCO_3 também foram avaliadas. Os resultados obtidos mostraram que a adição de CaCO_3 aumentou a viscosidade e o tempo de gel da resina, a densidade dos compósitos e não teve influência no teor de vazios dos compósitos, além de diminuir consideravelmente a permeabilidade dos reforços fibrosos e, portanto, a produtividade esperada do processo. As propriedades mecânicas dos compósitos como dureza Barcol, *short beam* e módulo de elasticidade em tração aumentaram com o teor de CaCO_3 enquanto a resistência ao impacto, à flexão e à tração diminuíram.

ABSTRACT

The composite manufacturing processes called RTM (resin transfer molding) and RTM Light are being ever more used by the automotive industry, because of their advantages over other processes, including low cost of labor and tooling, low emission of solvents and satisfactory productivity of complex structures with quality. Some fillers are added to the resin with the purpose of reducing costs and enhance some composite properties, such as calcium carbonate (CaCO_3). The aim of this work was to evaluate the effect of adding different amounts of calcium carbonate on the properties of a polyester resin (e.g. viscosity and gel time) and on the permeability of the reinforcement. The mechanical properties of the composites (Barcol hardness, Izod impact, short Beam strength, flexural strength, modulus and tensile strength) obtained with the filled resin were also evaluated. RTM and RTM light were used for the experimental investigation. The results showed that the addition of calcium carbonate increased viscosity and gel time of the resin, and also considerably decreased the permeability of the fibrous reinforcement and, consequently, the expected process productivity. Besides, Barcol hardness, ILSS and modulus increased for higher CaCO_3 content, whereas impact, flexural and tensile strength decreased.

1- INTRODUÇÃO

Materiais compósitos são definidos como a combinação de dois ou mais materiais em escala macroscópica para formar um material útil, frequentemente exibindo propriedades que nenhum dos componentes exibe independentemente [1]. São constituídos de duas fases diferentes, a fase dispersa, também chamada de reforço, e a fase matriz. As propriedades variam dependendo das combinações dos dois componentes, do tipo de matriz, do tipo e forma do reforço, do método de processamento aplicado, entre outros.

O histórico de materiais compósitos possui referências Bíblicas, onde os egípcios usavam palha misturada ao barro na fabricação de tijolos para as construções [2]. Com relação aos compósitos poliméricos, a resina fenólica, misturada com pedaços de asbestos, foi introduzida no início do século XX.

O primeiro casco de barco de material compósito foi fabricado em 1942. A trançagem dos filamentos foi inventada em 1946 e aplicada à tecnologia de mísseis em 1950. O planador FS-24 *Phönix*, construído no *Akademisch Fliegergruppe* de Stuttgart, em 1957, foi a primeira aeronave construída em fibra de vidro. A primeira fibra de boro e as fibras de carbono de alta resistência foram introduzidas no início de 1960, e a empresa Dupont desenvolveu o Kevlar (ou poliaramida) em 1973. Atualmente, dentre os tipos de compósitos poliméricos, aqueles com fibras de vidro são os mais utilizados.

Há uma extensa variedade de métodos de processamento disponíveis para se produzir compósitos de matriz polimérica, que podem ser classificados em processos de molde aberto (e.x. moldagem manual, moldagem por spray), processos de molde fechado (e.x. moldagem por injeção, moldagem por compressão, moldagem por transferência de resina) e processos contínuos (e.x. pultrusão, produção de laminados) [3]. Neste trabalho serão estudados somente os processos da família da moldagem líquida (LM), onde a resina líquida termorrígida é injetada em um molde fechado contendo uma preforma fibrosa seca e a resina impregna o reforço. Dentre estes processos, destacam-se VARTM (Vacuum-assisted resin transfer molding), RTM (Resin Transfer Molding) e RTM *Light* [4, 5].

No Brasil, como visto no gráfico da Figura 1, os métodos predominantes de fabricação de compósitos ainda são os processos de molde aberto. Assim verifica-se o potencial de crescimento de métodos por moldagem líquida, entre eles o RTM *Light*.

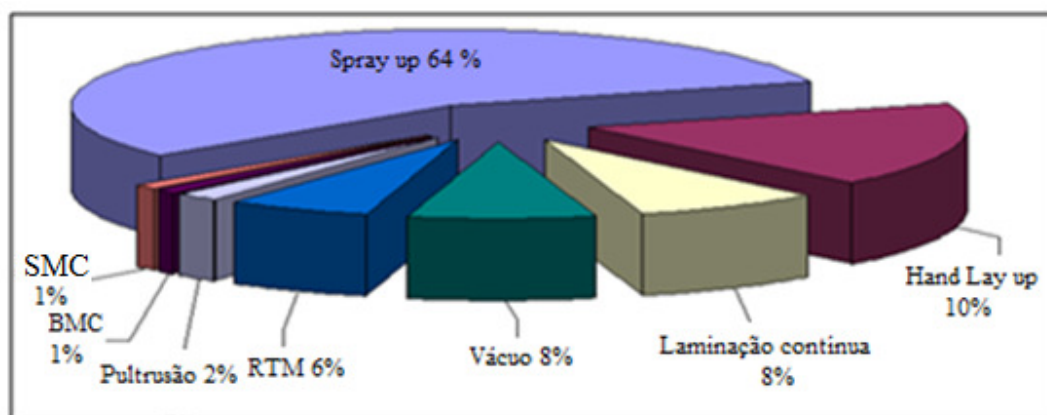


Figura 1- Distribuição percentual dos processos de fabricação de compósitos no Brasil [6].

Na busca por processos mais baratos, produtivos e com um menor impacto ambiental, a manufatura de compósitos pelo processo de RTM *Light* vem ganhando importância no cenário mundial. O RTM *Light* tem sido descrito como um processo complementar ao RTM tradicional, aliando as vantagens do mesmo como: peças com duas faces lisas, escala de produção, bom controle dimensional de peças, redução de desperdício de matéria-prima e bom controle de processo.

O RTM *Light* é uma tecnologia de produção de compósitos em molde fechado com reforço seco no seu interior, onde a resina líquida é injetada utilizando a pressão hidrostática, assistida por vácuo. A pressão de injeção está compreendida entre 0,5 a 1 bar, e é feita através de canais laterais percorrendo toda a extensão do molde.

A matéria-prima utilizada no processo muda de acordo com as exigências da peça e do processo, sendo que os reforços podem ser mantas de fios picados, preformas e tecidos. As resinas devem ter duas características básicas, baixa viscosidade à temperatura ambiente e alta reatividade.

As aplicações do RTM *Light* para a manufatura de peças é bem ampla e versátil, pois pode-se aplicar tanto para pequenas como para grandes peças e também para peças

com médio grau de complexidade; alguns exemplos são: piscinas, embarcações, teto de ônibus, pára-choques e peças de acabamento interno.

Nos últimos anos, um rápido crescimento foi observado no consumo de compósitos poliméricos reforçados com fibras. Com isso, a exigência de processos com boa produtividade/qualidade/confiança e limpos, que não agridam o meio ambiente, vem crescendo e ganhando espaço no mercado. Por esta perspectiva de crescimento e por acreditar no potencial do processo, este trabalho está sendo realizado.

Durante muito tempo várias cargas foram utilizadas em compósitos com o objetivo de substituir um dos ingredientes (geralmente, a matriz polimérica) por razões puramente econômicas. Atualmente, com o desenvolvimento tecnológico da indústria e da pesquisa em novas aplicações, as cargas ganharam uma posição de maior importância e passaram a atender mais do que o objetivo econômico, por agregarem melhorias nas características físicas e químicas dos produtos [6].

Algumas vantagens e desvantagens são associadas ao uso de cargas em compósitos poliméricos termofixos. Entre as vantagens encontram-se: Redução da contração e da reação exotérmica durante a polimerização, aumento do módulo de elasticidade, diminuição dos custos de produção e aumento do módulo de flexão. Entre as desvantagens pode-se citar: Redução do alongamento à ruptura, aumento da densidade do compósito, aumento da viscosidade do sistema, redução da molhabilidade dos reforços e aumento da ocorrência de bolhas de ar.

Para aplicações gerais, as cargas mais usadas são CaCO_3 , talco e caulim. Apesar do seu uso disseminado existem poucos estudos relacionados à influência do CaCO_3 nas matérias primas (resina e reforço) e nas propriedades finais dos compósitos [7, 8]. Diante do exposto, neste trabalho será utilizado como carga o CaCO_3 com o objetivo principal de diminuir os custos do compósito final. Como isto pode prejudicar a processabilidade e algumas propriedades do material, é necessário investigar o efeito dessa adição nas propriedades finais dos compósitos.

2- OBJETIVOS

2.1- Geral

Verificar o efeito da adição de CaCO_3 na manufatura de compósitos poliméricos de matriz poliéster reforçados com fibras de vidro com e sem núcleo de PP, em diferentes teores de CaCO_3 (5, 10, 15 e 20% em massa) pelo processo de RTM *Light* e RTM tradicional.

2.2- Específicos

- ✓ Verificar a influência do uso de CaCO_3 como carga nas seguintes características da resina:
 - i. Viscosidade;
 - ii. Tempo de gel e grau de cura.

- ✓ Verificar a influência do uso de CaCO_3 como carga na moldagem do compósito, por RTM tradicional e RTM *Light*, especialmente com relação ao:
 - i. Tempo de preenchimento do molde;
 - ii. Comportamento da frente de fluxo;
 - iii. Permeabilidade do reforço.

- ✓ Estudar a variação das propriedades mecânicas do compósito com a adição de CaCO_3 , especialmente:
 - i. Dureza Barcol;
 - ii. Resistência *Short beam*;
 - iii. Resistência à tração, à flexão e ao impacto.

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1- Materiais Compósitos

Esta classe de materiais é bastante ampla e abrangente, compreendendo desde polímeros reforçados com fibras, materiais híbridos metal/compósito e até mesmo concretos estruturais. A característica básica dos compósitos é combinar, a nível macroscópico, pelo menos dois materiais distintos, que constituem a fase matriz e a fase reforço [3, 9]. Em um contexto bem amplo, os compósitos podem ser divididos em naturais e sintéticos [3]. Entre os compósitos sintéticos e considerando as diferentes classes relacionadas com as várias opções de matriz, pode-se enumerar uma série de outras classificações decorrentes do tipo de arranjo dos reforços existentes, conforme mostra esquematicamente o diagrama da Figura 2 [3]. Vê-se nesta figura que os reforços em um compósito podem consistir de fibras curtas, contínuas ou partículas.

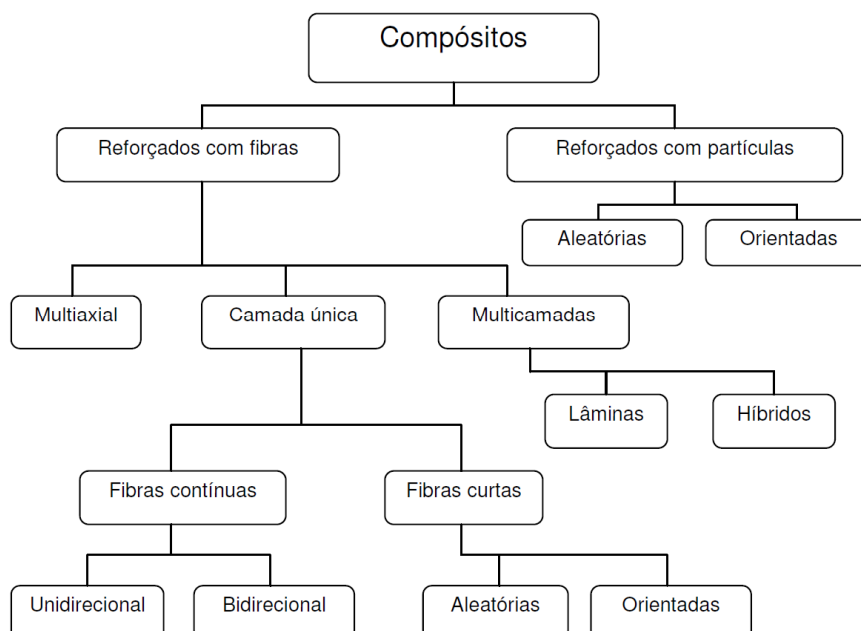


Figura 2- Proposta de classificação hierárquica de compósitos sintéticos e naturais [3].

O reforço é adicionado à matriz para alterar características como: aumento da resistência mecânica, diminuição da fragilidade, proteção contra degradação, aumento da condutividade térmica e diminuição de custos (economia da matriz) [10, 11]. Por outro lado, a matriz une as fibras, conservando a sua disposição geométrica, bem como protegendo-as do ambiente exterior [12].

As propriedades mecânicas de um compósito dependem de diversos fatores, como: propriedades dos materiais constituintes (fibra e matriz), orientação do reforço, fração volumétrica das fases (razão entre o volume ocupado por uma fase e o volume total do compósito) e geometria do reforço (forma e dimensões) [13], principalmente a adesão entre os componentes.

3.2- Fibras

As fibras constituem um meio efetivo de reforço porque apresentam menor número de defeitos que em sua forma mássica e a sua configuração geométrica, ou seja, pequeno diâmetro e grande comprimento, permitindo uma elevada relação área superficial/volume e, por consequência, uma grande área interfacial fibra/matriz disponível para a transferência de tensão por unidade de volume da fibra.

Existem vários tipos de fibras, dentre as quais se destacam as fibras de vidro, de carbono, poliméricas e naturais. Este trabalho, abordará somente as fibras de vidro, que são as mais utilizadas em compósitos [14, 15], principalmente devido ao seu baixo custo, alta resistência à tração e grande inércia química. As desvantagens dessa fibra são associadas ao relativo baixo módulo de elasticidade, alta densidade e abrasividade e à baixa resistência à fadiga quando usada em compósitos.

A fibra de vidro é um material produzido a partir da aglomeração de finíssimos filamentos flexíveis de vidro. Este material é formado quando feixes finos de sílica são extrudados a partir de um fundido [16]. A técnica de aquecimento e posterior transformação do vidro em pequenos filamentos é conhecida há milhares de anos. No entanto, o conceito de utilizar estas fibras para aplicações em compósito é mais recente, permitindo a produção

de peças com grande variedade de formatos e tamanhos, tais como placas para montagem de circuitos eletrônicos, cascos e hélices de barcos, fuselagens de aviões, caixas d'água, piscinas, pranchas de surf, carrocerias de automóveis, na construção civil e em muitas outras aplicações [17].

Composições típicas para fibras de vidro são mostradas na Tabela 1 [3]. A base da formulação da fibra de vidro é a sílica. Em sua forma pura, existe como um polímero $(\text{SiO}_2)_n$ e não possui um ponto de fusão definido, porém amolece totalmente em torno de 2000°C , quando começa a degradar. Na temperatura de 1713°C , a maioria das moléculas pode se mover livremente. Se o vidro for resfriado rapidamente, elas serão incapazes de formar uma estrutura ordenada. O estado vítreo e o estado cristalino da sílica possuem níveis energéticos similares, o que significa que a forma vítrea é extremamente estável.

Tabela 1- Composição (%) típica de fibras de vidro [3].

Tipos	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	MgO	CaO	Na_2O
Vidro-E*	55,2	14,8	7,3	3,3	18,7	-
Vidro-C*	65	4	5	3	14	8,5
Vidro-S*	65	25	-	10	-	-

*E = resistência elétrica, C = resistência química e S = resistência mecânica.

Embora a sílica seja perfeitamente viável para a transformação em vidro, ela deve ser trabalhada em temperaturas muito altas, o que é uma desvantagem, a menos que propriedades químicas específicas sejam necessárias. É comum introduzir impurezas no vidro na forma de outros materiais, para reduzir a temperatura de trabalho. Estas impurezas, por sua vez propiciam outras propriedades que são benéficas em diferentes aplicações. O primeiro tipo de vidro utilizado foi o Vidro-A, que possuía uma alta resistência a álcalis. Posteriormente, o Vidro-E foi obtido, sendo um borossilicato de alumínio. Esta foi a primeira formulação utilizada para a formação de um filamento contínuo. O Vidro-E é até hoje a fibra de vidro mais empregada. A letra E é utilizada visto que ela foi desenvolvida originalmente para aplicações dielétricas. O Vidro-S é uma formulação que fornece maior resistência mecânica. O Vidro-C foi desenvolvido para resistir a ataques químicos, na maioria ácidos, que prejudicam o Vidro-E, e fibras de vidro do tipo AR, para reforço de

cimento, têm encontrado crescente utilização. As fibras AR contém ZrO_2 e Na_2O que conferem resistência à corrosão proveniente da alcalinidade do cimento.

3.3- Resina Poliéster Insaturada

As resinas da classe da poliéster insaturada são produzidas via reação de condensação de ácidos orgânicos (anidrido maleico ou ftálico) com etileno ou propileno glicol para se produzir ésteres. O tipo de ácido influencia as propriedades finais da resina origina poliésteres ortoftálicas, isoftálicas e tereftálicas. Os ácidos são categorizados pelo número de ligações duplas presentes na reatividade da resina é frequentemente definida pela razão de ácidos insaturados para saturados.

O éster reativo é dissolvido em um monômero reativo que, para a maioria dos poliésteres insaturados, é o estireno. A reatividade do monômero facilita a reação de ligações cruzadas entre o éster e o estireno durante a polimerização. As reações das ligações insaturadas são facilitadas pelo aumento da temperatura ou adição de um iniciador, o qual resulta na transformação de líquido para sólido, reação está que não pode ser revertida por aquecimento. A Tabela 2 mostra as principais características das diferentes resinas poliésteres.

Tabela 2- Diferentes tipos de resina poliéster [20].

Tipos	Observações
Ortoftálica	Resina mais comum, de menor custo, para usos básicos (não nobres).
Tereftálica	Possui resistência física um pouco superior à ortoftálica, porém baixa resistência à UV.
Isoftálica	Melhores características mecânicas, químicas e térmicas que as anteriores.
Bisfenólica	Possui melhores características químicas e térmicas

As propriedades mecânicas e químicas da resina poliéster são ligeiramente inferiores a outras resinas termorrígidas (ex. epóxi), devido à dificuldade de se obter

polímeros de alto peso molecular. O anidrido ftálico tem forte tendência de se regenerar a partir dos meios ésteres do ácido ftálico (reação reversível), o que incrementa a presença de espécies de baixo peso molecular, altamente sensíveis ao ataque químico. A Figura 3 mostra a estrutura de uma resina poliéster ortoftálica.

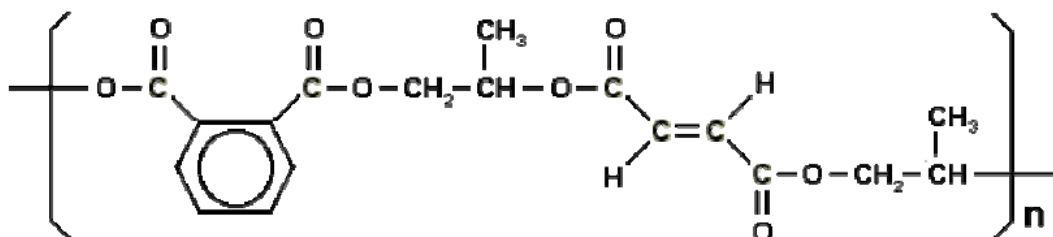


Figura 3- Resina poliéster ortoftálica insaturada [3].

Com o objetivo de acelerar a reação de reticulação utiliza-se hidroperóxidos orgânicos juntamente com aceleradores apropriados. Hidroperóxidos orgânicos quando acompanhados de calor ou aceleradores irão decompor-se em radicais livres. Hidroperóxidos que se decompõem em temperaturas entre 50 e 150°C fornecem uma combinação de estabilidade térmica e rápida evolução de radicais para a cura de poliésteres. Um dos hidroperóxidos mais comuns quando se trata de resinas poliésteres insaturadas é o hidroperóxido de metiletilcetona (P-MEK). Os níveis de P-MEK são geralmente mantidos entre 1-3%, uma vez que valores menores que estes resultarão em sub-cura, e valores superiores, em um pequeno aumento da velocidade de cura.

É importante escolher o hidroperóxido a ser utilizado, de acordo com a compatibilidade de cada resina, para as resinas poliésteres normalmente utiliza-se P-MEK's [18]. O uso correto de aceleradores também é um fator importante para a cura de resinas poliésteres. Os aceleradores rompem os grupos ativos [O-O] e [O-OH] dos iniciadores para gerar os radicais livres que iniciam a cura. Os mais usados são as aminas terciárias e alguns metais como o cobre, o cobalto e o vanádio. As aminas são específicas para atuar nos grupos peróxido [O-O] do BPO (peróxido de benzoflora), enquanto os metais reagem preferencialmente com hidroperóxidos [O-OH] do P-MEK. O Co^{+2} desfaz o grupo hidroperóxido e é oxidado para Co^{+3} , que por sua vez atua em outro grupo hidroperóxido e retorna à condição de Co^{+2} . Os outros pontos importantes são: regeneração plena do

cobalto, liberação de apenas um radical livre por grupo hidroperóxido e que os íons $[\text{OH}^-]$ e $[\text{H}^+]$ não iniciam a cura. O cobalto é totalmente regenerado no processo e é fornecido na forma reduzida de Co^{+2} , que é mais reativa que a forma oxidada Co^{+3} , por isso é mais ativo no início da cura, quando a concentração de Co^{+2} é maior. Quando o cobalto é colocado em excesso na resina, atua como inibidor.

Em resumo, os principais integrantes dos sistemas de cura são o iniciador, o acelerador e o inibidor. Os dois primeiros atuam em conjunto para iniciar e promover o processo. O último retarda e modera o avanço das ligações cruzadas. A combinação adequada dessas substâncias de funções opostas resulta em sistemas de excepcional flexibilidade para controlar o tempo de gel, o intervalo e a temperatura de pico. Os aceleradores e os iniciadores atuam de forma combinada e a sua escolha é influenciada pela facilidade de dosagem, pela mistura na resina e pela qualidade final desejada para a cura [19].

A viscosidade é uma propriedade importante da resina no que se refere aos processos de moldagem líquida e deve ficar compreendida preferencialmente entre 100-500 mPa.s ou cP [20]. O tempo de gel e de cura da resina são fatores muito importantes, pois a partir do tempo de gel, a viscosidade da resina começa a aumentar muito e pode prejudicar a taxa de infusão e a impregnação do reforço. Estes fatores devem ser conhecidos e controlados [21], pois influenciam diretamente os parâmetros do processo como: pressão de injeção, vácuo e tempo disponível para a infiltração.

3.4- Cargas Minerais

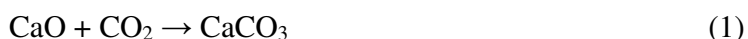
Carga mineral é o termo empregado para definir o uso de determinados minerais em misturas com polímero para a produção de materiais compósitos termofixos, termoplásticos e elastoméricos. As cargas minerais utilizadas correspondem a minerais ou rochas que são encontrados na natureza, tais como calcário (calcita, dolomita), filito, mica (muscovita, flogopita, biotita), sílica (quartzo, zeólita), caulim, talco, pirofilita (agalmatolito), gesso, barita, wolastonita, esmectita (bentonita, montmorilonita, hectorita) e elita [22].

A maioria das cargas utilizadas como enchimento é inerte, isto é, não desempenha qualquer papel na reação de polimerização e atua como dissipadores de calor ou diluentes [23]. A adição destas cargas na resina aumenta sua viscosidade, o que implica em aumento no tempo de preenchimento na moldagem líquida [24]. Como o aumento da viscosidade é um problema na moldagem, a utilização de solventes como estireno ou o aumento da temperatura na moldagem, diminuem a viscosidade do sistema resina/carga e assim minimizam este defeito deletério.

A adição de cargas inertes também afeta o comportamento de cura do sistema de resina. De fato, pode-se encontrar na literatura estudos do efeito da adição de cargas inertes na cura da resina poliéster usando DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) e os resultados mostraram que os principais efeitos foram a redução da condutividade térmica do sistema matriz/carga e do número de ligações duplas reativas por unidade de volume [25].

3.4.1- Carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio é um composto inorgânico com fórmula CaCO_3 e uma estrutura molecular tetraédrica. Tem características alcalinas (ou seja, é um sal com características básicas) e é resultado da reação do óxido de cálcio (cal virgem) com dióxido de carbono (Equação 1).



Na natureza, os minerais de CaCO_3 são encontrados sob duas formas cristalinas:

- Aragonita: Quando seus cristais apresentam a forma ortorrômbica.
- Calcita: Quando seus cristais apresentam a forma romboédrica ou trigonal.

O CaCO_3 tem aparência de um pó branco (Figura 4), com uma densidade de $2,83 \text{ g/cm}^3$, ponto de fusão de $850 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo insolúvel em água. Dentre as cargas minerais usadas em compósitos, o CaCO_3 está entre as mais utilizadas, pois possui baixo custo, atualmente em torno de R\$ 0,78/kg, e é de fácil aplicação.

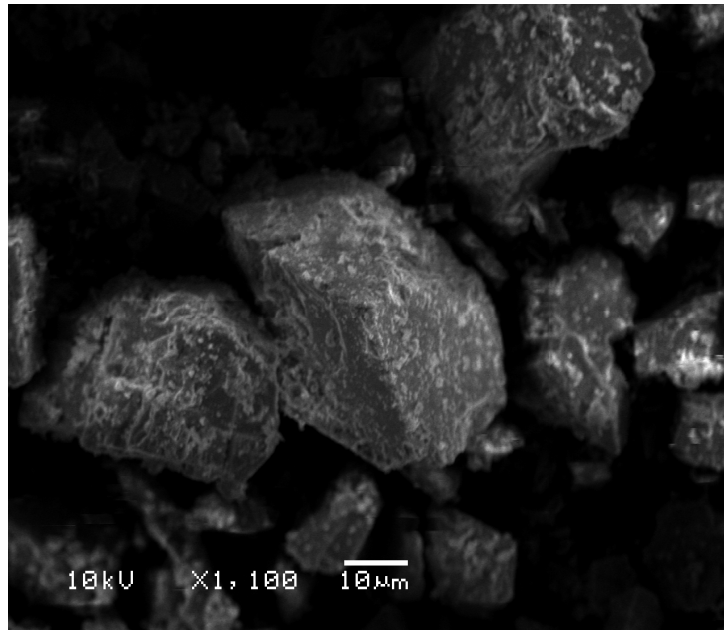


Figura 4- Carbonato de cálcio na sua forma característica.

3.5- Processos de Moldagem Líquida

A moldagem líquida (LM) por compressão ou injeção é usada com sucesso em aplicações de grande volume, porém a necessidade de ferramental de elevado custo e a dificuldade de controlar a orientação das fibras limitam sua aplicação em situações não-estruturais. LM foi identificada com o potencial de minimizar/eliminar as dificuldades de fabricação envolvidas no processamento de FRP de médio e alto volume, sendo uma rota de processamento de custo aceitável [23].

A fração volumétrica de fibras ($\%V_f$), e a arquitetura da preforma fibrosa influenciam as propriedades mecânicas de compósitos manufacturados por moldagem líquida. Em muitos casos, as propriedades mecânicas podem ser melhoradas com o aumento da fração volumétrica de fibras. Frações volumétricas de fibras mais altas, entretanto, requerem maiores pressões de injeção, o que pode afetar significativamente as propriedades do componente moldado final [26].

Alguns estudos abordam técnicas de diminuição de vazios nos compósitos através da análise de diferentes formas de reforços [27, 28] e parâmetros de injeção (mais

precisamente pressão do fluido e orientação da frente de fluxo) [29]. Vazios em compósitos são determinantes nas propriedades mecânicas do material final.

3.5.1- RTM (Resin Transfer Molding)

O processo de Moldagem por Transferência de Resina (RTM) tem sido amplamente usado na indústria automobilística, aeroespacial [30], civil e de materiais esportivos, pois podem ser obtidos produtos com formatos complexos, grandes dimensões e com excelente controle de propriedades a um custo baixo [31, 32].

Esta tecnologia consiste em injetar uma resina termofixa líquida pré-catalisada, em um molde fechado onde uma preforma fibrosa seca, normalmente fibra de carbono ou vidro, foi previamente colocada (Figura 5) [3]. A pressão de injeção está compreendida entre 1 e 10 bar, pois valores maiores podem ocasionar o arraste de fibras (*fiber wash*), deflexão do molde/contramolde e a formação de vazios no compósito. A resina deve ter uma viscosidade baixa (≤ 1 mPa.s ou 1 cP) para uma boa impregnação do reforço e para que o tempo de injeção não seja elevado. A cura da resina é *in-situ* (com molde à temperatura ambiente ou aquecido), e posteriormente o molde é aberto para a desmoldagem do compósito, que pode ainda requerer operações de acabamento [3].

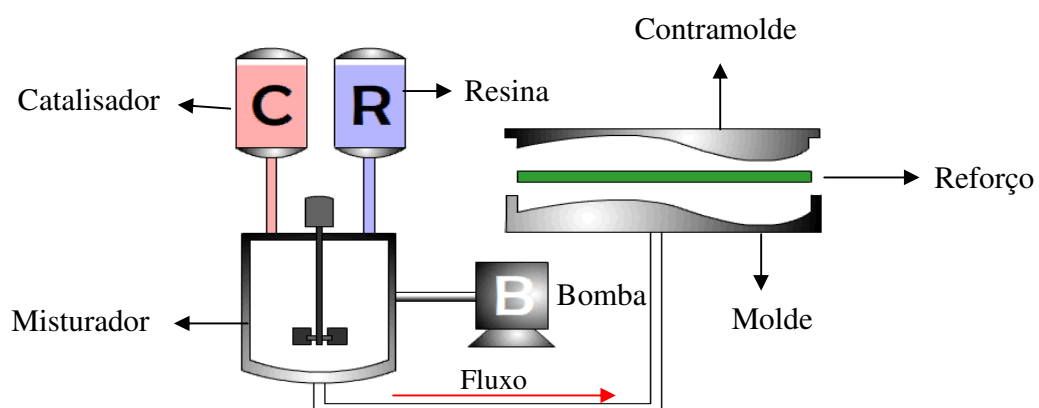


Figura 5- Esquema da moldagem RTM.

Para os casos onde a estrutura possui grandes dimensões, o molde/contramolde deve ser reforçado ou pode-se usar uma prensa para que não ocorra deflexão do mesmo no momento da injeção da resina. Algumas das vantagens que o processo RTM apresenta em relação aos outros processos de fabricação são: baixo custo de mão de obra; ferramental simples; fabricação de estruturas complexas, com qualidade; relação com o meio ambiente e saúde, pois é um processo hermeticamente fechado e o estireno não é emitido para a atmosfera.

É muito importante no estudo do processo RTM a determinação da permeabilidade do meio fibroso. Esta é uma medida da resistência ao fluxo do fluido (resina) no reforço fibroso e pode ser obtida por dois métodos de fluxo, o retilíneo e o radial [33, 35], e influencia diretamente o preenchimento do meio fibroso [35].

A infiltração retilínea é usada para medir de uma maneira simples e prática a permeabilidade na direção do fluxo unidirecional. Porém a infiltração radial possui algumas vantagens sobre a retilínea no que diz respeito à medição da permeabilidade uma vez que é possível determinar, simultaneamente, as duas componentes da permeabilidade bem como as direções principais de fluxo em reforços anisotrópicos [33, 36].

No processo RTM, a equação geralmente aceita para descrever o fluxo planar de um fluido Newtoniano incompressível em um meio poroso fibroso é a lei de Darcy [34, 37] dada pela Equação (2), onde os efeitos capilares e gravitacionais são desprezíveis.

$$\bar{u} = -\frac{1}{\mu} [K] \cdot \nabla P \quad (2)$$

onde: \bar{u} = velocidade da frente fluxo; μ = viscosidade dinâmica; K = permeabilidade e P = gradiente de pressão.

Assim, esta lei estabelece que a velocidade do fluido através do meio fibroso é proporcional ao gradiente de pressão e inversamente proporcional à viscosidade do fluido. O coeficiente de proporcionalidade é conhecido como permeabilidade (K). Na infiltração retilínea, se a pressão de injeção (P_{inj}) é constante, então o tempo (t_{ff}) requerido para frente de fluxo do fluido alcançar uma posição (x_{ff}) particular dentro do molde pode ser

obtido pela Equação (3), onde ϵ ($\epsilon = 1 - V_f$, sendo V_f a fração volumétrica de fibras) é a porosidade do meio poroso fibroso antes da moldagem.

$$t_{ff} = \frac{\epsilon \cdot \mu}{2 \cdot K \cdot P_{inj}} \cdot x_{ff}^2 \quad (3)$$

Na infiltração radial, o tempo requerido para o fluido, que passa por uma porta de injeção com raio r_{inj} , preencher uma região de raio r_{ff} dentro do molde é dado pela Equação (4), sendo aplicada até que a frente de fluxo alcance a parede do molde.

$$t_{ff} = \frac{\epsilon \cdot \mu}{2 \cdot K \cdot P_{inj}} \cdot \left(r_{ff}^2 \cdot \ln \left(\frac{r_{ff}}{r_{inj}} \right) - \frac{1}{2} \cdot (r_{ff}^2 - r_{inj}^2) \right) \quad (4)$$

Assim, em uma infiltração retilínea, a declividade da reta obtida em gráficos que relacionam o quadrado da posição da frente de fluxo do fluido com o tempo indica a permeabilidade do meio poroso ou do reforço de fibras.

3.5.2- VARTM (Vacuum-Assisted Transfer Molding)

O VARTM é um processo de manufatura de compósitos atrativo e acessível, pois se consegue produzir peças de grandes ou pequenas dimensões com boa qualidade (baixo teor de vazios) [38] e com baixo custo na construção de moldes.

O processo de VARTM é uma técnica na qual a resina é transferida através do reforço pela aplicação de pressão à vácuo. O ar inicial que existe no reforço e expelido na preparação para a injeção; para fazer isso, a linha de entrada é mantida fechada enquanto o vácuo é aplicado no sistema. Quando a linha de entrada é aberta, é criado um gradiente de pressão que conduz a resina para impregnar a fibra (Figura 6) [39].

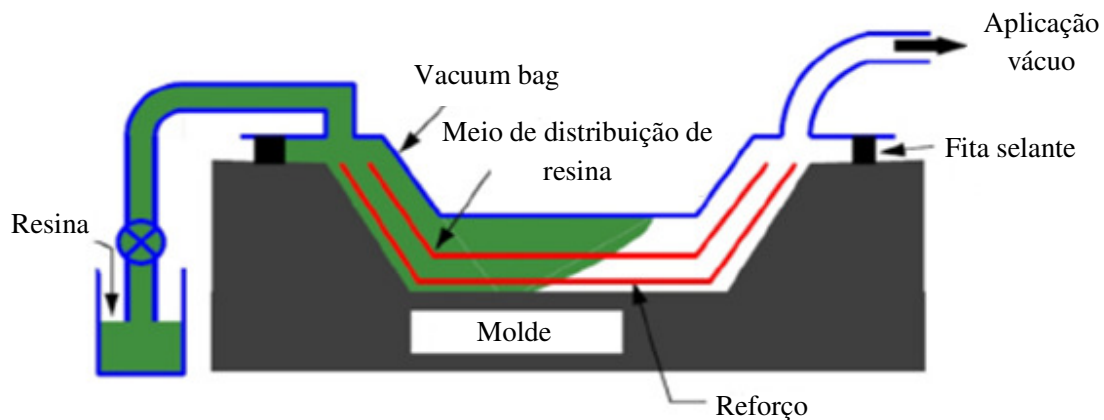


Figura 6- Processo VARTM [39].

As etapas do processo VARTM podem ser definidas como:

- (1) Reforço seco é colocado no molde;
- (2) Um meio de distribuição de resina é colocado na pré-forma para acelerar o fluxo;
- (3) A última camada é coberta com um plástico impermeável denominado *vacuum bag* e selado com uma fita;
- (4) O vácuo é aplicado na camada superior;
- (5) A linha de resina é aberta e a resina começa a impregnar a pré-forma;
- (6) A impregnação é completada, a resina cura, e a peça é desmoldada.

Algumas das vantagens em usar a técnica de VARTM são: Baixo custo de processo e construção de molde, comparado a processos como *hand lay-up* e *autoclaving*; boas propriedades mecânicas, elevado teor de fibra (V_f) e baixo teor de vazios; com benefícios ao meio ambiente e à saúde (o molde fechado previne a emissão de estireno) [20].

Esta tecnologia de processamento é usada principalmente para a manufatura de estruturas de compósitos de grandes dimensões, como por exemplo cascos de embarcações, chegando a 16,4 m de comprimento, 4,5 m de largura e 2,4 m de altura. Outro exemplo são as pás de turbinas eólicas, com até 20 m de comprimento, entre outras estruturas grandes [20].

Alguns estudos foram realizados recentemente sobre o processo de VARTM. Uma das técnicas estudadas envolve o controle do fluxo de resina usando indução localizada de

calor, através de imagens que detectam locais onde não estão acontecendo a impregnação uniforme. Nestes locais, o aquecimento é acionado com o objetivo de reduzir a viscosidade da resina e assim melhorar a impregnação pontual [38]. Também, como algumas estruturas apresentam complexidade de forma e grandes dimensões, estudou-se o controle da taxa de fluxo durante o processo, para que a impregnação seja a melhor possível em locais onde a permeabilidade é baixa [40].

3.5.3- RTM *Light*

O RTM *Light* é uma tecnologia inovadora complementar ao RTM tradicional. Com a utilização de matérias-primas desenvolvidas exclusivamente para este processo e com um bom controle de parâmetros de processo, componentes de alta qualidade são fabricados.

O bom funcionamento do processo começa pelo desenvolvimento do molde e do contra-molde (Figura 7) [41]. O molde pode ser construído de maneira similar aos usados para a moldagem manual ou *spray-up*, já o contra-molde é leve e pode ser translúcido para a visualização do fluxo da resina, nele é feito um canal periférico para injeção da resina além do sistema de fechamento do molde/contra-molde por vácuo. Por ser um processo à baixa pressão, o molde/contra-molde é simples e barato, comparado a outros processos de injeção líquida, e podem ser construídos de compósito, não sendo necessário o uso de reforço estrutural.

O ponto de injeção é um orifício localizado no contra-molde, por onde é injetada a resina, que flui pela canaleta ao longo de toda a extensão do perímetro contra-molde sob pressão, convergindo eventualmente para o ponto de vácuo (Figura 8). O ponto onde será aplicada a pressão negativa (vácuo) também fica localizado no contra-molde, e deve ser muito bem dimensionado para que nenhuma área da cavidade fique com ar aprisionado, dificultando a impregnação da resina.

Outro ponto importante na construção do contra-molde, são as duas borrachas de vedação, a primeira tem com função evitar a passagem de resina e a entrada de ar, e a segunda serve para vedar a entrada de ar para que o vácuo faça o travamento

molde/contramolde. A aba entre as duas borrachas deve ter no mínimo 150 mm para que o fechamento do molde/ contramolde seja eficaz.

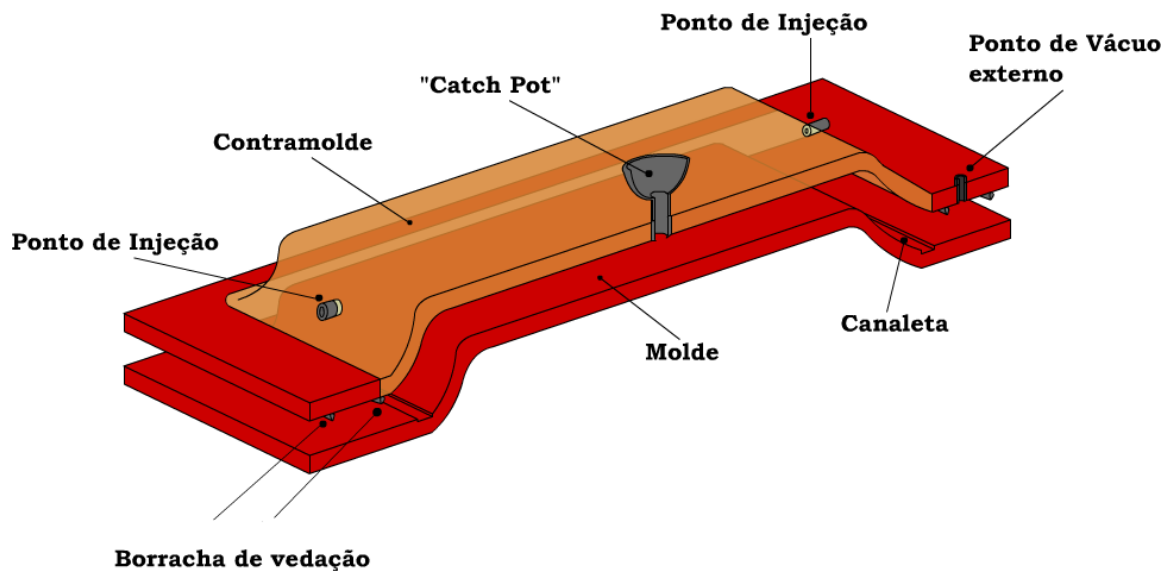


Figura 7- Partes do molde RTM *Light* [41].

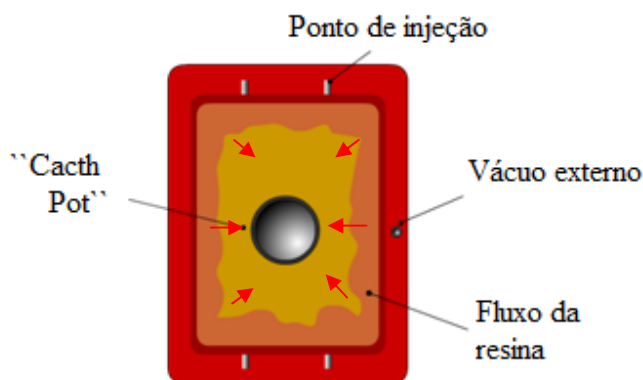


Figura 8- Vista superior molde RTM *Light* [41].

O processo de RTM *Light* é simples, mas os diferentes parâmetros como pressão de injeção e vácuo, qualidade do vácuo de travamento molde/contramolde e a matéria prima devem ser cuidadosamente escolhidos, pois podem prejudicar a eficiência do RTM *Light* [42].

Para a produção de peças por RTM *Light*, o molde e o contramolde devem ser preparados. A superfície deve ser limpa com jato de ar para que não fiquem sujeiras que possam prejudicar o acabamento final da peça. Logo após, o desmoldante é aplicado sobre a superfície, para que a peça depois de curada não tenha aderência e não prejudique a superfície do contramolde/molde.

O *gelcoat* deve ser aplicado sobre o molde, tendo como objetivo dar acabamento final para a peça ou preparar para que seja posteriormente pintada. Quando o *gelcoat* estiver curado, a manta/tecido é colocada com muito cuidado, pois todos os espaços devem ser preenchidos pelo reforço fibroso e também não se pode exceder o limite da primeira borracha de vedação, caso contrário serviria como rota de escape de ar e excesso de resina.

Então, o contra-molde pode ser encaixado no molde. Como na maioria dos casos, o molde/contramolde são travados por vácuo, a primeira ação é aplicar o vácuo de vedação e verificar a sua eficiência, normalmente a uma pressão negativa de 0,7 bar (medida do vacuômetro).

Em seguida, a pressão de vácuo na cavidade é ativada (normalmente 0,6 bar dependendo da peça) e logo após a pressão de injeção positiva da resina também é ativada (normalmente 0,7 bar), começando a impregnação da resina no reforço. No momento em que a cavidade é totalmente preenchida e a resina chega até o recipiente, a pressão de injeção deve ser desligada e as mangueiras que levam a resina até o contramolde são cortadas e fechadas, operação importante para que não entrem bolhas de ar na mangueira/resina. A pressão de vácuo permanece acionada até a cura da resina. Após o tempo de cura da resina, o contra-molde pode ser retirado e a peça desmoldada, podendo então requerer operações de acabamento final.

As vantagens que o processo RTM *Light* possui em relação ao RTM e o VARTM são: Maior rapidez de processo; menor tempo de cura (resinas especiais); maior exatidão das peças; menor custo de matérias-primas; melhor acabamento e maior estabilidade dimensional.

O processo RTM *Light* pode usar desde mantas comuns de fibra de vidro, que apresentam menor moldabilidade em relação às mantas moldadas para produção de peças de alta qualidade, até as chamadas mantas moldáveis, que consistem de duas mantas de fibra de vidro picada com um núcleo de não tecido sintético (em geral, polipropileno ou

polietileno) com gramaturas variadas (Figura 9). As mantas superiores e inferiores conferem excelentes propriedades mecânicas ao material laminado, enquanto o núcleo de polipropileno promove o fluxo de resina.



Figura 9- Manta de fibra de vidro com núcleo de PP, da Owens Corning.

3.5.4- Parâmetros do processo

Para uma boa moldagem é necessário que o ar residual do meio fibroso seja totalmente eliminado e a resina impregne todos os espaços vazios do reforço. Alguns parâmetros como: propriedades das matérias-primas, do produto e do processo são de fundamental importância para que isso ocorra. Caso contrário, defeitos nos componentes moldados podem ocorrer, por exemplo, devido à impregnação parcial do reforço ou à formação de micro-vazios durante o estágio de infiltração [27].

Muitas pesquisas são realizadas para compreensão do escoamento no interior do molde, mas o modelo Nedanov-Advani relaciona o escoamento no leito de injeção de resina com o modelo de Darcy no interior do molde [43]. Para Masterbergen [44], todos os componentes que constituem o sistema de injeção de resina (conectores, conexões, válvulas e mangueiras) devem ser modelados para uma real compreensão do processo. O fluxo é descrito em função da perda de pressão, da viscosidade e de uma constante K que engloba toda a informação geométrica do sistema de injeção de resina. Essa constante é considerada como a permeabilidade equivalente do sistema de injeção, resultando em uma equação similar à de Darcy [45]. Parâmetros do processo como pressão de injeção e gradiente de temperatura devem ser otimizados [46, 47] para que o acabamento final do compósito seja adequado.

Programas de simulação são usados para prever o perfil de injeção de resina e assim avaliar tempo de preenchimento, pontos de impregnação deficiente, além de determinar pontos de injeção e de saída de ar/resina [48]. Por isso alguns parâmetros devem ser conhecidos como viscosidade da resina, permeabilidade do reforço, gradiente de pressão e forma geométrica da peça

Alguns programas de simulação de fluxo podem ser utilizados aumentando a confiança no projeto do molde/contramolde, dentre os quais se destaca o FLUENT. O tempo de preenchimento da cavidade também pode ser estimado e deve ficar abaixo do tempo de cura da resina [49].

O bom funcionamento do processo RTM *Light* depende diretamente das matérias-primas, por este motivo existem vários estudos a respeito deste assunto que envolvem modelos e simulações que descrevem o fluxo do fluido durante a impregnação do reforço [20]. O fluxo da resina e o preenchimento do molde podem ser eficientemente modelados e controlados baseados em algumas variáveis importantes, tais como a viscosidade do fluido, a porosidade e a permeabilidade do reforço [50]

4- MATERIAIS E MÉTODOS

4.1- Materiais

Os materiais utilizados neste estudo foram:

- ✓ Resina poliéster insaturada ortoftálica UCEFLEX 5518 Elekeiroz, com as características descritas na Tabela 3.
- ✓ Reforço: Manta de fibra de vidro-E (450 g/m²) e reforço híbrido com núcleo de PP (polipropileno) (350/250/350 g/m²), Owens Corning. A densidade da fibra de vidro é de 2,52 g/cm³ e do PP é de 0,91 g/cm³.
- ✓ Iniciador: Peróxido de metil-etil-cetona (P-MEK), BUTANOX M-50- Akzo Nobel, 3% em relação ao volume da resina.
- ✓ Carga: Carbonato de cálcio natural, ITAP C325.

Tabela 3- Características da resina poliéster [51].

Propriedades	Norma	Unidade	Valores
Viscosidade Brookfield a 25°C	ASTM D - 2196	cP	90 - 120
Tempo de gel ⁽¹⁾ a 25°C	ASTM D - 2471	min	6 - 11
Teor de estireno	-----	%	45 máximo
Densidade (25°C)	ASTM D - 1475	g/cm ³	1,07 - 1,19
Índice de acidez	ASTM D - 1639	mg KOH/g	30 máxima

(1) Catálise para obtenção do tempo de gel: 100 g de resina pura à 25 °C, 1,0 cm³ de peróxido de acetilacetona (AAP) e 0,1 cm³ de DMA.

Tabela 4- Nomenclatura utilizada para os diferentes sistemas estudados.

Nomenclatura	Teor volumétrico de resina (%)	Teor volumétrico de CaCO ₃ (%)	Teor volumétrico de reforço (%)
P100 ¹	100	-	-
P95/C5 ¹	95	5	-
P90/C10 ¹	90	10	-
P85/C15 ¹	85	15	-
P80/C20 ¹	80	20	-
P75/C0/F25 ²	75	-	25
P70/C5/F25 ²	70	5	25
P65/C10/F25 ²	65	10	25
P60/C15/F25 ²	60	15	25
P55/C20/F25 ²	55	20	25
P75/C5/F20 ²	75	5	20
P70/C5/F25 ²	70	5	25
P65/C5/F30 ²	65	5	30
P90/C0/F10 ²	90	-	10
P85/C5/F10 ²	85	5	10
P80/C10/F10 ²	80	10	10
P75/C15/F10 ²	75	15	10
P70/C20/F10 ²	70	20	10
P90/C0/FP10 ³	90	-	10
P85/C5/FP10 ³	85	5	10
P80/C10/FP10 ³	80	10	10
P75/C15/FP10 ³	75	15	10
P70/C20/FP10 ³	70	20	10

¹ Sistemas resina CaCO₃.

² Para medir a permeabilidade por RTM e moldar compósitos P55/C20/F25.

³ Manta de fibra de vidro com núcleo de PP, moldado por RTM e RTM *Light*.

4.2- Métodos

4.2.1- Equipamento RTM

Na Figura 10 tem-se uma visão geral do aparato experimental RTM disponível no LACOMP/UFRGS e de alguns dos seus componentes. A lista de equipamentos inclui: compressor, vaso de pressão, molde superior em vidro reforçado, molde inferior em aço, controlador de pressão, transdutores de pressão, sistema de aquisição de dados e câmera.



Figura 10- Foto do aparato experimental RTM do LACOMP/UFRGS: (a) Vaso de pressão, (b) Molde superior em vidro reforçado, (c) Molde inferior em aço, (d) Controlador de pressão (*Druck*), (e) Transdutores de pressão, (f) Sistema de aquisição de dados e (g) Câmera.

O aparato experimental RTM foi utilizado para estimar a permeabilidade, para moldar o compósito P55/C20/F25 e para verificar o teor de resíduos.

4.2.1.1- Determinação da permeabilidade usando o equipamento RTM

Os experimentos RTM de permeabilidade foram realizados para os sistemas P75/C5/F20, P70/C5/F25 e P65/C5/F30, mantendo a pressão de injeção constante pré-ajustada em 0,2 bar (no controlador de pressão *Druck*), para avaliar a variação da permeabilidade com a fração volumétrica de fibras. Também foi avaliada a influência do CaCO₃ adicionado à resina na permeabilidade do reforço nas infiltrações realizadas com as amostras P75/C0/F25, P70/C5/F25, P65/C10/F25, P60/C15/F25 e P55/C20/F25, onde se manteve a fração volumétrica de fibras e uma pressão de injeção pré-ajustada em 0,2 bar (*Druck*).

As medidas de permeabilidade também foram feitas para os reforços com núcleo de polipropileno (PP), para as amostras P90/C0/FP10, P85/C5/FP10, P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10, com uma pressão de injeção pré-ajustada em 0,1 bar (*Druck*).

O tempo de preenchimento do molde foi definido como o tempo para a resina preencher todo o reforço fibroso.

4.2.2- Fabricação do molde para RTM *Light*

O molde RTM *Light* foi fabricado por uma empresa especializada na fabricação deste tipo de molde, em um desenvolvimento conjunto com LACOMP/UFRGS. O molde foi projetado para moldar uma peça com o formato de uma bandeja, com espessura de 3 mm, sendo que as outras medidas estão destacadas na Figura 11.

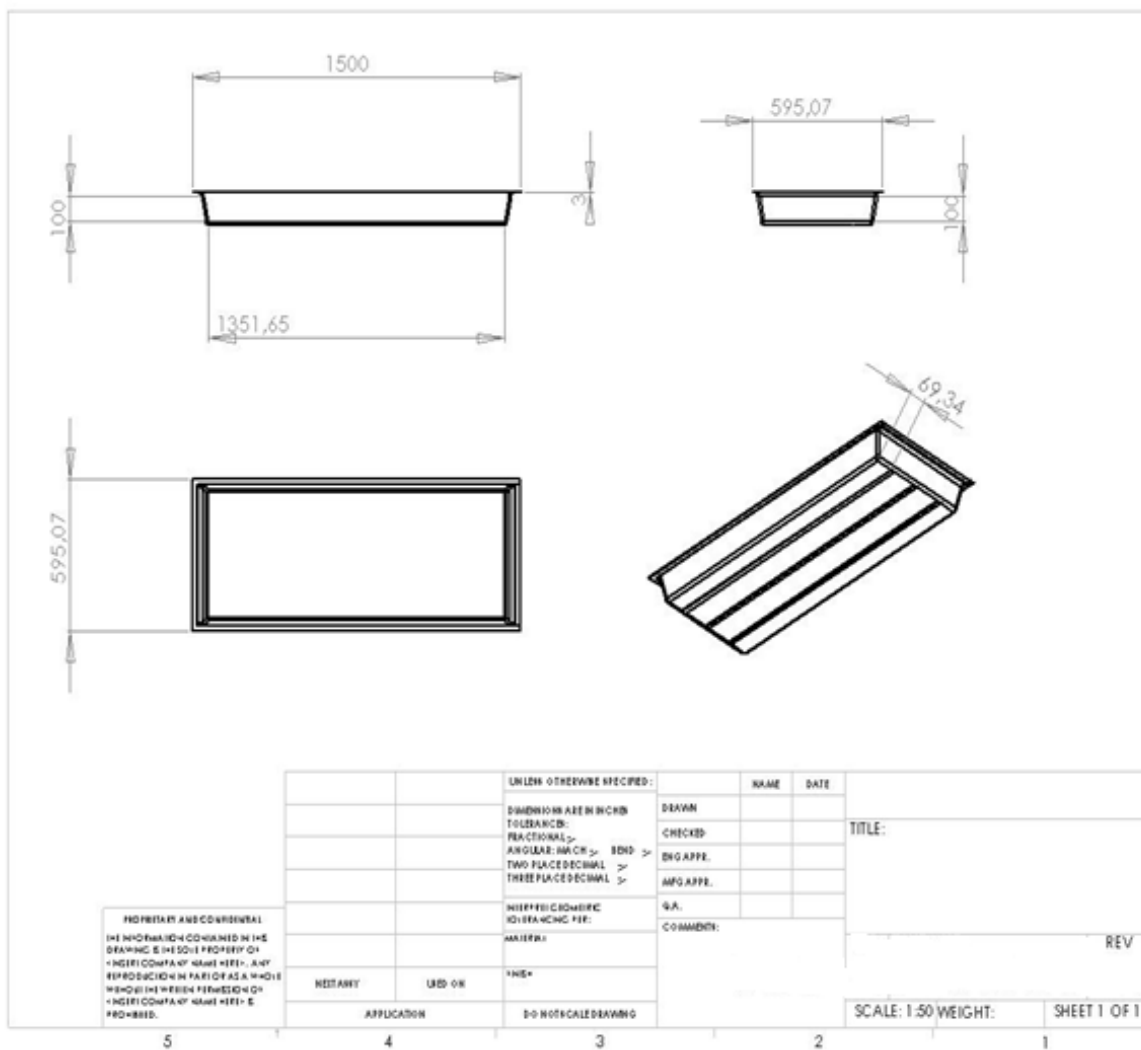


Figura 11- Desenho da peça a ser moldada por RTM *Light*.

Como pode ser visto na Figura 12, o equipamento de moldagem por RTM *Light* é constituído por um vaso de pressão, onde é colocada a resina para que seja feita a injeção no molde, uma bomba de vácuo para aplicar o vácuo interno e o externo, quatro pontos de injeção, o molde RTM *Light* e o vacuômetro.

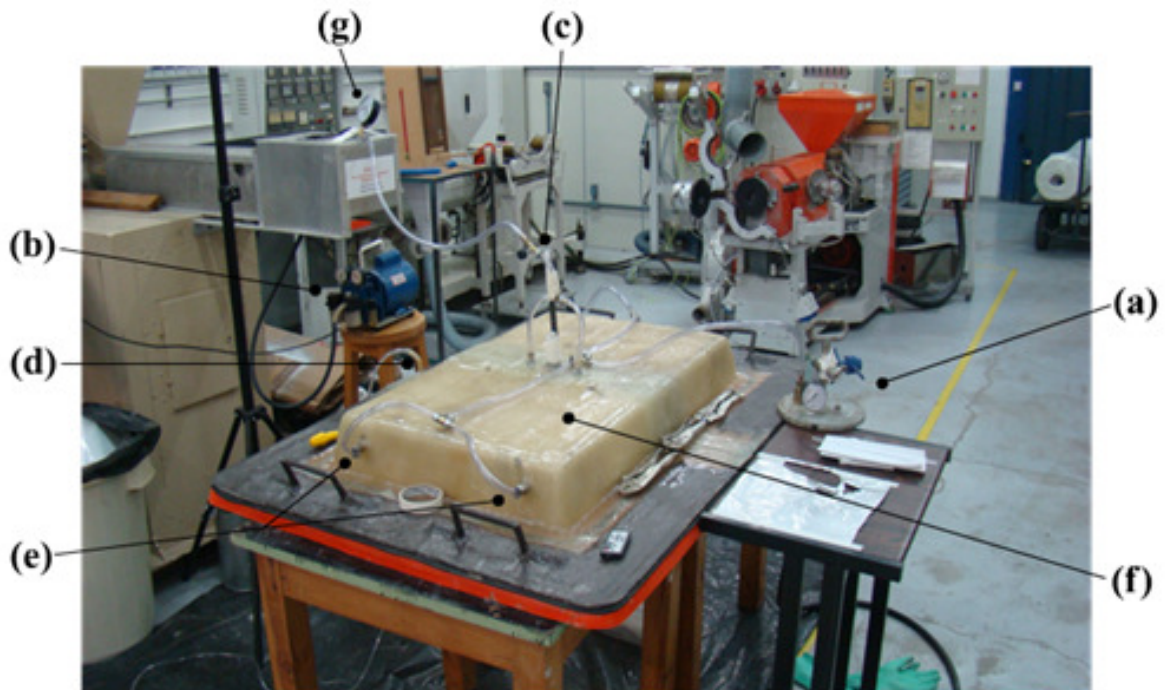


Figura 12- Equipamento RTM *Light* com o molde construído: vaso de pressão (a), bomba de vácuo (b) para aplicar o vácuo interno (c) e o externo (d), quatro pontos de injeção (e), molde RTM *Light* (f) e vacuômetro (g).

4.2.3- Caracterização das misturas resina/ CaCO_3

4.2.3.1- Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade muito importante do fluido no que se refere ao processo de moldagem por RTM e RTM *Light*. Medidas de viscosidade foram realizadas nos sistemas P100, P95/C5, P90/C10, P85/C15 e P80/C20, nas temperaturas de 15, 20, 25 e 30°C. O viscosímetro usado foi o Brookfield HBDV-II+C/P com os *spindles* S40 e S51.

4.2.3.2- Tempo de gel e temperatura máxima de cura

O tempo de gel e a temperatura máxima de cura da resina nos sistemas P100, P95/C5, P90/C10, P85/C15 e P80/C20 foram determinados conforme o método da *Society of the Plastics Industry* (SPI) [21] em conjunto com a norma ASTM D2471 [51]. Neste ensaio, realizado a 25°C, as medidas de temperatura e tempo são coletadas a partir da adição do iniciador à resina e se encerra no momento em que a temperatura começa a diminuir, após a temperatura máxima de cura. Maiores detalhes de como determinar o tempo de gel podem ser encontrados na referida literatura.

Para avaliar o comportamento de cura da resina poliéster e dos sistemas P100, P95/C5, P90/C10, P85/C15 e P80/C20 com P-MEK, foi utilizada a calorimetria diferencial de varredura (DSC), em um equipamento TA modelo Q20 V24.2, em temperaturas entre 20 a 250°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.2.3.3- Análise por termogravimétrica (TGA)

A resina poliéster, o CaCO₃, a fibra de vidro e o polipropileno, foram analisados separadamente por TGA, no equipamento da TA Instruments modelo 2050. As análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min até 1000°C.

4.2.4- Moldagem de compósitos por RTM *Light*

A primeira etapa na moldagem do compósito foi passar o selante e o desmoldante no molde/contramolde. Após a secagem do desmoldante, o reforço foi colocado no molde. O molde foi fechado e o vácuo externo aplicado (-0,5 bar no vacuômetro), verificando-se se

o molde está bem selado. Com a resina preparada, ou seja o iniciador já misturado, o vaso de pressão foi preparado para começar a injeção (0,3 bar no manômetro), e depois de 1 min de injeção, o vácuo interno (- 0,3 no vacuômetro) era acionado. Quando o molde era totalmente preenchido, o vácuo interno era desligado e a injeção interrompida. Após 24 h do fim da moldagem, a temperatura ambiente, o compósito é desmoldado e colocado em uma estufa (Figura 13) por 8 h a uma temperatura de 90 °C para fazer a pós-cura do compósito.

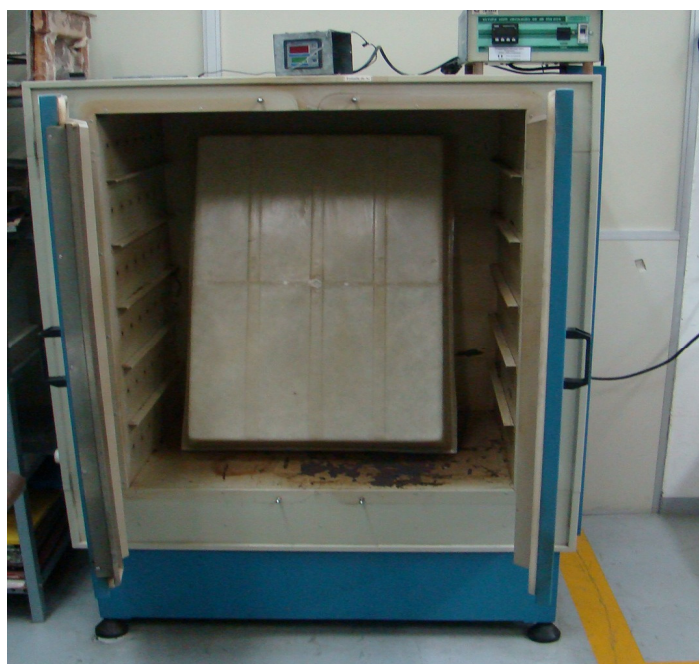


Figura 13- Estufa para fazer pós-cura do compósito moldado.

Foram moldadas por RTM *Light* os sistemas com a resina pura e com quatro diferentes teores de CaCO_3 (5, 10, 15 e 20% em massa), conforme pode ser visto na Tabela 4, com a nomenclatura dos compósitos. Estes sistemas continham polipropileno como núcleo do reforço.

Os corpos de prova foram obtidos a partir dos compósitos moldados no molde RTM *Light* (Figura 14) primeiramente com o auxílio de uma serra fita e posteriormente com uso de uma CNC para obtenção das dimensões desejadas. Os corpos de prova obtidos das

bandejas pós-curadas foram climatizados durante pelo menos 48 h em temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade de $50 \pm 5\%$ controlados antes da realização dos ensaios.

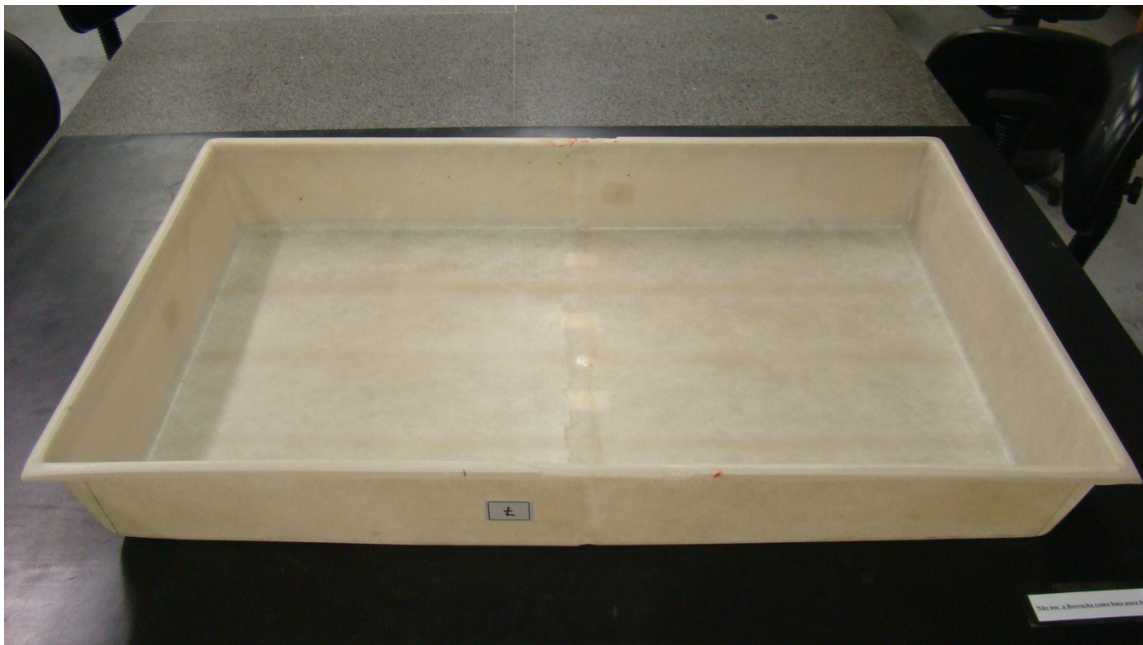


Figura 14- Compósito moldado por RTM *Light*.

4.2.5- Caracterização dos compósitos

4.2.5.1- Densidade

Com a determinação desta propriedade pode-se calcular a resistência específica e relacionar o custo ao peso da amostra. A densidade da resina pura e dos sistemas P90/C0/FP10, P85/C5/FP10, P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10 foram medidas pelo método de Arquimedes [3, 52]. Foram medidas 10 amostras de cada sistema, com uma massa mínima de 2,0 g cada.

4.2.5.2- Fração volumétrica de vazios

O teor de vazios dos sistemas P90/C0/FP10, P85/C5/FP10, P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10, foi determinado usando cada valor de densidade medido no item anterior, de acordo com a Equação 5 [3].

$$V_V\% = 100 - 100 \cdot \rho_C \cdot \left(\left(\frac{M_F}{\rho_F} \right) + \left(\frac{M_M}{\rho_M} \right) + \left(\frac{M_{cc}}{\rho_{cc}} \right) \right) \quad (5)$$

onde: $V_V\%$ fração volumétrica de vazios, ρ_C densidade dos compósitos, ρ_F do reforço, ρ_M da matriz, ρ_{cc} do CaCO_3 , M_F fração em massa do reforço, M_M da matriz e M_{cc} e do CaCO_3 .

4.2.5.3- Determinação da fração volumétrica de reforço (% V_f)

Para a determinação da fração volumétrica de reforço nos compósitos foi usada a Equação 6 [3]:

$$\%V_f = \frac{\left(\frac{m_F}{\rho_F} \right)}{V_{\text{compósito}}} \cdot 100\% \quad (6)$$

onde: m_F é a massa total de reforço; ρ_F é a densidade do reforço e $V_{\text{compósito}}$ é o volume total do compósito.

4.2.5.4- Análise de pós-cura

Para avaliar o seu comportamento com a pós-cura [53], os sistemas P90/C0/FP10, P85/CC5/FP10, P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10 foram analisados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) no mesmo equipamento descrito anteriormente, em temperaturas entre 20 e 250°C com taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.2.5.5- Teor mássico de CaCO₃

Para avaliar a distribuição de CaCO₃ ao longo de um compósito moldado por RTM retilíneo, foi usada a norma ASTM D5630. O compósito tinha dimensões de 320 × 150 × 3,6 mm e foi utilizada a amostra P55/C20/F25, pois é a amostra com maior teor de CaCO₃, com P-MEK (Figura 15). As posições de análise foram a região central e uma das bordas. As amostras foram retiradas a cada 1,6 cm na direção principal, tendo 1,2 cm de largura e 3 cm comprimento. Para a determinação do teor de CaCO₃, foi feita a queima em mufla a 560°C por 25 min dessas amostras e foi avaliada a massa antes e após esta queima.

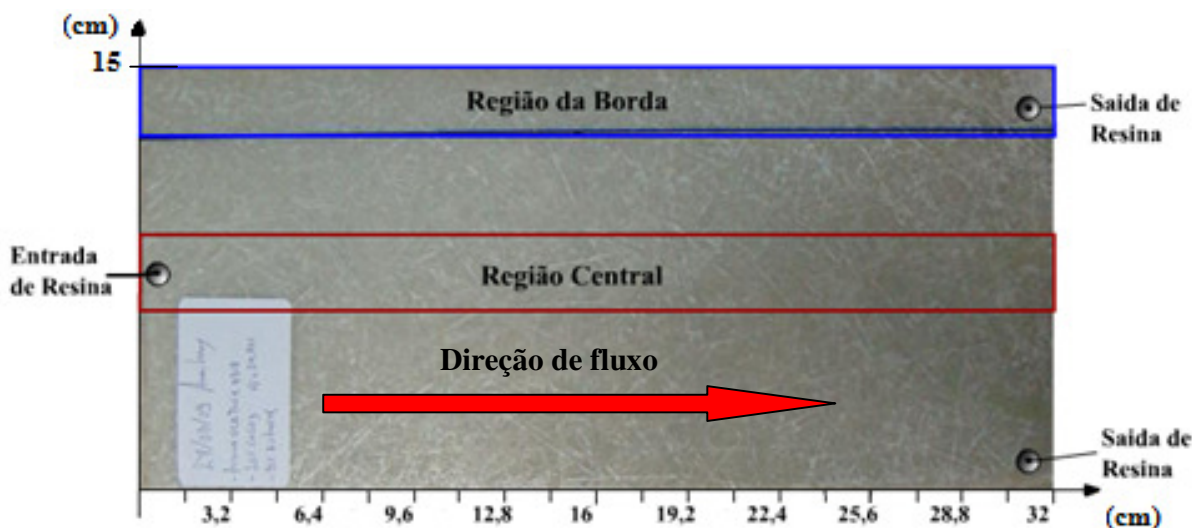


Figura 15- Compósito P55/C20/F25 moldado por RTM.

A avaliação da distribuição de CaCO_3 também foi feita para os compósitos moldados por RTM *Light*, sendo os locais de retirada dos CPs ilustrados na Figura 16. As análises foram feitas para os sistemas: P90/C0/FP10, P85/C5/FP10, P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10. As amostras foram retiradas de regiões pré-determinadas, denominadas R1, R2 e R3 (12 amostras, a cada 12,5 cm a partir do ponto inicial) de um extremo ao outro da bandeja.

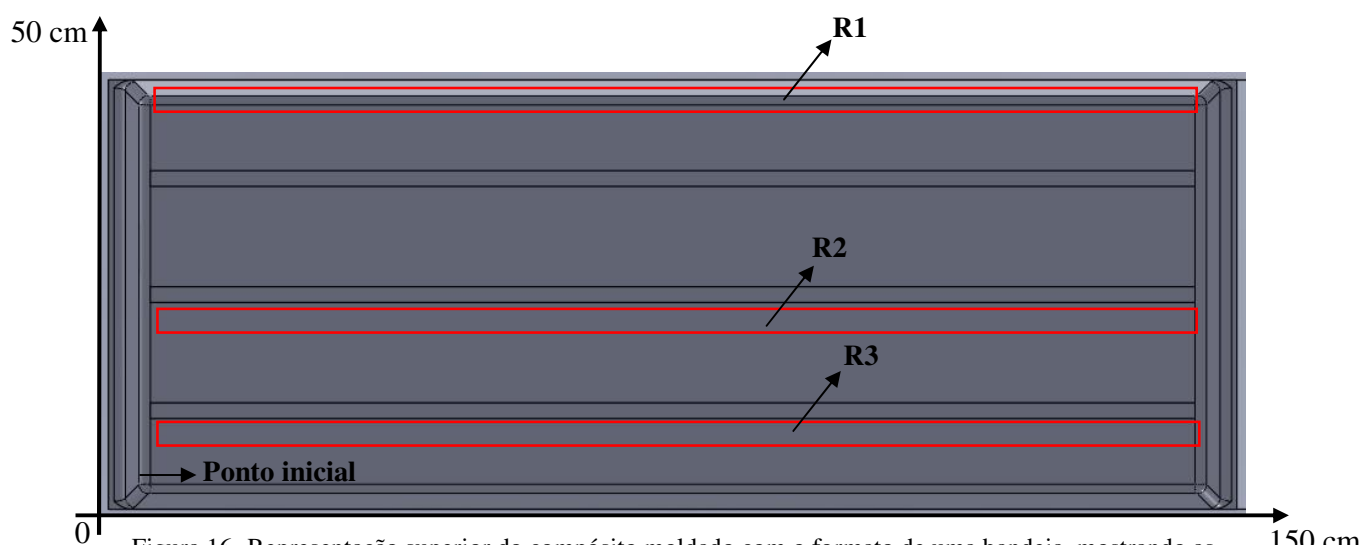


Figura 16- Representação superior do compósito moldado com o formato de uma bandeja, mostrando as zonas de obtenção dos corpos-de-prova para $\% \text{CaCO}_3$.

4.2.6- Ensaios Mecânicos

4.2.6.1- Ensaio de dureza Barcol

A dureza pode ser definida como a resistência que um material oferece a uma deformação plástica na sua superfície. O ensaio de dureza Barcol foi realizado de acordo com a norma ASTM D2583 em um equipamento Bareiss Pruefgeraetebau GmbH D-89610 Oberdischingen. A dureza foi medida nos sistemas P90/C0/FP10, P85/C5/FP10, P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10, sendo 20 medidas em cada sistema.

4.2.6.2- Ensaio de impacto

O ensaio de impacto consiste em medir a quantidade de energia absorvida por uma amostra do material quando submetido à ação de um choque com energia conhecida. O ensaio de impacto realizado foi o Izod sem entalhe, em um aparelho de impacto CEAST, com martelo de 5,5 J, conforme a norma ASTM D256-04. A resistência ao impacto foi medida nos sistemas P90/C0/FP10, P85/C5/FP10, P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10, usando 10 medidas para cada sistema.

4.2.6.3- Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (*short beam*)

Os compósitos produzidos foram também caracterizados em ensaios *short beam*. A norma recomenda que a geometria dos corpos de prova seja: comprimento (l) = $6 \times$ espessura e largura (b) = $2 \times$ espessura. Foram utilizados 20 corpos de prova para cada sistema e a razão s/t (*span/thickness*) foi de 4:1.

O ensaio *short beam* mede a resistência ao cisalhamento interlaminar do laminado [54], e pode avaliar indiretamente a adesão interfacial entre a fibra de vidro, a resina poliéster e o CaCO_3 [55]. O ensaio foi realizado no equipamento EMIC (LD – 2000), de acordo com a norma ASTM D2344/D2344M-06. A resistência *short beam* foi calculada através da Equação 7, onde P é a carga máxima registrada, b e h são a largura e a espessura do corpo de prova, respectivamente (Figura 17). A resistência ao cisalhamento foi medida para os sistemas P90/C0/FP10, P85/C5/FP10, P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10, sendo feitas 20 medidas para cada sistema.

$$\text{Resistência short beam} = \frac{0,75P}{bh} \quad (7)$$

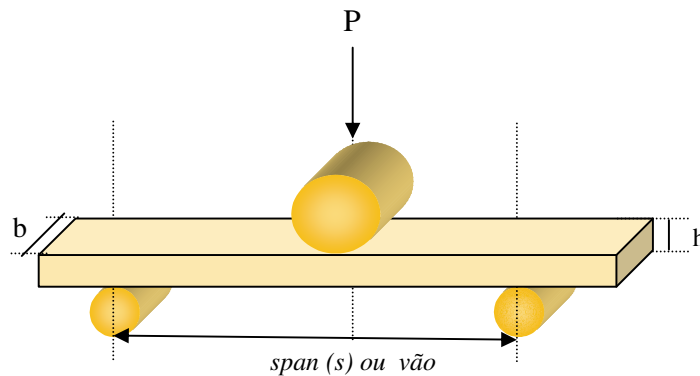


Figura 17- Esquema simulando o ensaio *short beam* em 3 pontos.

Foram tiradas fotos das amostras fraturadas por cisalhamento com o objetivo de verificar se houve o cisalhamento nas camadas intermediárias dos compósitos. O equipamento usado foi o Microscópio ótico Carl Zeiss, Axio Scope com uma fonte de alimentação SNT 12V 100W e uma câmera Canon.

4.2.6.4- Ensaio de flexão

O ensaio de flexão foi realizado conforme a norma ASTM D790-03 em uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL 2000. Valores de resistência à flexão foram obtidos para os sistemas P90/C0/FP10, P85/C5/FP10, P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10.

4.2.6.5- Ensaio de tração:

O ensaio de tração dos compósitos foi realizado conforme a norma ASTM D3039-00 em uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL 2000 com velocidade de 2 mm/min, com o uso de extensômetro. Foram obtidos valores de módulo, resistência máxima e alongamento na ruptura, para os sistemas P90/C0/FP10, P85/C5/FP10, P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10.

4.2.7- Análise morfológica por Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Estudou-se a morfologia dos compósitos formados por resina/fibra de vidro/ CaCO_3 , pela observação de amostras após imersão em nitrogênio líquido. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura Jeol modelo 6060, operado a 10 keV.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Caracterização da mistura

5.1.1- Viscosidade

Os resultados de viscosidade da resina pura e das diferentes misturas estão representados na Figura 18. A adição de CaCO_3 à resina e a diminuição da temperatura aumentam a viscosidade da resina [56]. Com a diminuição da temperatura da mistura, diminui a energia cinética média das moléculas, tornando mais efetivas as forças intermoleculares e com isso maior a viscosidade. Já a adição de CaCO_3 provavelmente aumenta o atrito entre as moléculas, com isso diminui a fluidez da resina e aumenta a viscosidade do sistema. Com o aumento da viscosidade do fluido, aumenta o tempo esperado de preenchimento do meio fibroso, como será visto posteriormente no trabalho.

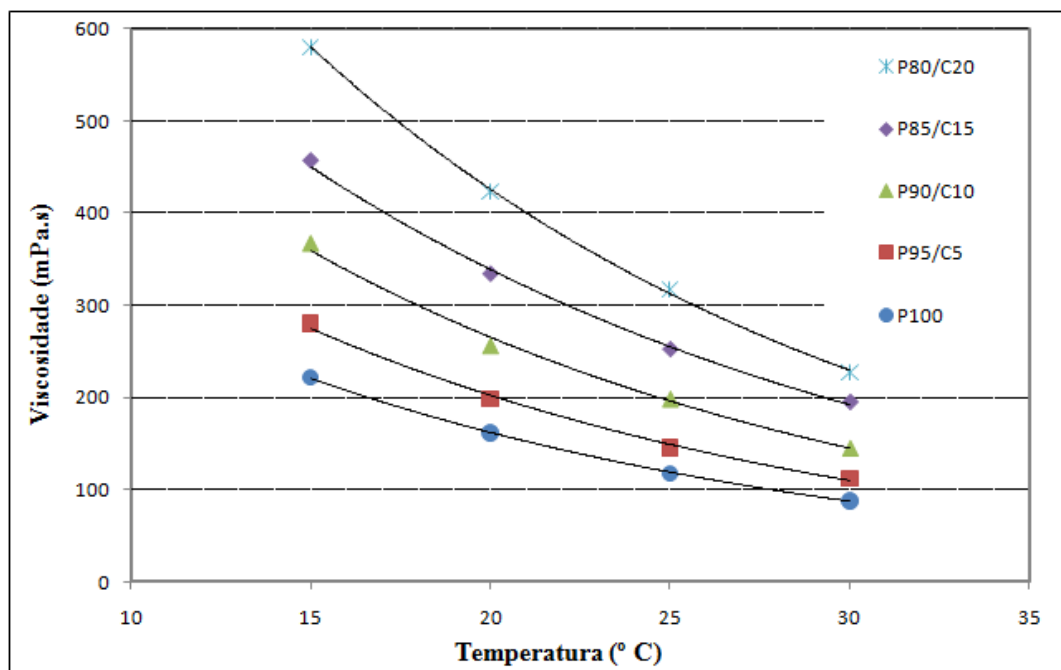


Figura 18- Variação da viscosidade da resina com o teor de CaCO_3 e a temperatura.

5.1.2- Análise de cura por DSC

Os resultados de DSC dos sistemas P100, P95/C5, P90/C10, P85/C15 e P80/C20 estão na Tabela 5 e curvas típicas estão mostradas na Figura 19. Observou-se que, de maneira geral, adição de CaCO_3 à resina, diminui a entalpia da reação. Este comportamento pode ser justificado pela possibilidade do CaCO_3 atuar como uma barreira para a dissipação do calor liberado durante a reação de cura e, também por diminuir a quantidade relativa de resina com adição de CaCO_3 [23]. Porém, mesmo quando este último fator é considerado (ver Tabela 5) ainda se percebe a diminuição do ΔH da reação com a adição de CaCO_3 . Portanto, acredita-se que o CaCO_3 iniba a dissipação do calor durante a reação de cura, reduzindo a entalpia da reação.

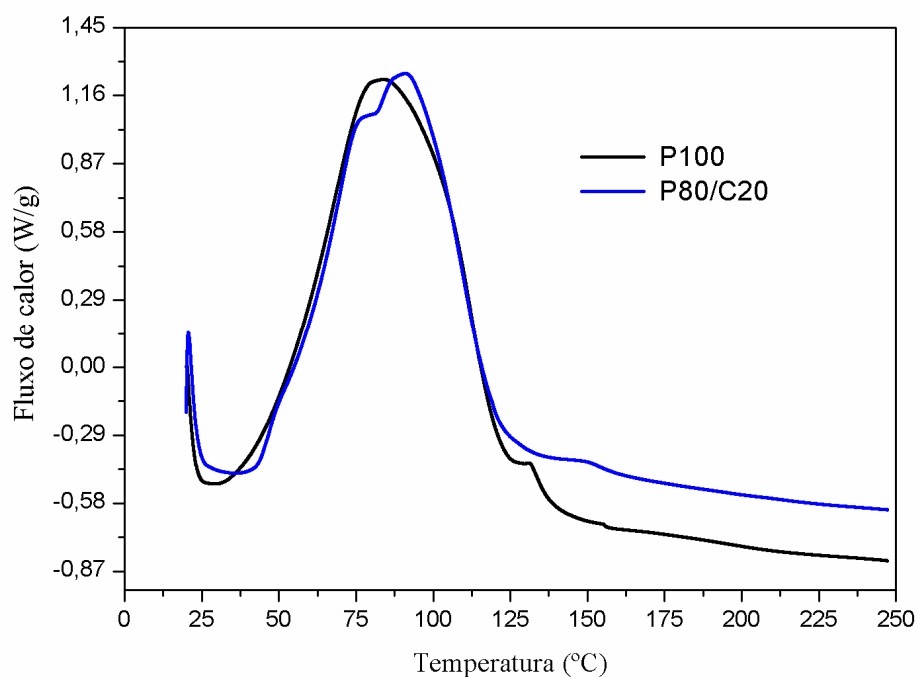


Figura 19- Curvas DSC dos sistemas P100 e P80/C20.

Tabela 5- Comportamento de cura dos diferentes materiais P100, P95/C5, P90/C10, P85/C15 e P80/C20.

Materiais	ΔH		$T_{\text{máxima}} (^{\circ}\text{C})$
	(J/g _{total})	(J/g _{resina})	
P100	729,3	729,3	97,2
P95/C5	663,9	698,8	82,0
P90/C10	695,8	773,1	86,9
P85/C15	540,7	635,3	80,8
P80/C20	465,8	582,2	90,8

5.1.3- Tempo de gel e temperatura máxima de cura

No ensaio utilizando-se o método da SPI, as curvas exotérmicas obtidas (Figura 20) e os resultados compilados a partir destas (Tabela 6), indicam que a temperatura de gel e a temperatura máxima de cura diminuem e o tempo de gel aumenta com adição de CaCO_3 . Isso ocorre por que, com o aumento do teor de CaCO_3 na resina, a reatividade do sistema tende a diminuir, já que o CaCO_3 possui uma condutividade térmica ($2,4 - 3,0 \text{ WK}^{-1} \text{ m}^{-1}$) baixa e passa a atuar como inibidor da reação [23].

Estes dados confirmam os resultados obtidos por DSC, a baixa condutividade térmica do CaCO_3 faz com que a temperatura máxima de cura seja reduzida o que, por sua vez, reduz a cinética de cura. A reação de reticulação se dá por decomposição térmica do iniciador que, por sua vez, ataca as ligações duplas do estireno e do poliéster insaturado.

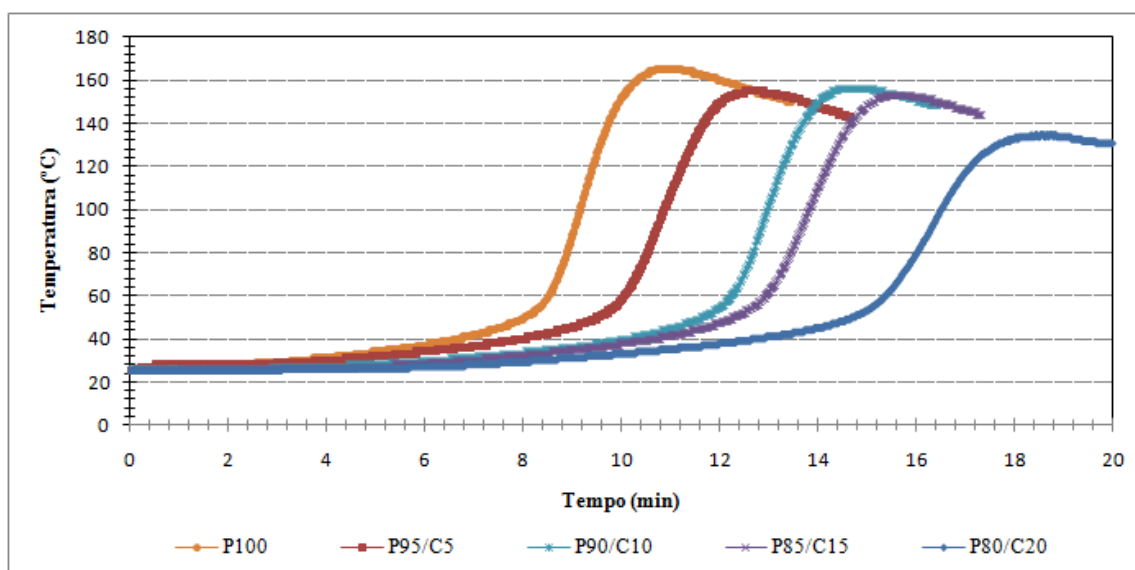


Figura 20- Curvas exotérmicas para diferentes teores de CaCO_3 .

Tabela 6- Valores de tempo e temperatura de gel e temperatura máxima de cura para os diferentes sistemas.

	P100	P95/C5	P90/C10	P85/C15	P80/C20
Tempo de gel (min)	13,5	15,2	17,2	18,2	20,7
Temperatura de gel ($^{\circ}\text{C}$)	110,0	105,5	105,0	104,5	95,0
Temperatura máxima de cura ($^{\circ}\text{C}$)	165	155	153	150	134

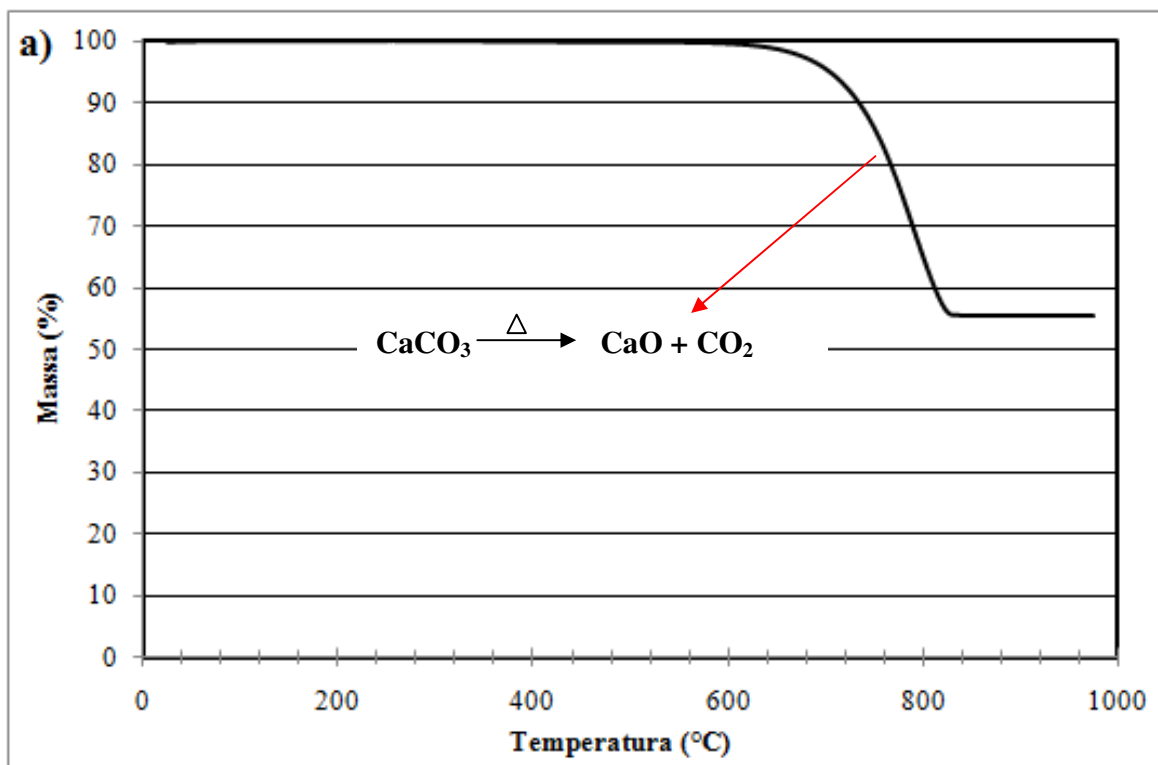
Com os valores determinados do tempo de gel da resina, é possível conhecer o tempo máximo para a injeção. No momento em que a resina entra na fase de gel, ela não flui mais no reforço e a injeção deve ser encerrada.

5.1.4- Análise térmica por termogravimétrica (TGA)

A Figura 21a-b mostra os resultados de TGA. Na Figura 21(a), verifica-se que, a partir de 800°C , as moléculas de CaCO_3 são quebradas, formando-se o CaO (óxido de cálcio) e o CO_2 (dióxido de carbono) [57]. Já a fibra de vidro Figura 21(b) apresenta pouca perda de massa nesta faixa de temperatura [58]. A perda observada a 400°C são dos agentes ligantes que são normalmente organossilanos.

A degradação da resina poliéster ocorreu em três etapas: primeira fase (120-275 °C) mostrando perda de massa de 8%, atribuída à perda de água através de desidratação, seguido da ruptura das cadeias de poliéster e poliestireno para formar cadeias primárias, evolução de estireno, anidrido ftálico, CO e CO₂ (275-460 °C), contribuindo para uma perda de massa de 80%. Verificando-se ainda um estágio de oxidação das cadeias (460-600 °C), contribuindo com 8% de perda de massa deixando um residual de 4% a 800 °C [59]. No PP, a degradação torna-se evidente com o aumento da temperatura; a 450°C, por exemplo, o PP já apresenta uma severa degradação, tendo perdido entre 16 e 25% em massa [60].

Com estas explicações, percebe-se com a perda de massa do compósito a 560 °C, que se elimina praticamente toda a resina e o PP, restando somente o CaCO₃ e a fibra de vidro.



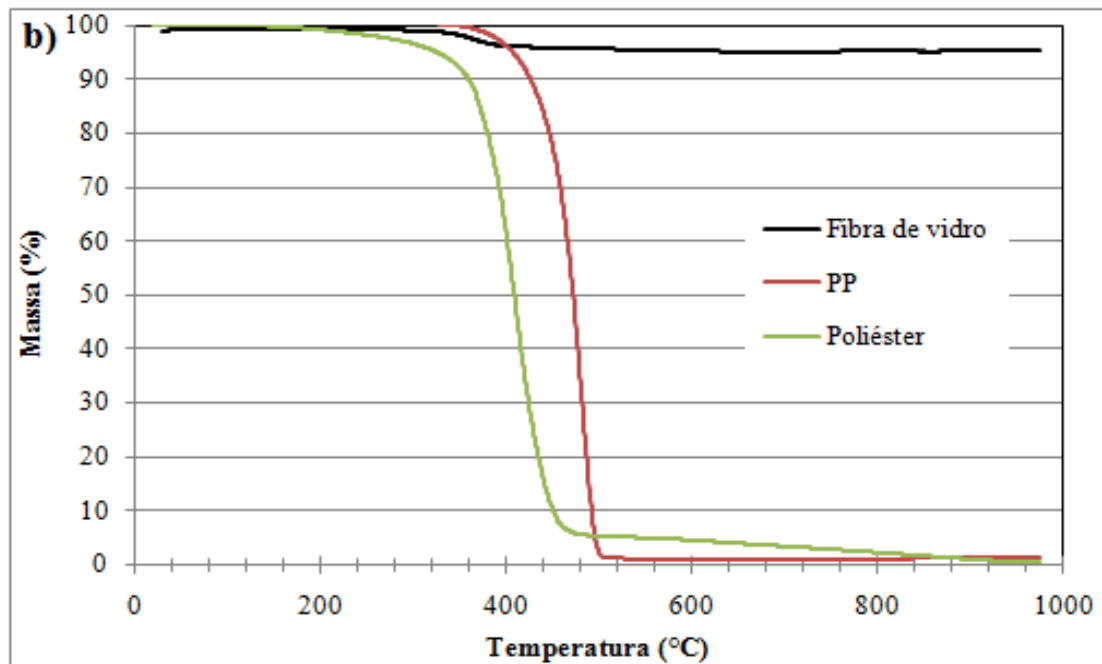


Figura 21- TGA para as amostras: CaCO₃ (a) e Fibra de vidro, Resina Poliéster e Polipropileno (b).

5.2- Permeabilidade do reforço fibroso

Na Figura 22 pode ser visto o gráfico característico de posição da frente de fluxo (x_{ff}) \times tempo, para o sistema P75/C5/F20. O coeficiente angular da reta de ajuste dos pontos de $x_{ff}^2 \times$ tempo é diretamente proporcional à constante K, a permeabilidade do reforço.

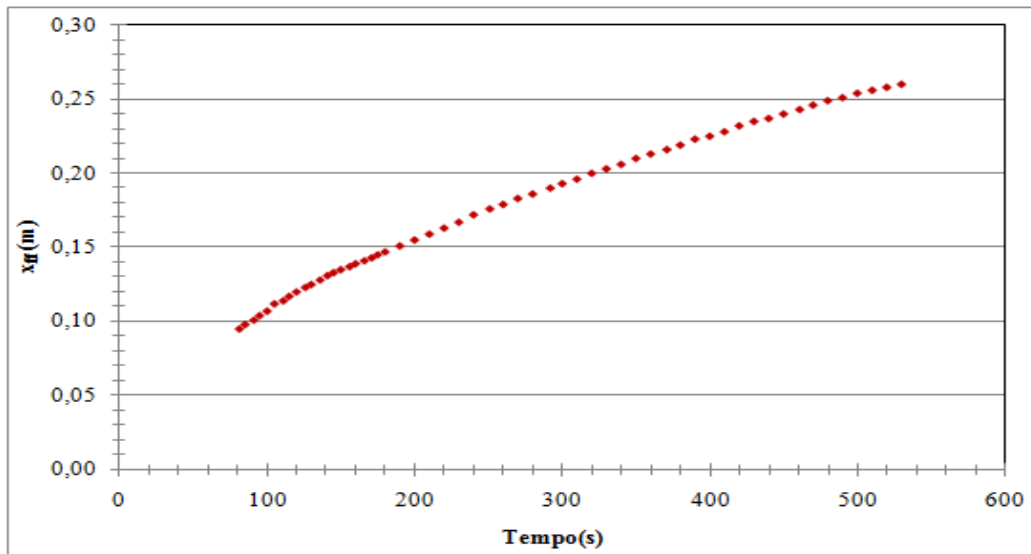


Figura 22- Gráfico característico de x_{ff} x tempo para o sistema P75/C5/F20.

O gráfico característico $x_{ff}^2 \times$ tempo e de pressão \times tempo, podem ser vistos na Figura 23 para o sistema P75/C5/F20. Os valores da posição x_{ff}^2 (m^2) são válidos somente a partir do momento em que a pressão fica constante.

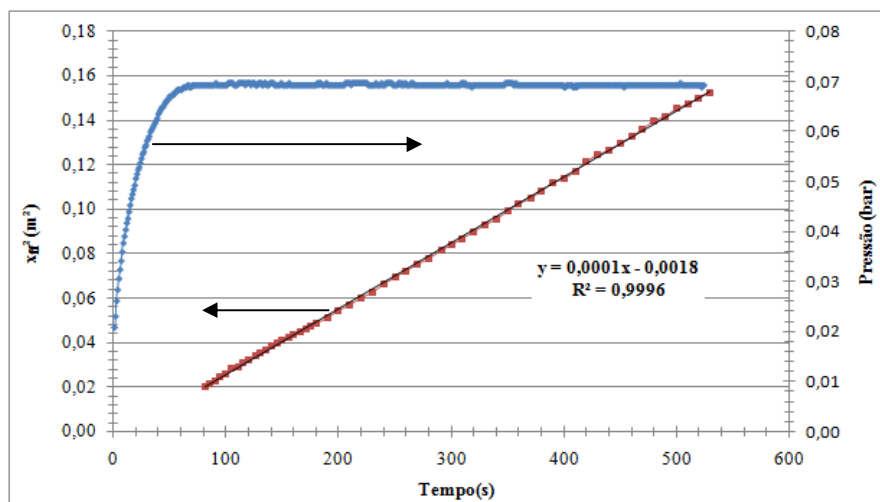


Figura 23- Gráfico característico de x_{ff}^2 x Tempo e de Pressão x Tempo, para o sistema P75/C5/F20.

Como pode ser visto na Figura 24, a inclinação da reta de ajuste de $x_{ff}^2 \times$ tempo para o V_f de 20% é a maior que para o V_f de 25 ou 30%. A partir deste gráfico, é possível verificar que a permeabilidade para o V_f de 20% é a maior, pois quanto maior a inclinação

da reta, maior é a sua permeabilidade e portanto menor o tempo de preenchimento do meio fibroso.

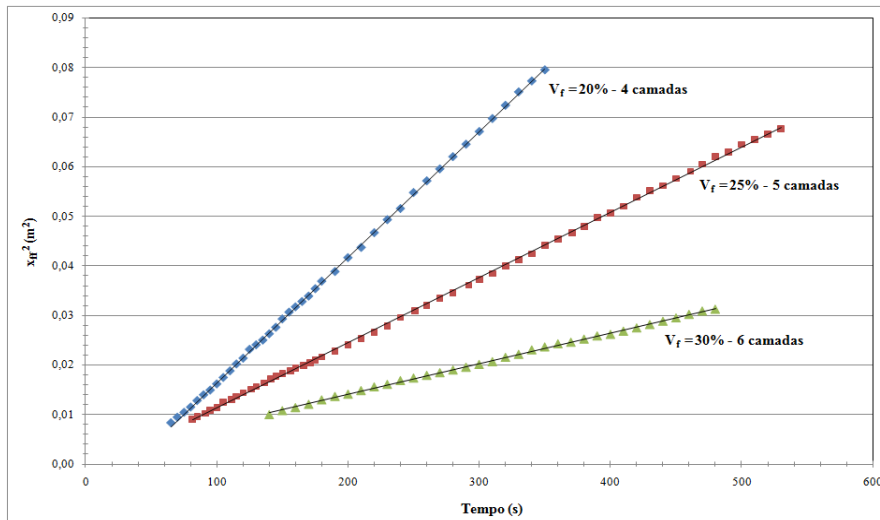


Figura 24- Gráfico característico de x_{ff}^2 x Tempo, para o V_f de 20, 25 e 30% (sistemas: P75/C5/F20, P70/C5/F25 e P65/C5/F30).

Estes resultados são similares aos encontrados na literatura [61, 62], pois quanto menor o $\%V_f$, maior o volume de canais livres na manta para a sua impregnação e com isso maior a permeabilidade (ver Figura 25). Pode-se notar uma grande diferença de permeabilidade entre os V_f de 20 e 30%, praticamente quadruplicando-se o tempo de preenchimento. O valor obtido de K foi de $1,45 \times 10^{-9} m^2$ para o V_f de 20%, similar ao da referência [37] que é de $1,28 \times 10^{-9} m^2$, considerando o desvio destes dois resultados.

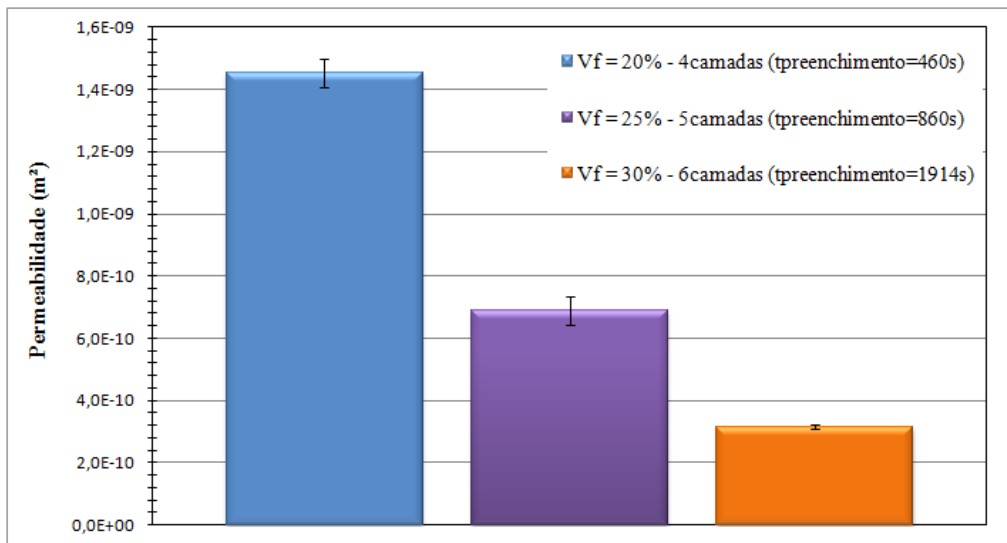


Figura 25- Permeabilidade do reforço com diferentes valores de $\%V_f$ e tempos de preenchimento respectivos.

Com relação à influência do CaCO_3 , pode-se observar na Figura 26 que quanto maior o teor de CaCO_3 na resina, menor a permeabilidade do reforço e maior o tempo de preenchimento do molde. Entretanto, é importante ressaltar que o simples aumento da viscosidade do fluido impregnante não deveria diminuir a permeabilidade do reforço, pois este fator já é considerado na Lei de Darcy. Assim, a diminuição da permeabilidade deve ser atribuída a outro fenômeno, possivelmente à presença de partículas de CaCO_3 entre as fibras, diminuindo os vazios do meio fibroso e dificultando o fluxo da resina [7, 27]. Como não foram encontrados na literatura dados relativos à permeabilidade para reforços que utilizam cargas no fluido, não foi possível fazer uma comparação com resultados de diferentes autores.

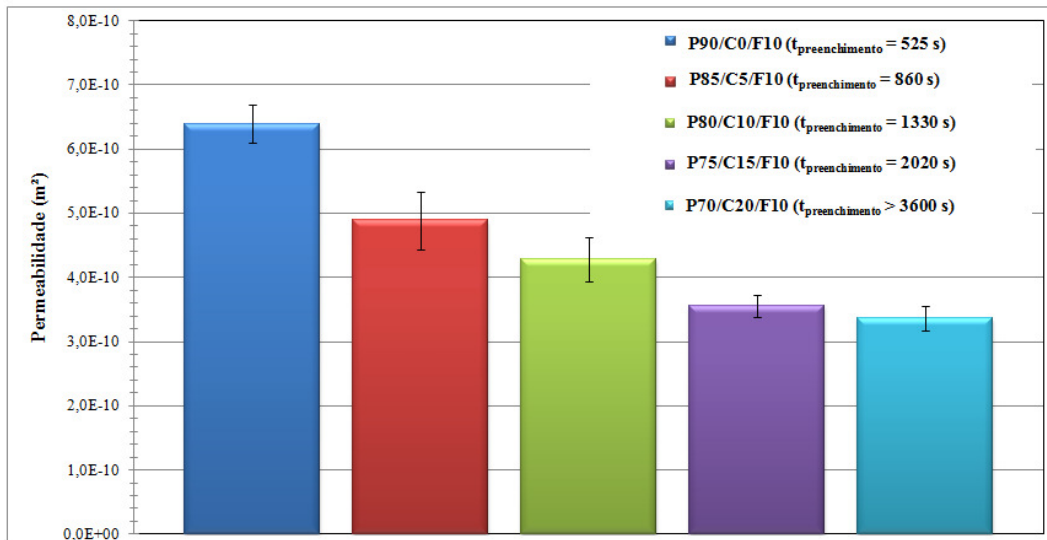
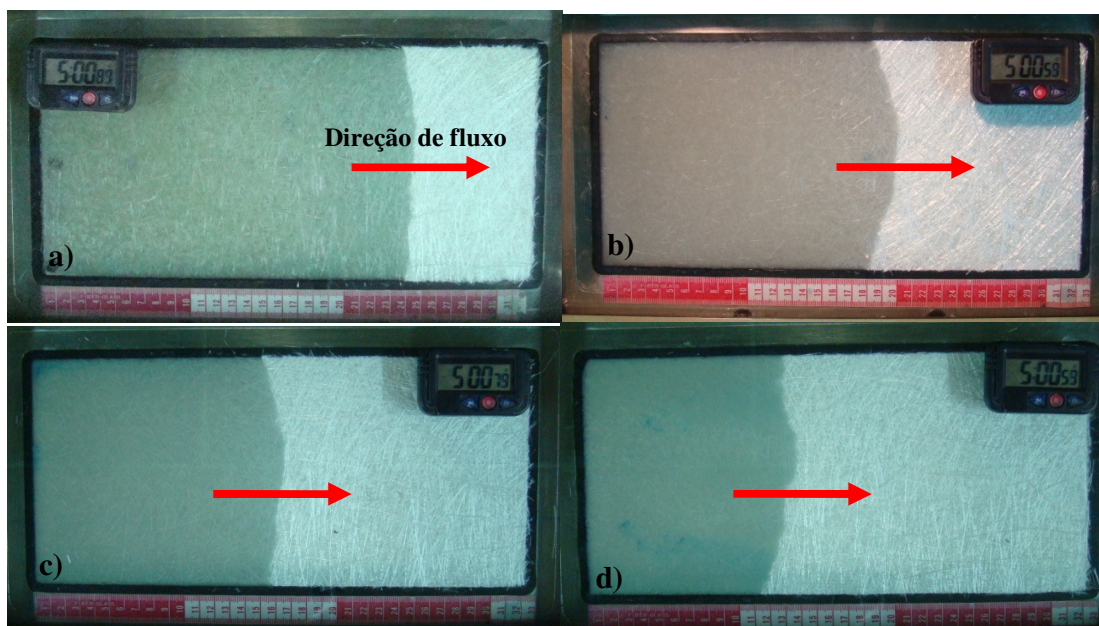


Figura 26- Permeabilidade do reforço em função do teor de $CaCO_3$ na resina.

Para ilustrar, a Figura 27 mostra a frente de fluxo para os sistemas P90/C0/F10, P85/C5/F10, P80/C10/F10, P75/C15/F10 e P70/C20/F10, para um mesmo tempo de fluxo (300 s). Pode-se observar que a frente de fluxo nas primeiras fotos é mais rápida que nas últimas, quando a resina possui um maior teor de $CaCO_3$.



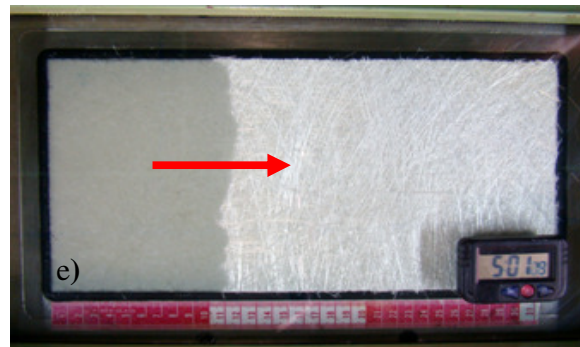


Figura 27- Posição da frente de fluxo no tempo 300 s, para os casos P90/C0/F10(a), P85/C5/F10 (b), P80/C10/F10 (c), P75/C15/F10 (d) e P70/C20/F10 (e) no RTM tradicional.

Também é observado na permeabilidade do reforço com o núcleo de PP (Figura 28) que, quanto maior o teor de CaCO_3 , menor é a permeabilidade. Além disso, vê-se que a permeabilidade para este tipo de manta é maior que para as mantas de vidro tradicionais para um mesmo V_f , pois o PP atua como um promotor de fluxo da resina no reforço aumentando a permeabilidade global do sistema [37].

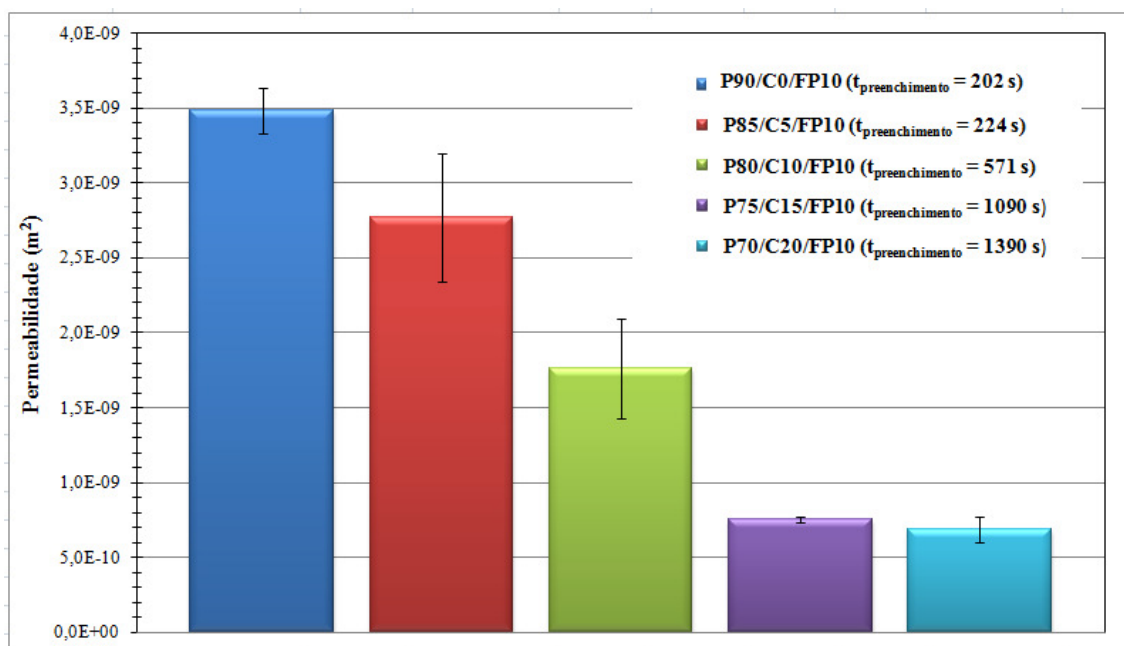


Figura 28- Permeabilidade do reforço com núcleo de PP e tempo de preenchimento em função do teor de CaCO_3 na resina.

Adição de CaCO_3 aumenta a viscosidade da resina e diminui permeabilidade do meio fibroso e estes dois fatores aumentam o tempo de preenchimento do molde, que pode ser confirmando também no processo de injeção por *RTM Light*. Na Figura 29, as moldagens P85/C5/FP10, P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10 indicam que para o mesmo tempo de injeção (3,0 min), a frente de fluxo da resina estava mais avançada no primeiro caso.

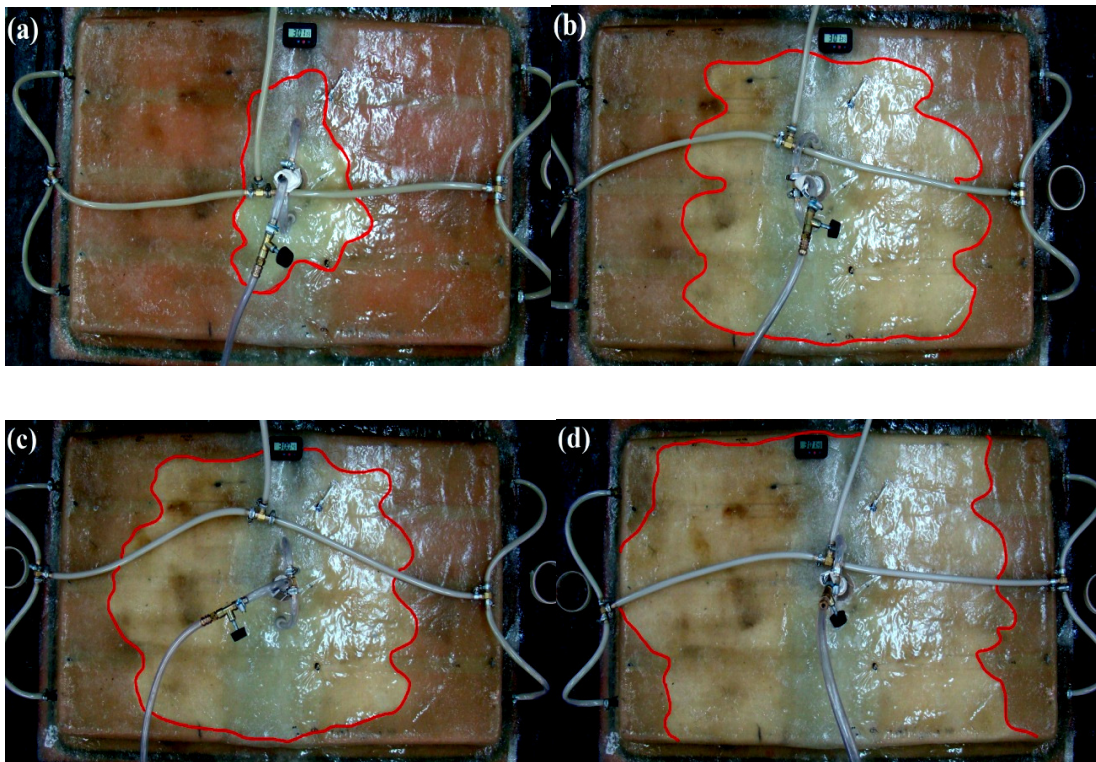


Figura 29- Moldagens: P85/C5/FP10 (a), P80/C10/FP10 (b), P75/C15/FP10 (c) e P70/C20/FP10 (d), tempo de preenchimento 3,0 min.

Na Tabela 7 estão apresentados os valores dos tempos de preenchimento do molde, para as quatro moldagens ou seja, o tempo necessário para que toda cavidade com reforço seja preenchida. Nota-se uma diferença significativa entre a resina pura e a moldagem P70/C20/FP10. Na Figura 30 pode ser visto o comportamento da frente de fluxo para a moldagem P70/C20/FP10, onde ela converge para o centro do molde (ponto de vácuo).

Tabela 7- Tempo de preenchimento para as moldagens: P85/C5/FP10, P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10.

Moldagem	% V_f (reforço)	Tempo de moldagem (min)
P90/C0/FP10	9	3,25
P85/C5/FP10	9	3,31
P80/C10/FP10	9	4,16
P75/C15/FP10	8	4,35
P70/C20/FP10	9	6,11

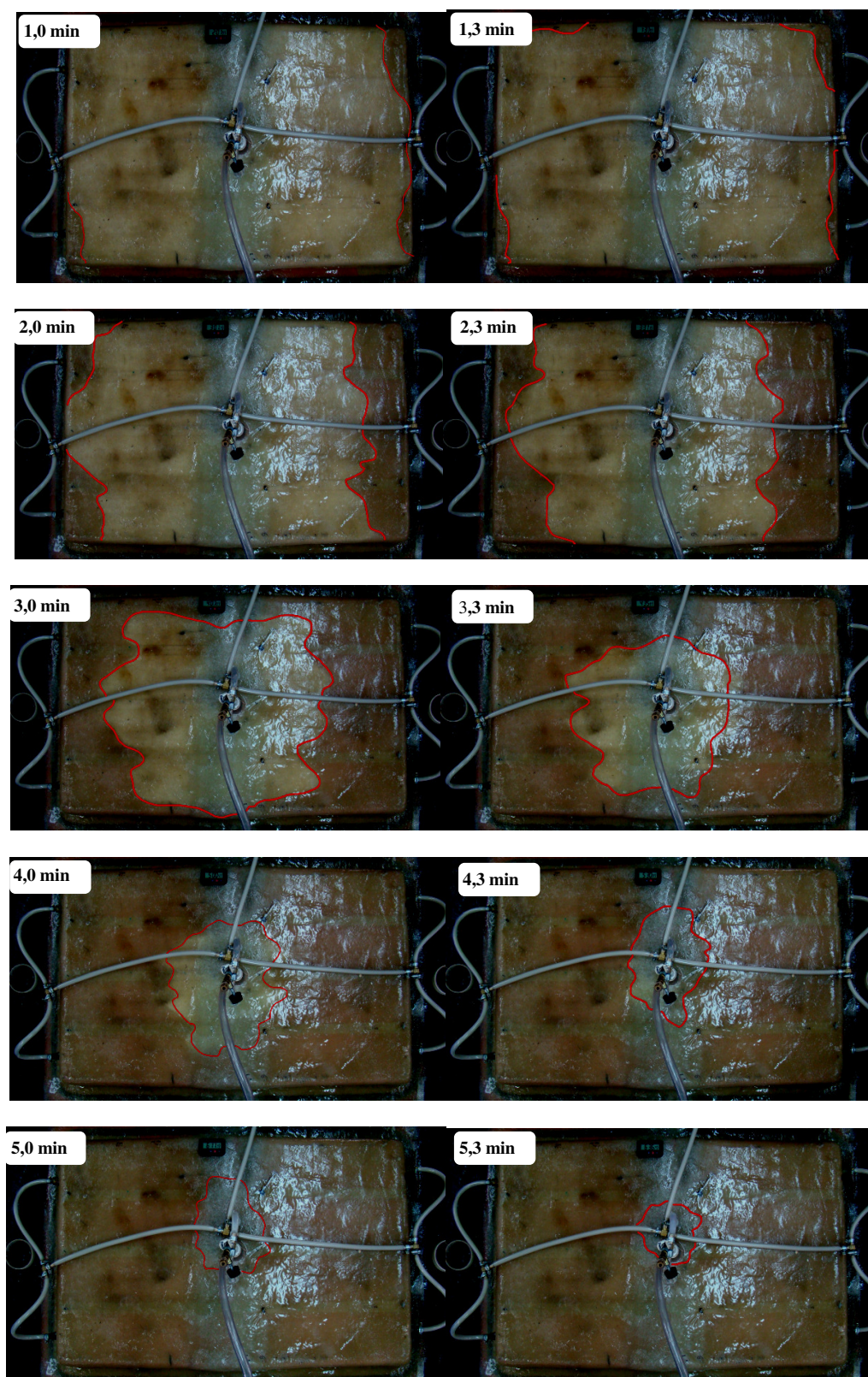


Figura 30- Sequência de fotos da moldagem P70/C20/FP10 para diferentes tempos.

5.3- Caracterização dos compósitos

5.3.1- Densidade

Os resultados indicam que, como esperado, com o aumento do teor de CaCO_3 há um aumento de densidade do compósito final (Figura 31), pois o CaCO_3 possui uma densidade mais elevada ($2,82 \text{ g/cm}^3$) que a fibra ($2,52 \text{ g/cm}^3$) e a resina poliéster ($1,19 \text{ g/cm}^3$). Este aumento de densidade no compósito é uma característica muitas vezes não desejada, principalmente no setor automobilístico. Mas em alguns setores, como da construção civil, um aumento de peso nesta faixa não tem importância significativa.

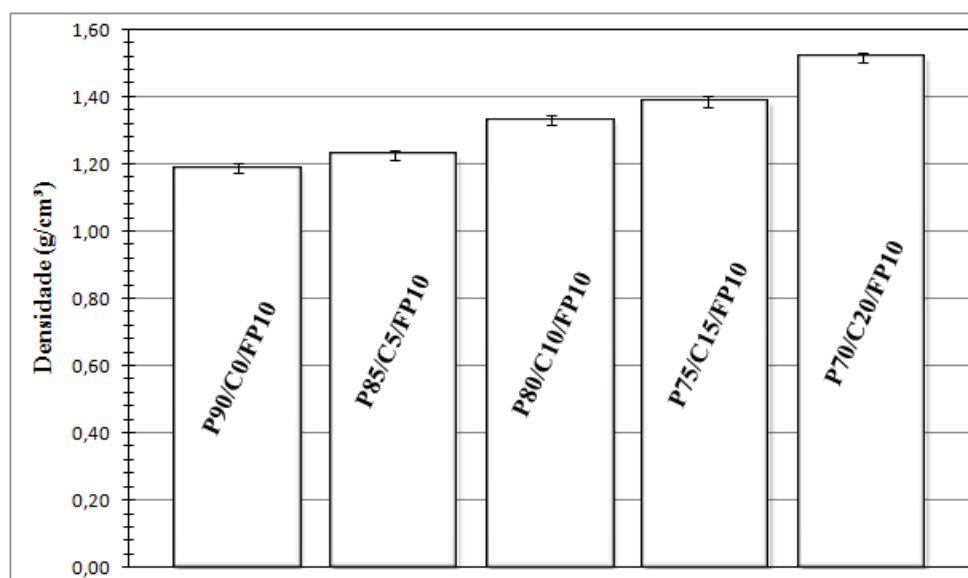


Figura 31- Variação da densidade dos compósitos com adição do CaCO_3 .

5.3.2- Fração volumétrica de vazios

Os resultados de teor de vazios dos compósitos estão mostrados na Tabela 8. Como pode ser visto, a adição da carga particulada não teve influência no teor de vazios dos compósitos finais. Estes resultados podem ser explicados pelo uso do processo *RTM Light*, que é auxiliado por vácuo interno anterior à infiltração. Isto aumenta a eficiência do

preenchimento dos espaços vazios do reforço pela resina, mantendo um baixo teor de vazios nos compósitos [63].

Tabela 8- Teor de vazios de compósitos com diferentes teores de CaCO_3 .

	P90/C0/FP10	P85/C5/FP10	P80/C10/FP10	P75/C15/FP10	P70/C20/FP10
Teor de vazios (% V_v)	0,98	1,01	0,97	0,98	0,98

5.3.3- Análise de pós-cura

Foram feitas análises por DSC para os compósitos moldados por RTM *Light* com o objetivo de verificar a necessidade de se efetuar a pós-cura do material. Os resultados estão apresentados nas Figuras 32, 33 e 34. Fica evidenciada a necessidade de fazer a pós-cura uma vez que o material não pós-curado apresenta monômero residual, pois após o tratamento o sistema torna-se estável termicamente conforme evidenciado por DSC [3]. A entalpia residual das amostras sem pós-cura é elevada comparada com a entalpia após a pós-cura, quase zero [53] (Tabela 9).

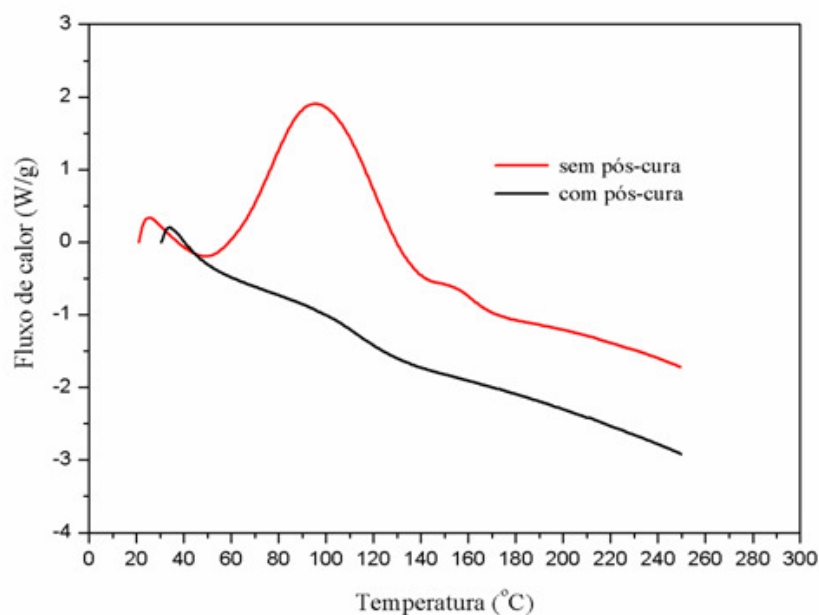


Figura 32- DSC dos compósitos P90/C0/FP10.

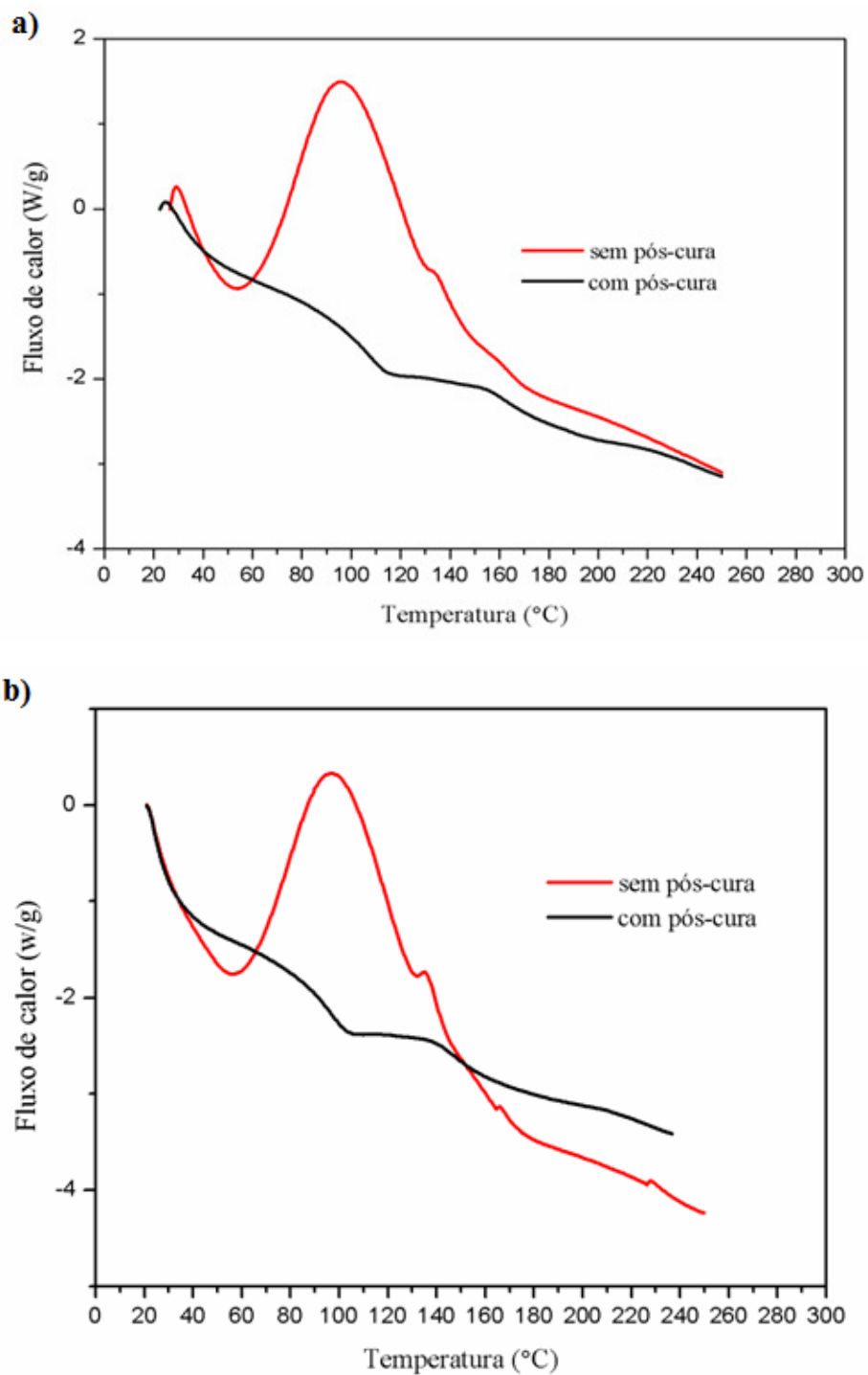


Figura 33- DSC dos compósitos P85/C5/FP10 (a) e P80/C10/FP10 (b).

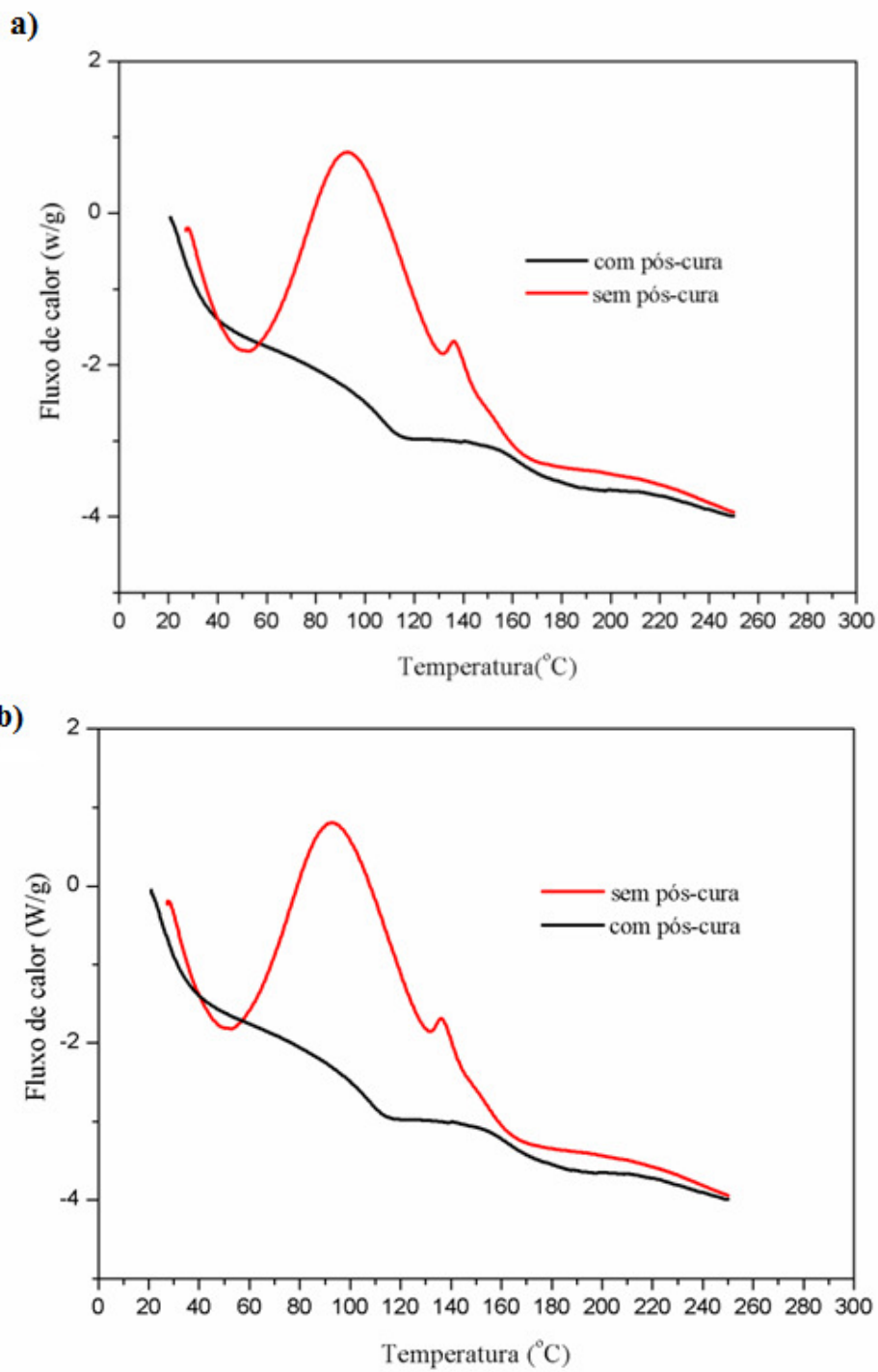


Figura 34- DSC para os compósitos P75/C15/FP10 (a) e P70/C20/FP10 (b).

Tabela 9- Valores das entalpias para as amostras: P90/C0/FP10, P85/C5/FP10, P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10.

Amostras	Sem pós-cura		Com pós-cura	
	ΔH (J/g) _{total}	ΔH (J/g) _{resina}	ΔH (J/g) _{total}	ΔH (J/g) _{resina}
P90/C0/FP10	61,33	61,33	1,67	1,67
P85/C5/FP10	54,22	63,68	2,65	3,11
P80/C10/FP10	53,12	66,40	1,97	2,46
P75/C15/FP10	46,33	61,77	2,25	3,00
P70/C20/FP10	36,13	51,61	1,12	1,60

5.3.4- Teor mássico de fibras e CaCO₃

A Figura 35 mostra o teor de resíduos (CaCO₃ e fibra de vidro) das amostras coletadas em diferentes pontos ao longo da linha de fluxo no RTM tradicional. Conforme pode ser visto nesta figura, a distribuição de CaCO₃ e fibra no compósito foi uniforme, tanto na região central como na borda, sendo que na região central houve uma melhor distribuição. Com isto prova-se que não aconteceu a deposição excessiva de CaCO₃ próximo ao ponto de injeção, ou seja, não houve “filtragem” na manta de fibra, mesmo para o caso mais crítico onde o teor de CaCO₃ foi de 20%. Nos pontos finais, o teor de sólidos foi maior, pois nestes pontos o volume de fibras é maior por ter menos resina que nos pontos iniciais.

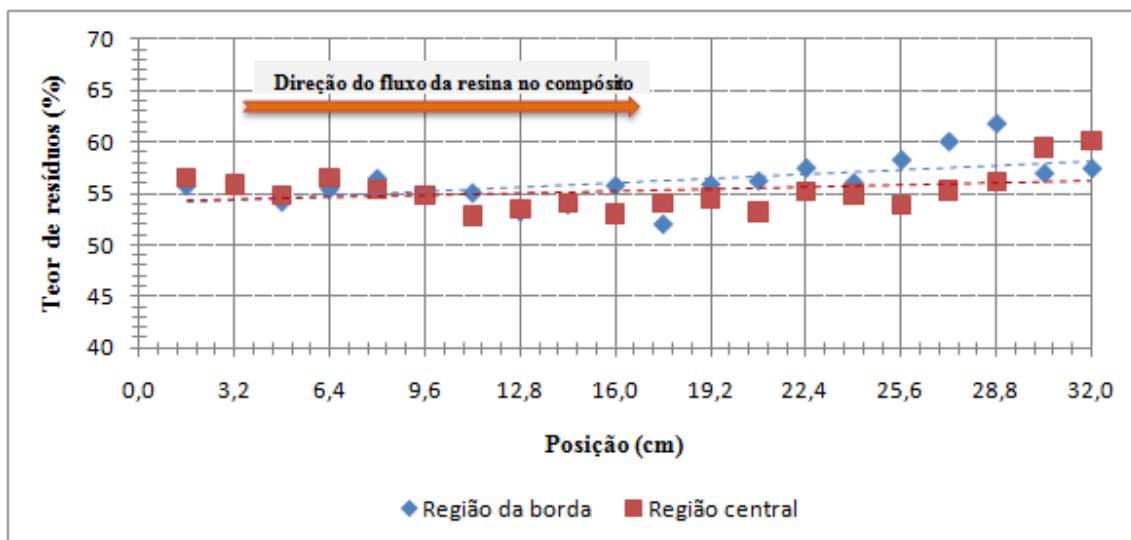


Figura 35- Teor de resíduos vs. posição no molde para a amostra P55/C20/F25.

As análises da distribuição de CaCO_3 também foram feitas para os compósitos moldados por *RTM Light*. Conforme pode ser observado nas Figuras 36 e 37, ocorreram grandes variações dos teores de resíduos das amostras. Isso pode ser justificado pela variação da espessura do molde, pois o mesmo é flexível e não tem a mesma precisão do molde *RTM* tradicional o que prejudica este teste de teor de resíduos e também pela variação de $\%V_f$ nas mantas que é mais acentuada em áreas maiores de mantas. Assim, estes resultados foram pouco confiáveis e este teste para o molde *RTM Light* não foi considerado válido.

As moldagens P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10 foram as que mostraram uma menor variação dos teores de resíduos, o que torna os resultados destas moldagens mais confiáveis e aceitáveis. As variações são ainda menores na região R1, onde o molde está menos suscetível à deflexão, ou seja, à variação da espessura. Ela apresenta menores variações de teores de resíduos, pois em determinados pontos pode acontecer o acúmulo de resina e com isso diminuindo o $\%V_f$ nestes pontos.

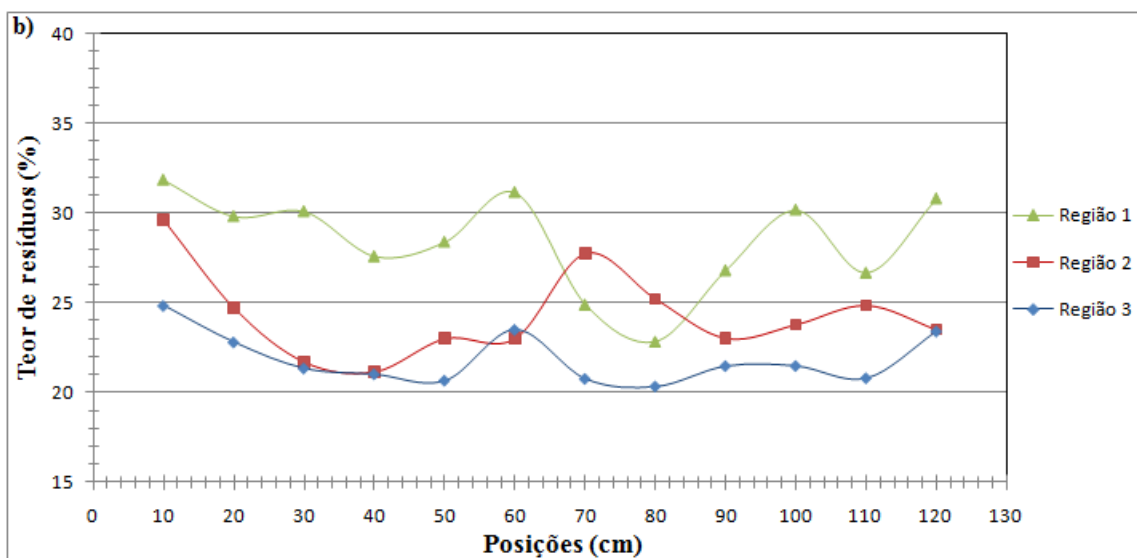
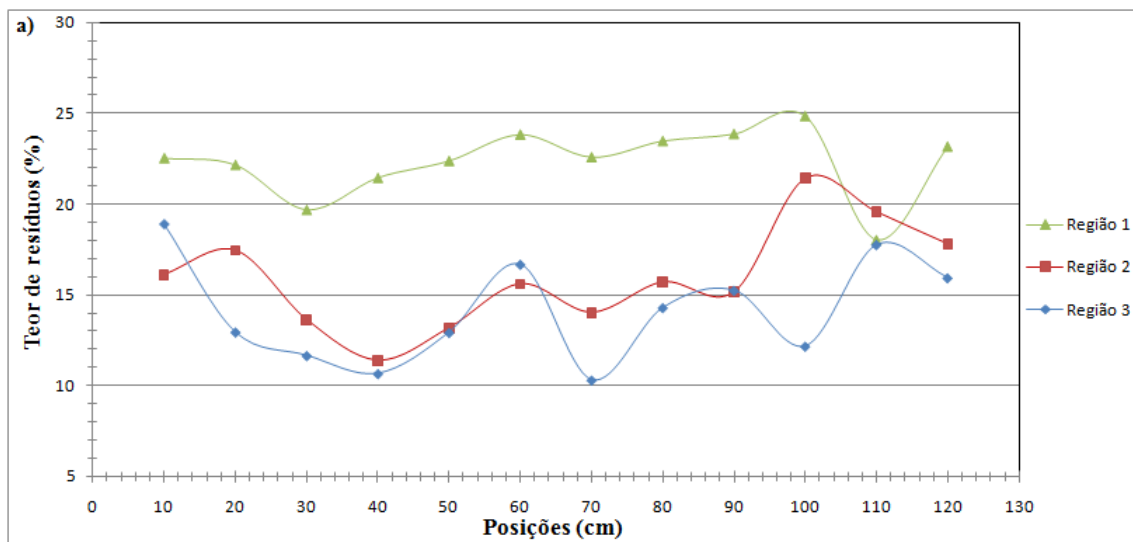
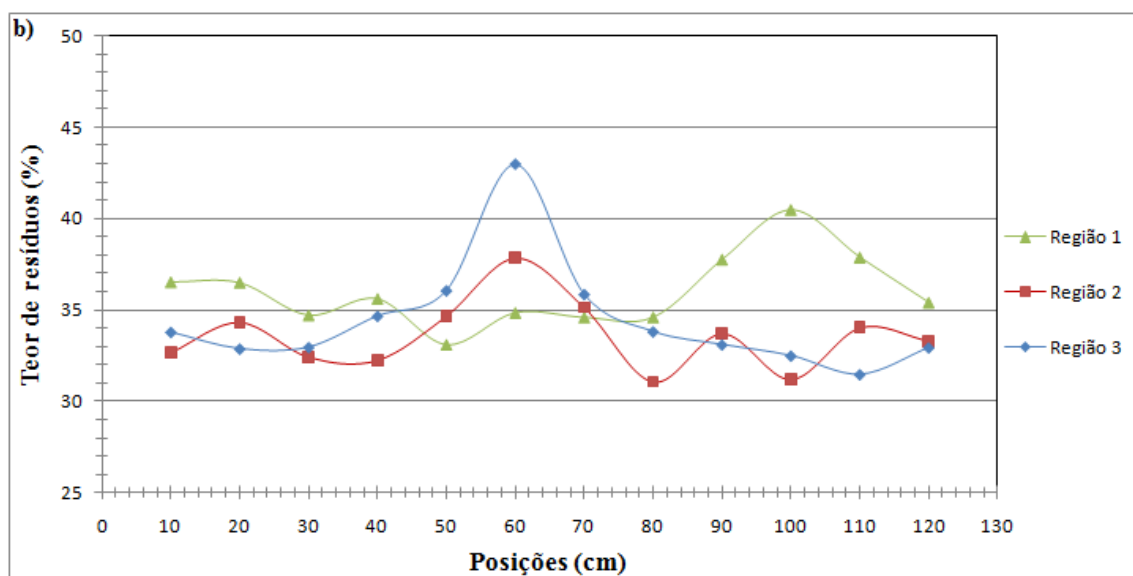
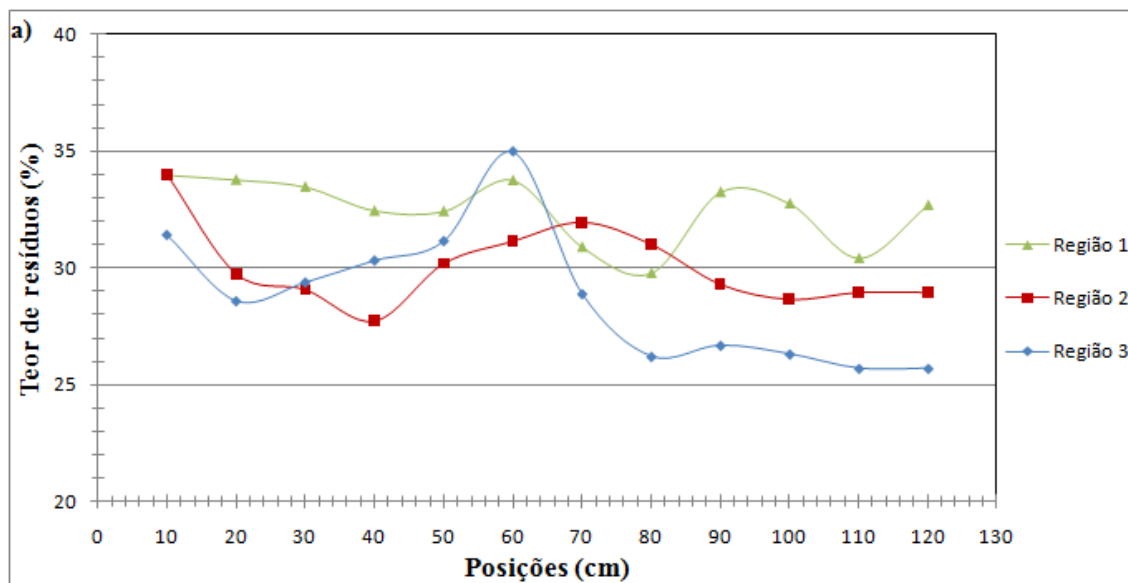


Figura 36- Variação dos teores de resíduos vs. posições das amostras nas regiões 1, 2 e 3 para as moldagens: P90/C0/FP10 (a) e P85/C5/FP10 (b).



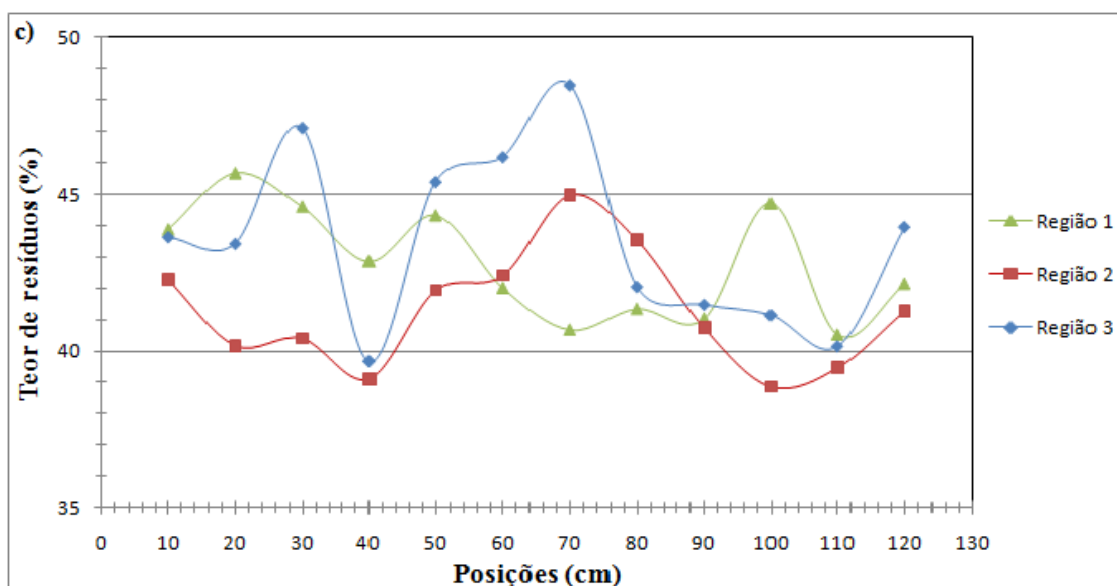


Figura 37- Variação dos teores de resíduos vs. posições das amostras nas regiões 1, 2 e 3 para as moldagens: P80/C10/FP10 (a), P75/C15/FP10 (b) e P70/C20/FP10 (c).

5.4- Propriedades mecânicas

5.4.1- Dureza Barcol

Em testes de dureza Barcol, observou-se que os valores médios de dureza aumentaram com a adição de CaCO_3 , como esperado (Tabela 10). O CaCO_3 é um material inorgânico com dureza elevada, tornando o compósito mais duro, principalmente na sua superfície onde o volume de CaCO_3 é mais elevado. Pode-se inferir também que a adição de CaCO_3 não aumentou os vazios superficiais do compósito, pois a dureza teve um aumento considerável em comparação ao compósito sem carga. Comparando os valores médios de dureza com as referências [64], viu-se que os resultados foram altos, pois mesmo com V_f de 10% os valores são maiores que os da referência que possuía V_f maiores. O aumento da dureza em materiais compósitos é uma propriedade normalmente procurada pois diminui o desgaste e o dano por riscos e similares, então a adição de CaCO_3 é positiva neste caso.

Tabela 10- Dureza Barcol para os diferentes sistemas.

	P90/C0/FP10	P85/C5/FP10	P80/C10/FP10	P75/C15/FP10	P70/C20/FP10
Dureza Barcol	49 (± 4)	52 (± 4)	54 (± 3)	55 (± 3)	56 (± 3)

5.4.2- Resistência ao impacto

Os resultados dos ensaios de impacto podem ser verificados na Tabela 11. Observa-se uma diminuição da resistência ao impacto com a adição de CaCO_3 . Isto se deve ao fato de que o compósito fica mais rígido em concentrações maiores de CaCO_3 , absorvendo menos energia durante o impacto e fraturando de forma frágil. No desenvolvimento de materiais compósitos, o aumento da resistência ao impacto é sempre importante, então neste caso a adição de CaCO_3 foi considerado um efeito negativo.

Tabela 11- Resistência ao impacto para os diferentes sistemas.

	P90/C0/FP10	P85/C5/FP10	P80/C10/FP10	P75/C15/FP10	P70/C20/FP10
Resistência ao impacto (kJ/m^2)	49,98 ($\pm 4,03$)	39,41 ($\pm 4,96$)	34,95 ($\pm 3,94$)	34,47 ($\pm 3,13$)	33,92 ($\pm 2,16$)

5.4.3- Resistência ao cisalhamento interlaminar (*Short beam*)

Na Figura 38 podem ser vistos gráficos característicos de força x deformação para o ensaio de cisalhamento interlaminar. Podem ser observadas quedas (bruscas) após o ponto de carga máxima (círculos vermelhos), que é uma característica deste ensaio para a maioria das amostras ensaiadas. Para o tratamento dos dados, foram usados apenas os resultados cujos gráficos possuíam este comportamento.

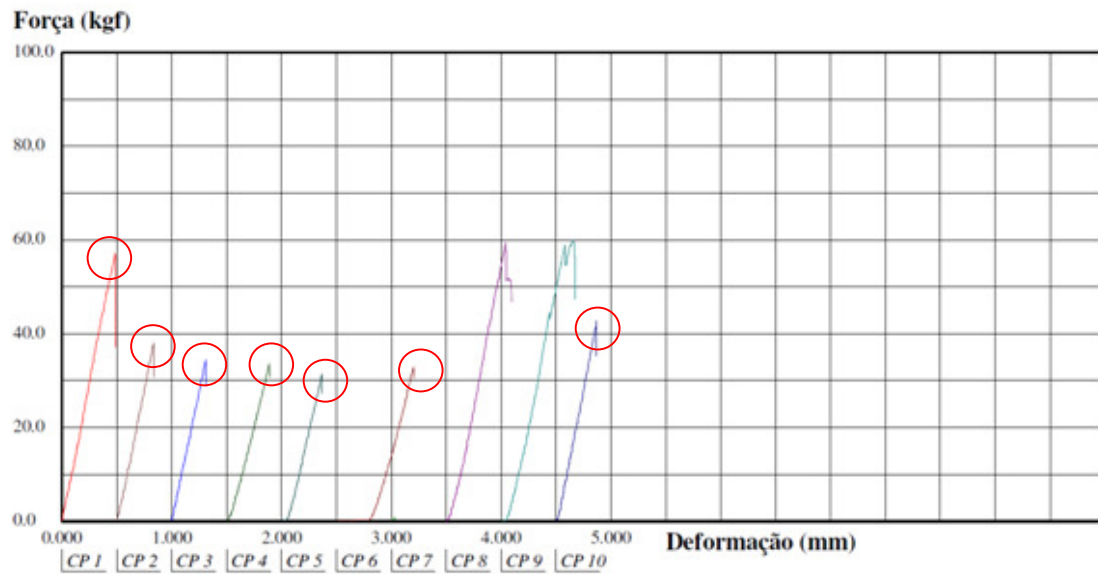


Figura 38- Gráfico tensão vs deformação no ensaio de *short beam* para as amostras do compósito P90/C0/FP10.

Outra forma de verificar se houve cisalhamento interlaminar no corpo de prova durante o ensaio é por visualização em microscópio. A Figura 39 mostra trincas horizontais e verticais [65] para o sistema P75/C15/FB10.

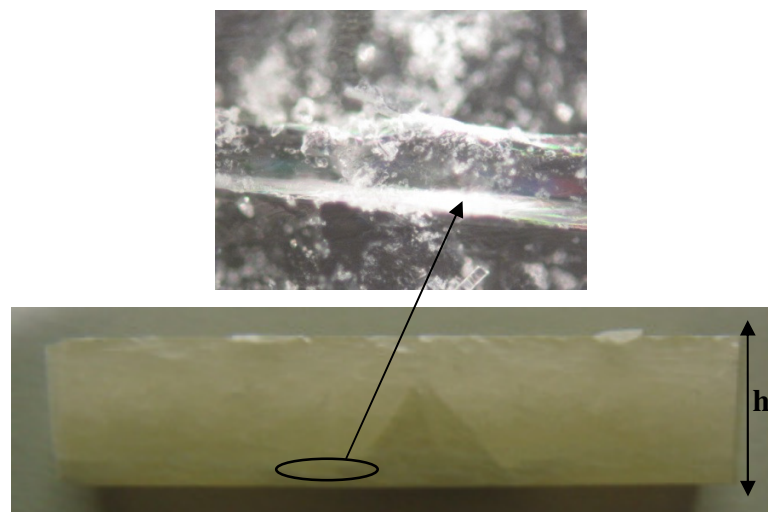


Figura 39- Corpo de prova após o ensaio de *short beam* (sistema P75/C15/FB10).

O efeito da adição de CaCO_3 na resistência ao cisalhamento interlaminar das amostras de compósitos pode ser observado na Figura 40. Observa-se que a adição de CaCO_3 levou ao aumento da resistência, se comparadas as amostras P90/C0/FP10 e P85/C5/FP10. Que pode estar relacionado ao efeito do aumento do grau de aderência nas interfaces entre os três componentes, ou seja, fibra, matriz e CaCO_3 [66]. Porém a resistência interlaminar tendeu a diminuir com o aumento do teor de CaCO_3 , pois provavelmente cria mais interfaces e diminui os contatos ou o molhamento do reforço.

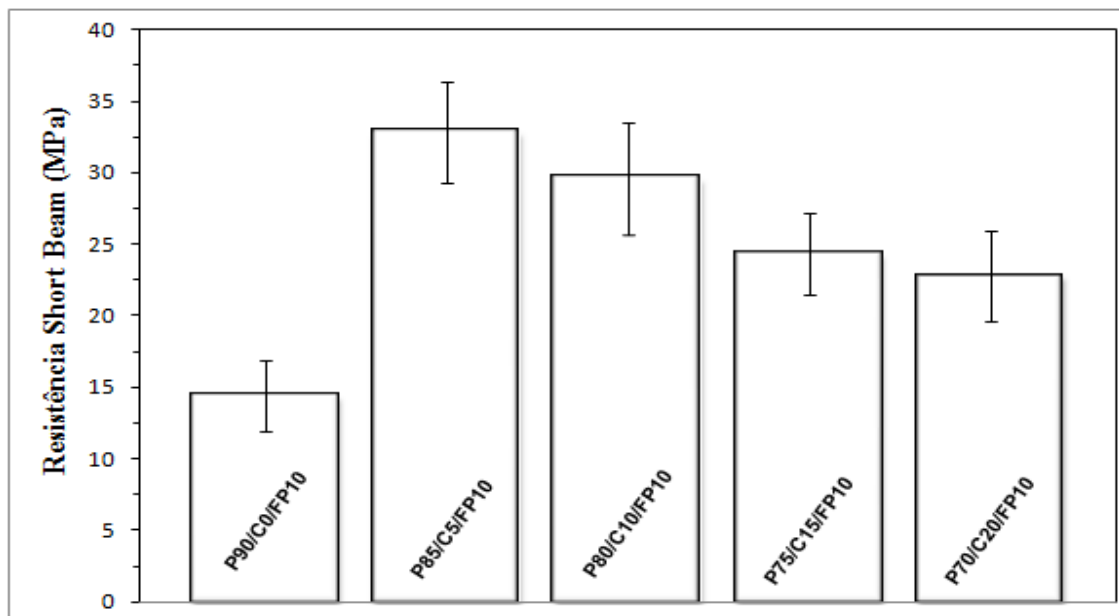


Figura 40- Resistência ao cisalhamento interlaminar para os diferentes sistemas

5.4.4- Propriedades em flexão

Os resultados do ensaio de flexão estão apresentados na Figura 41. Com o aumento da concentração de CaCO_3 , diminui-se a resistência à flexão do compósito. A matriz perde flexibilidade com teores maiores de carga inorgânica e, aumentam-se os pontos de falha e com isso diminui-se a resistência à flexão deste tipo de material. Nota-se que, considerados os desvios, as amostras P85/C5/FP10, P80/C10/FP10 e P75/C15/FP10 possuem valores de resistência semelhantes, não sofrendo tanta influência da adição de cargas. Contudo, a

amostra P70/C20/FP10 tem uma perda mais significativa na resistência, se comparado ao material sem reforço, o que prejudica muito o desempenho do material.

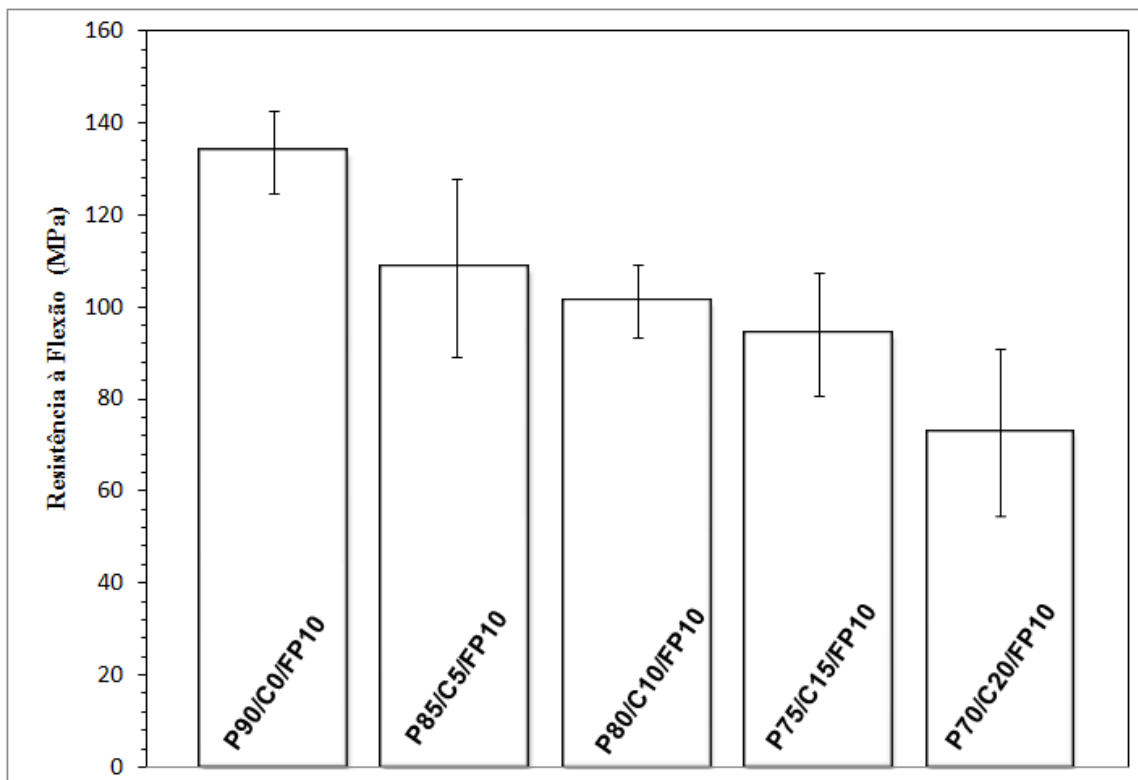


Figura 41- Resistência à flexão para as amostras P90/C0/FP10, P85/C5/FP10, P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10.

5.4.5- Propriedades em tração

No ensaio de resistência à tração foram analisadas as propriedades de resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura. Os dados de resistência à tração podem ser vistos na Figura 42. Verificou-se que a resistência à tração diminui com a adição de CaCO_3 , uma vez que a partícula de carga está atuando como um concentrador de tensão na matriz do compósito.

Verificou-se também um aumento do módulo de elasticidade de tração com o aumento do teor de CaCO_3 (Figura 43), como esperado, pois o compósito torna-se mais rígido com adição destas cargas [67]. Esta é uma característica muitas vezes procurada nos materiais compósitos para aplicações diversas. Devido aos baixos volumes de fibra nos

compósitos ($\%V_f = 10\%$), os resultados de resistência à tração foram muito baixos, o que não é justificado pelo teor de vazios encontrado.

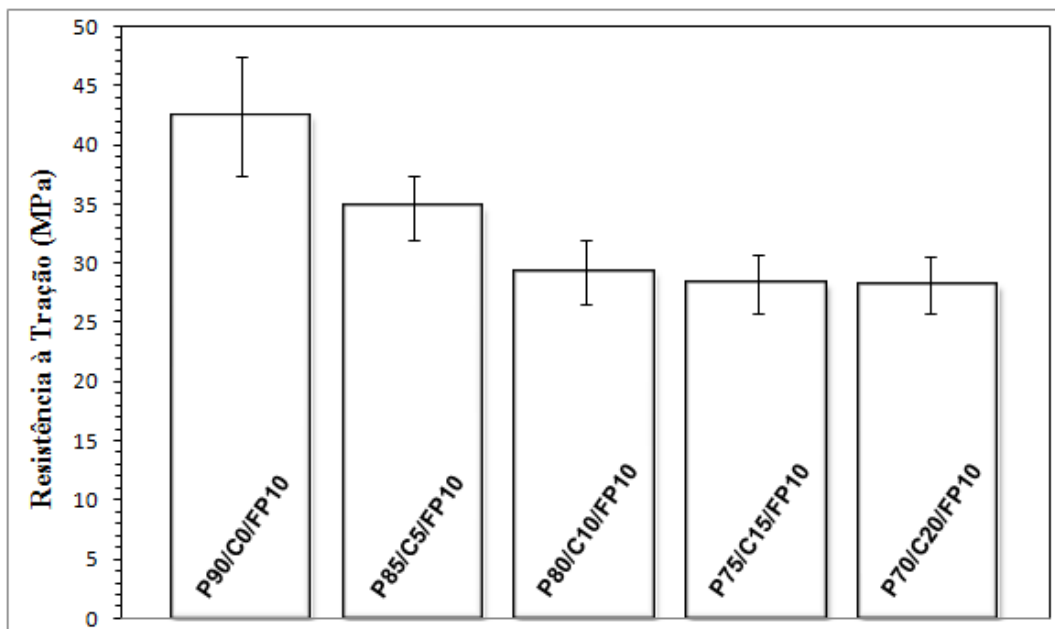


Figura 42- Resistência à tração dos compósitos P90/C0/FP10, P85/C5/FP10, P80/C10/FP10, P75/C15/FP10 e P70/C20/FP10.

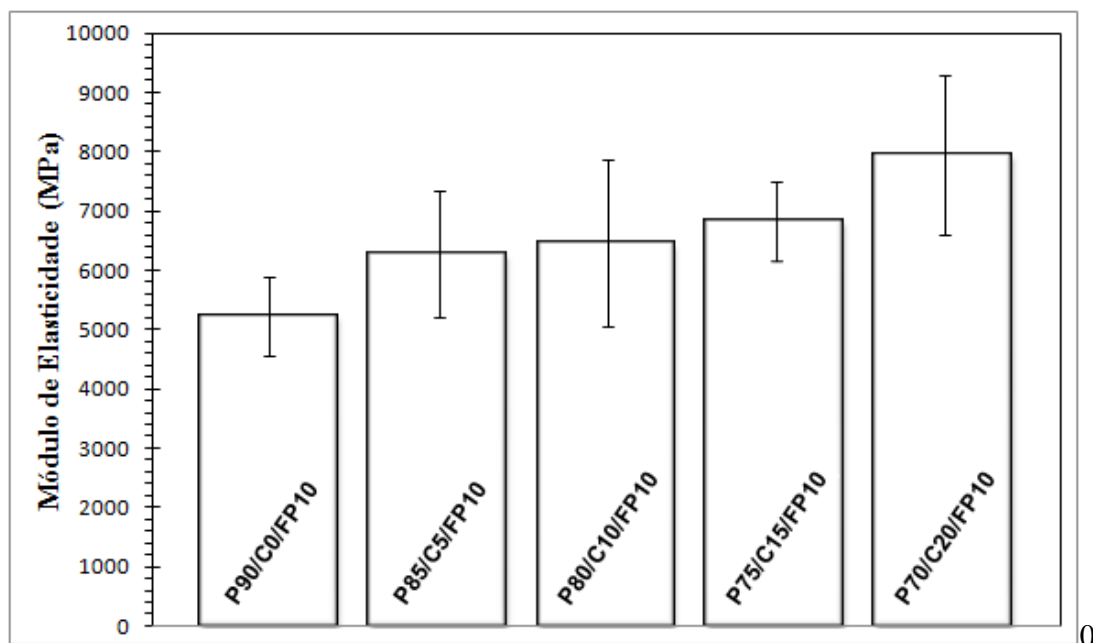


Figura 43- Módulo de elasticidade de tração para os diferentes compósitos.

Os resultados de alongamento na ruptura são mostrados na Tabela 12. Percebe-se uma tendência de diminuição desta propriedade com o aumento do teor de CaCO_3 nos compósitos. O menor alongamento na ruptura é provavelmente devido a uma menor dissipação de energia na interface fibra/matriz/ CaCO_3 , uma vez que há uma diminuição na mobilidade molecular na interface fibra/matriz/ CaCO_3 . Neste caso, o material fica mais rígido alongando menos antes da ruptura.

Tabela 12- Dados de alongamento na ruptura na tração para os diferentes compósitos.

Amostras	Alongamento na ruptura (%)
P90/C0/FP10	0,69 ($\pm 0,20$)
P85/C5/FP10	0,67 ($\pm 0,23$)
P80/C10/FP10	0,26 ($\pm 0,09$)
P70/C15/FP10	0,23 ($\pm 0,16$)
P75/C20/FP10	0,15 ($\pm 0,07$)

5.5- Análise morfológica

Como se verifica nas imagens de MEV (Figura 44), as fibras de vidro, de dimensões maiores, concentram-se nas extremidades superior e inferior do compósito P85/C5/FP10, pois o reforço é composto de um núcleo de PP por onde a resina escoou preferencialmente. Nesta imagem não é possível ver as partículas de CaCO_3 , pois o aumento de 30 \times não é suficiente.

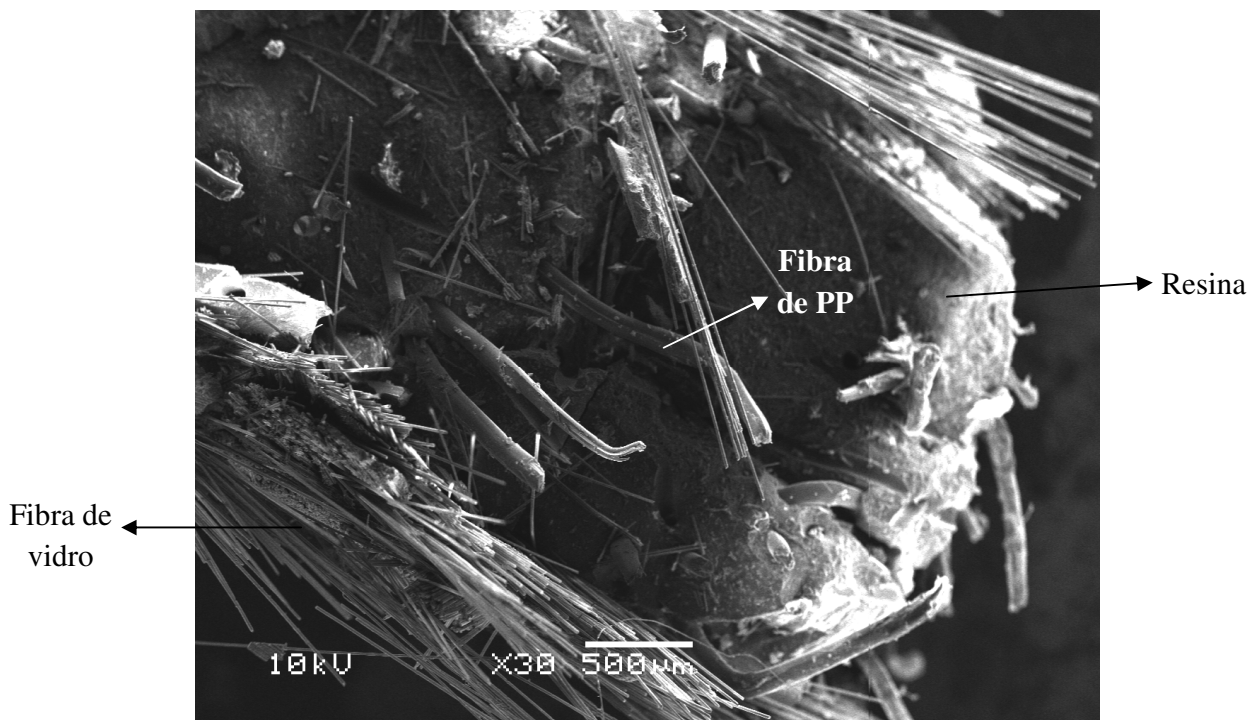


Figura 44- MEV do compósito P85/C5/FP10 com um aumento de 30x.

O CaCO_3 misturado com a resina (5% em relação ao volume da resina) pode ser observado na Figura 45, o que se pode notar na imagem é como a resina fica dispersa na resina, distribuída de forma aleatória sem que ocorra aglomeração das partículas, assim sendo considerada uma boa mistura entre os dois componente.

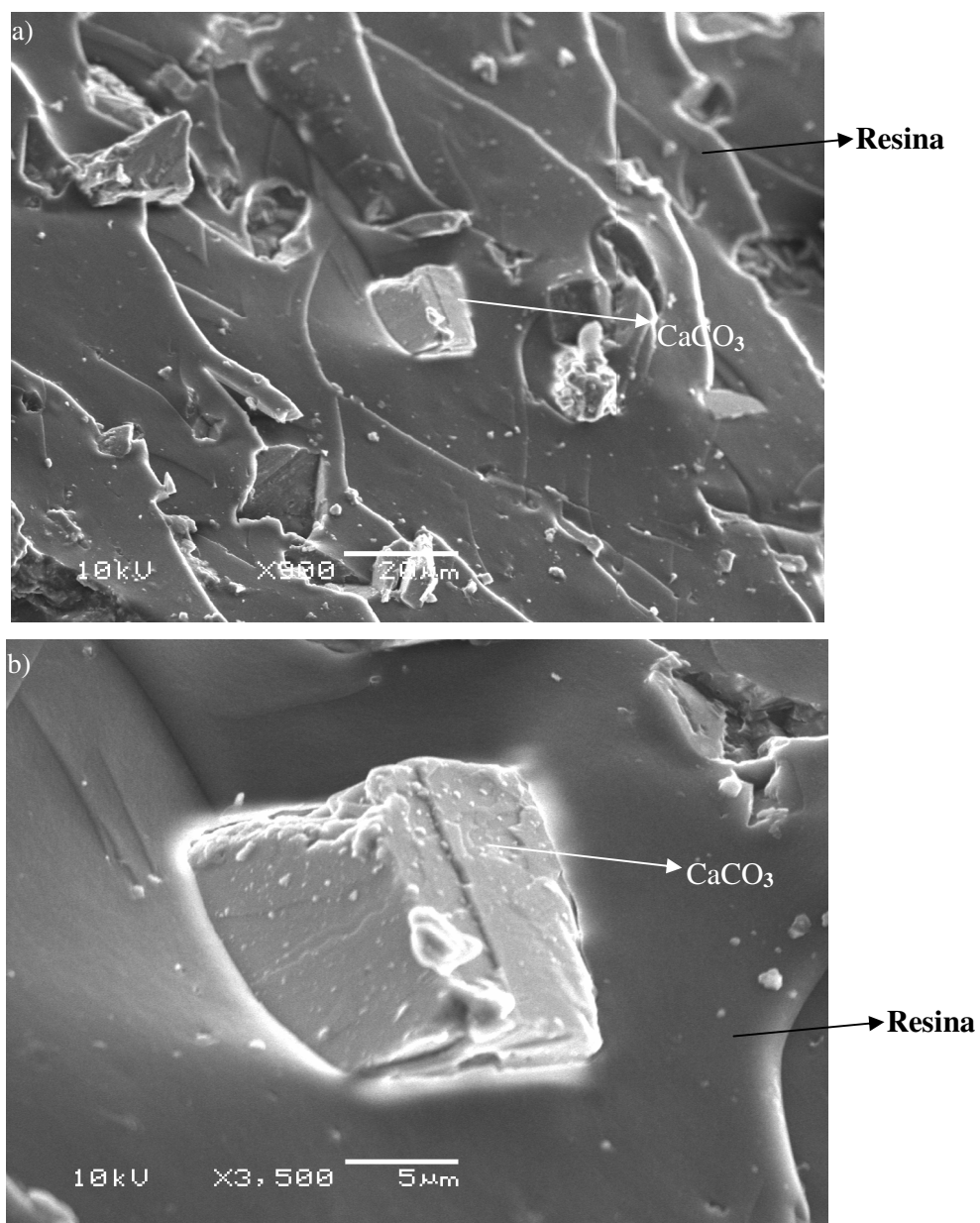


Figura 45- MEV da resina misturada com o CaCO₃ (P95/C5) com um aumento de (a) 900x e (b)3500x.

6- CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para viscosidade, densidade e teor de vazios da resina e dos compósitos moldados foram todos como esperados. O aumento da viscosidade com a adição de cargas e a redução da temperatura, dificulta o fluxo da resina no meio fibroso. O aumento da densidade do compósito tem como consequência o aumento de peso do mesmo, sendo uma característica pouco desejada no material e, tendo o RTM *Light* o auxílio de vácuo na impregnação a adição de cargas não tem influência significativa no teor de vazios, especialmente para o baixo $\%V_f$ usado.

Através do ensaio SPI determinou-se o tempo de gel da resina, que é muito importante para processos de moldagem líquida. Os ensaios de DSC foram eficazes para verificar a necessidade de fazer a pós-cura dos compósitos, e também para mostrar a eficiência da pós-cura.

Os ensaios de TGA para os materiais: fibra de vidro, resina poliéster, CaCO_3 e PP mostraram que a 560 °C a fibra de vidro e o CaCO_3 perdem muito pouca massa e a resina e o PP perdem quase toda a massa. Então no teste de teor de resíduos, conclui-se que o teor encontrado refere-se a CaCO_3 e fibra de vidro. Caso se considere a distribuição de fibra de vidro constante ao longo do molde RTM, este método pode ser usado para verificar a distribuição de CaCO_3 . Porém, para o molde RTM *Light* este método não foi válido, pois a espessura do molde varia consideravelmente o que não acontece com o molde RTM.

A dureza Barcol dos compósitos aumentou com adição de CaCO_3 , como era esperado, pois é uma carga inorgânica de elevada dureza. A resistência ao impacto dos compósitos diminuiu com o teor de CaCO_3 , sendo uma característica não desejada para os materiais. A resistência ao cisalhamento interlaminar (*Short Beam*) dos compósitos aumentou com a adição de CaCO_3 . Mas com a adição de teores maiores de CaCO_3 , a resistência ao cisalhamento diminuiu.

Os ensaios de tração e flexão mostraram resultados semelhantes, sendo que compósitos com maiores teores de CaCO_3 mostraram menor resistência à tração e à flexão. Entretanto o módulo elástico de tração aumentou para maiores teores de CaCO_3 .

Levando em conta o tempo de preenchimento do molde, a processabilidade não foi tão baixa, pois no RTM *Light* o vácuo auxilia a injeção da resina e minimiza o efeito do

aumento da viscosidade e da diminuição da permeabilidade do reforço, o mesmo não deve ser aplicado para o RTM tradicional.

Quanto às propriedades mecânicas dos materiais compósitos com a adição de, até 10% CaCO_3 , a resistência à tração e à flexão diminuem, mas ficam dentro do erro, comparando com os valores da resina pura. Já a resistência *short beam*, o módulo e a dureza aumentaram. Então com esse teor de CaCO_3 , é possível ter um compósito com boas propriedades comparando com os valores da resina pura e com menor custo.

7- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estudar o tempo de gel da resina e da cura dos compósitos, usando as técnicas de DSC e DMA, com o objetivo de validar a técnica SPI.
- ✓ Testar outros tipos de carga nos compósitos como Caulim e talco. Utilizar outros tipos de reforços como mantas de sisal, e curauá e tecidos de fibra de vidro.
- ✓ Usar programas de simulação como PAM-RTM para verificar o comportamento da frente de fluxo e comparar com a moldagem real.
- ✓ Estudar o efeito do teor de fibra de vidro no fenômeno de “filtração” da carga.
- ✓ Estudar valores de $\%V_f$ maiores com diferentes teores de CaCO_3 no RTM tradicional.

8- BIBLIOGRAFIA

- [1] Woodhead LH. Handbook of Polymer Composites for Engineers. Cambridge: Publishing Limited; 1994.
- [2] Daniel IM, Ishai, Ori. Engineering Mechanics of Composite Materials: Oxford University Press; 1994.
- [3] Flamínio Levy Neto LCP. Compósitos Estruturais - Ciência e Tecnologia. 1. ed. ed. São Paulo 2006.
- [4] Rudd CD LA, Kendall KN, Mangin CGE. Liquid Moulding Technologies. SAE International. Cambridge: Woodhead Publishing Limited; 1997.
- [5] O. Maclaren JMG, C.M.D. Hickey, S. Bickerton, P.A. Kelly. The RTM-Light manufacturing process: Experimentation and modeling. 17th International Conference on Composite Materials. Edinburgh, UK 2009.
- [6] Materiais, Processos, Aplicações, Desempenho e Tendências.: Abmaco, Associação Brasileira de Materiais Compósitos.
- [7] Nordlund M, Fernberg SP, Lundström TS. Particle deposition mechanisms during processing of advanced composite materials. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2007;38(10):2182-93.
- [8] Lefevre D, Comas-Cardona S, Binétruy C, Krawczak P. Modelling the flow of particle-filled resin through a fibrous preform in liquid composite molding technologies. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2007;38(10):2154-63.
- [9] Prabhakar RL, Brocchini S, Knowles JC. Effect of glass composition on the degradation properties and ion release characteristics of phosphate glass--polycaprolactone composites. Biomaterials. 2005;26(15):2209-18.
- [10] Sgriecchia N, Hawley MC, Misra M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2008;39(10):1632-7.
- [11] Psarras GC. Hopping conductivity in polymer matrix-metal particles composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2006;37(10):1545-53.

- [12] Carvalho Lh, Cavalcanti, W. Propriedades mecânicas de tração de compósitos poliéster/tecidos híbridos sisal/vidro. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2006;16:33-7.
- [13] Nechwatal A, Mieck K-P, Reußmann T. Developments in the characterization of natural fibre properties and in the use of natural fibres for composites. *Composites Science and Technology*. 2003;63(9):1273-9.
- [14] Wambua P, Ivens J, Verpoest I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Composites Science and Technology*. 2003;63(9):1259-64.
- [15] Aziz SH, Ansell MP, Clarke SJ, Panteny SR. Modified polyester resins for natural fibre composites. *Composites Science and Technology*. 2005;65(3-4):525-35.
- [16] Vaughan DJ. *Fiberglass reinforcement: Handbook of Composites*; 1998.
- [17] Zhu J, Imam A, Crane R, Lozano K, Khabashesku VN, Barrera EV. Processing a glass fiber reinforced vinyl ester composite with nanotube enhancement of interlaminar shear strength. *Composites Science and Technology*. 2007;67(7-8):1509-17.
- [18] Schrank C, Schwarz B, Eisenmenger-Sittner C, Mayerhofer K, Neubauer E. Influence of thermal treatment on the adhesion of copper coatings on carbon substrates. *Vacuum*. 2005;80(1-3):122-7.
- [19] Carvalho A. *Cura e Pós-cura de Resinas Poliéster e Viniléster*. Belo Horizonte: Reichold. ; 2002.
- [20] Brouwer WD, van Herpt ECFC, Labordus M. Vacuum injection moulding for large structural applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2003;34(6):551-8.
- [21] Sumerak JE, Martin J.D. Running Exotherm Curves – Suggested SPI Procedure, 24th Annual Technical Conference. Reinforced Plastics/Composites Division, Society of the Plastics Industry 1969.
- [22] Lewin MM-M, A.; Frank, R. . Surface free energies of polymeric materials, additives and minerals. *Polymers for Advanced Technologies*. 2005;16(6):429-41.
- [23] Rudd C. D. LAC, Kendall K. N. and Mangin C. G. E. *Liquid moulding, structural reaction injection moulding and related processing techniques* Woodhead Publishing Limited; 1997.

- [24] Lafontaine P HL-PaGR. Material Characterization for the Modelling of Resing Transfer Molding. 39th Annual Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute, the Society of the Plastics Industry,1984.
- [25] H. K. Journal of Applied Polymer Science. 1975;19(2279).
- [26] He F, Wang Y, Huang Y, Wan Y. Preparation and mechanical properties of 3-D braided glass fiber reinforced light-cured resin composites. *Materials Letters*. 2006;60(28):3339-41.
- [27] Leclerc JS, Ruiz E. Porosity reduction using optimized flow velocity in Resin Transfer Molding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2008;39(12):1859-68.
- [28] Li J, Zhang C, Liang R, Wang B. Statistical characterization and robust design of RTM processes. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005;36(5):564-80.
- [29] Gourichon B, Deléglise M, Binetruy C, Krawczak P. Dynamic void content prediction during radial injection in liquid composite molding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2008;39(1):46-55.
- [30] T. Kruckenberg RP. *Resin Transfer Moulding for Aerospace Structures*. London: Kluwer Academic Publishers; 1998.
- [31] Haider M, Hubert P, Lessard L. An experimental investigation of class A surface finish of composites made by the resin transfer molding process. *Composites Science and Technology*. 2007;67(15-16):3176-86.
- [32] Bickerton S, Sozer EM, Simáček P, Advani SG. Fabric structure and mold curvature effects on preform permeability and mold filling in the RTM process. Part II. Predictions and comparisons with experiments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2000;31(5):439-58.
- [33] Han KK, Lee CW, Rice BP. Measurements of the permeability of fiber preforms and applications. *Composites Science and Technology*. 2000;60(12-13):2435-41.
- [34] Amico S, Lekakou C. An experimental study of the permeability and capillary pressure in resin-transfer moulding. *Composites Science and Technology*. 2001;61(13):1945-59.

- [35] Morren G, Bossuyt S, Sol H. 2D permeability tensor identification of fibrous reinforcements for RTM using an inverse method. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2008;39(9):1530-6.
- [36] Luo Y, Verpoest I, Hoes K, Vanheule M, Sol H, Cardon A. Permeability measurement of textile reinforcements with several test fluids. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2001;32(10):1497-504.
- [37] Schmidt, M. T, Goss, Amico, C. S, et al. *Permeability of Hybrid Reinforcements and Mechanical Properties of their Composites Molded by Resin Transfer Molding*. London, ROYAUME-UNI: Sage; 2009.
- [38] Johnson RJ, Pitchumani R. Flow control using localized induction heating in a VARTM process. *Composites Science and Technology*. 2007;67(3-4):669-84.
- [39] Kuentzer N, Simacek P, Advani SG, Walsh S. Correlation of void distribution to VARTM manufacturing techniques. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007;38(3):802-13.
- [40] Bender D, Schuster J, Heider D. Flow rate control during vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM) processing. *Composites Science and Technology*. 2006;66(13):2265-71.
- [41] *Moldes e Modelos: ABMACO – Associação Brasileira de Materiais Compósitos*; 2007.
- [42] *RTM Light Moldagem por Transferência de Resina* 2007.
- [43] Zhou F, Kuentzer N, Simacek P, Advani SG, Walsh S. Analytic characterization of the permeability of dual-scale fibrous porous media. *Composites Science and Technology*. 2006;66(15):2795-803.
- [44] Mastbergen DB. *Simulation and Testing of Resin Infusion Manufacturing Processes for Large Composites Structures*. Bozeman: Montana State University; 2004.
- [45] Wanderley F. de Amorim Júnior GQC, Verônica M. A. Calado, Fernando Luiz Bastian. *Revista Matéria*. 2006;11:316-23.
- [46] Tuncol G, Danisman M, Kaynar A, Sozer EM. Constraints on monitoring resin flow in the resin transfer molding (RTM) process by using thermocouple sensors. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007;38(5):1363-86.

- [47] Schmachtenberg E, Schulte zur Heide J, Töpker J. Application of ultrasonics for the process control of Resin Transfer Moulding (RTM). *Polymer Testing*. 2005;24(3):330-8.
- [48] Greve L, Pickett AK. Delamination testing and modelling for composite crash simulation. *Composites Science and Technology*. 2006;66(6):816-26.
- [49] Tan H, Roy T, Pillai KM. Variations in unsaturated flow with flow direction in resin transfer molding: An experimental investigation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007;38(8):1872-92.
- [50] Frishfelds V, Lundström TS, Jakovics A. Bubble motion through non-crimp fabrics during composites manufacturing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2008;39(2):243-51.
- [51] Standart Test Method for Gel Time and Peak Exothermic Temperature of Reacting Thermosetting Resins - ASTM D2471 - 94.
- [52] Standar Society for Testing and Materials - ASTM D3553-76.
- [53] Grenet J, Marais S, Legras M, Chevalier P, Saiter J. DSC and TSDC Study of Unsaturated Polyester Resin. Influence of the promoter content. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2000;61(3):719-30.
- [54] Xie M, Adams DF. Contact finite element modeling of the short beam shear test for composite materials. *Computers & Structures*. 1995;57(2):183-91.
- [55] Asp LE, Nilsson S, Singh S. An experimental investigation of the influence of delamination growth on the residual strength of impacted laminates. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2001;32(9):1229-35.
- [56] Cheng N-S, Law AW-K. Exponential formula for computing effective viscosity. *Powder Technology*. 2003;129(1-3):156-60.
- [57] Huang N, Wang J. A TGA-FTIR study on the effect of CaCO₃ on the thermal degradation of EBA copolymer. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009;84(2):124-30.
- [58] Guo J, Rao Q, Xu Z. Effects of particle size of fiberglass-resin powder from PCBs on the properties and volatile behavior of phenolic molding compound. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;175(1-3):165-71.

- [59] Kandare E, Kandola BK, Price D, Nazaré S, Horrocks RA. Study of the thermal decomposition of flame-retarded unsaturated polyester resins by thermogravimetric analysis and Py-GC/MS. *Polymer Degradation and Stability*. 2008;93(11):1996-2006.
- [60] Lin YH, Yang MH. Chemical catalysed recycling of polypropylene over a spent FCC catalyst and various commercial cracking catalysts using TGA. *Thermochimica Acta*. 2008;470(1-2):52-9.
- [61] Pomeroy R, Grove S, Summerscales J, Wang Y, Harper A. Measurement of permeability of continuous filament mat glass-fibre reinforcements by saturated radial airflow. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007;38(5):1439-43.
- [62] Gill AF, Robinson P, Pinho S. Effect of variation in fibre volume fraction on modes I and II delamination behaviour of 5HS woven composites manufactured by RTM. *Composites Science and Technology*. 2009;69(14):2368-75.
- [63] Lee DH, Lee WI, Kang MK. Analysis and minimization of void formation during resin transfer molding process. *Composites Science and Technology*. 2006;66(16):3281-9.
- [64] Kootsookos A, Burchill PJ. The effect of the degree of cure on the corrosion resistance of vinyl ester/glass fibre composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2004;35(4):501-8.
- [65] Botelho EC, Figiel L, Rezende MC, Lauke B. Mechanical behavior of carbon fiber reinforced polyamide composites. *Composites Science and Technology*. 2003;63(13):1843-55.
- [66] Park S-J, Cho M-S, Lee J-R. Studies on the Surface Free Energy of Carbon-Carbon Composites: Effect of Filler Addition on the ILSS of Composites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000;226(1):60-4.
- [67] Hu L, Dong P, Zhen G. Preparation of active CaCO₃ nanoparticles and mechanical properties of the composite materials. *Materials Letters*. 2009;63(3-4):373-5.