



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PANORAMA E PERSPECTIVAS DA INDÚSTRIA BRASILEIRA DE
COMPÓSITOS**

Aluno: Thiago Marcon Goss

Prof. Orientador: Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Porto Alegre

2010

Índice

1	INTRODUÇÃO	1
2	CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	3
2.1	COMPÓSITOS.....	3
2.1.1	<i>Resinas Epóxi.....</i>	5
2.1.2	<i>Fibras.....</i>	6
2.2	PROCESSOS DE PRODUÇÃO.....	7
2.2.1	<i>Hand Lay-Up e Spray-Up.....</i>	8
2.2.2	<i>Infusão.....</i>	8
2.2.3	<i>RTM e RTM light.....</i>	9
3	APRESENTAÇÃO DO ESTUDO DE CASO RELATIVO A DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO PARA RTM.....	11
3.1	MOTIVAÇÃO	11
3.2	METODOLOGIA	12
3.2	RESULTADOS DO ESTUDO	14
4	METODOLOGIA.....	18
4.1	PESQUISA DO PANORAMA ATUAL DA INDÚSTRIA NACIONAL DE COMPÓSITOS	18
4.2	ESTUDO DE CASO	19
5	RESULTADOS.....	20
5.1	ANÁLISE DA SITUAÇÃO DE DESENVOLVIMENTO ATUAL DA INDÚSTRIA DE COMPÓSITOS NO BRASIL ...	20
5.2	PERSPECTIVAS E PRIORIDADES DE DESENVOLVIMENTO DO SETOR	24
5.2.1	<i>Energia eólica.....</i>	25
5.2.2	<i>Fibras Naturais.....</i>	25
5.2.3	<i>Indústria de Transportes.....</i>	27
5.2.4	<i>Reciclagem.....</i>	28
5.2.5	<i>Situação da pesquisa no Brasil.....</i>	30
5.3	ESTUDO DE CASO: ANÁLISE DO POTENCIAL DE APLICAÇÃO DA ROTA TECNOLÓGICA DESCRITA NA SEÇÃO 2.4.....	31
6	CONCLUSÃO	34
7	REFERÊNCIAS	36

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura química formada pela união da resina epóxi com a amina	5
Figura 2: Esquema de fabricação de compósitos a) <i>hand lay-up</i> b) <i>spry-up</i>	8
Figura 3: Moldagem de compósito pelo processo de infusão	8
Figura 4: Processo de RTM assistido por vácuo	9
Figura 5: Representação esquemática do equipamento experimental de RTM	13
Figura 6: Variação da viscosidade das resinas com a temperatura	14
Figura 7: Absorção de água das resinas ao longo do tempo	15
Figura 8: DMA das resinas curadas	16
Figura 9: Imagens SEM da superfícies fraturadas em modo I para resinas a) epóxi e b) epóxi modificado.....	17
Figura 10: Distribuição da produção de compósitos por setor demandante.	21
Figura 11: Distribuição do faturamento da indústria de compósitos por setor	22
Figura 12: Distribuição do faturamento da indústria de compósitos por setor	23
Figura 13: Componentes automobilísticos produzidos com fibras vegetais	26

Lista de Tabelas

Tabela 1: Aplicações industriais dos materiais compósitos	4
Tabela 2: Comparativo das propriedades de diferentes fibras	7
Tabela 3: Propriedades mecânicas dos compósitos.....	17
Tabela 4: Indicadores de desempenho da indústria de compósitos nos últimos anos	20

Resumo

Os compósitos poliméricos são materiais formados por dois ou mais constituintes, que apresentam uma interface os separando e que atingem propriedades mecânicas superiores às de cada uma das fases atuando isoladamente. Estes materiais vem ganhando grande visibilidade nos últimos anos como potenciais substitutos dos metais em diversas aplicações industriais. O objetivo deste trabalho foi gerar informação relevante e estruturada de modo a contribuir para o desenvolvimento da indústria de compósitos a nível nacional. Para isto foi realizada uma pesquisa sobre dados relacionados à produção nacional de compósitos, mercado atual e potencial para este tipo de material, além dos principais desafios para o crescimento deste setor a nível nacional. A pesquisa mercadológica desenvolvida ao longo do trabalho mostrou que os processos manuais, que apresentam elevada emissão de gases voláteis, elevada geração de resíduos/rebarbas ao longo do processo e a menor produtividade comparada aos processos automatizados, ainda são grande maioria no Brasil. O grande desafio desse setor industrial estará ligado ao incentivo à substituição gradual dos processos manuais por processos automatizados, além de lidar com a dificuldade de reciclagem dos materiais após o fim da sua vida útil, o que já vem sendo estudado pela Associação Brasileira de Compósitos em associação com o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). Considerando-se a importância que a pesquisa aplicada terá como agente para o desenvolvimento da indústria nacional de compósitos, analisou-se também, como estudo de caso, o potencial de aplicação a nível nacional de uma nova tecnologia para modificação da resina epóxi para moldagem de compósitos por *Resin Transfer Molding* (RTM) - desenvolvida durante o período de um ano de estágio no Polymer Engineering Institute da Universidade de Bayreuth, na Alemanha. Foi possível identificar tanto os fatores que demonstram o potencial e a viabilidade de aplicação desta nova tecnologia, como algumas aplicações específicas que poderiam se beneficiar a curto prazo da sua adoção.

1 Introdução

Os compósitos são materiais formados por dois ou mais constituintes cujas propriedades mecânicas são superiores do que as de uma das fases atuando isoladamente [1,2]. Apesar de que se pode definir muitos tipos de compósitos em função do material base utilizado, neste trabalho estarão sendo considerados somente os compósitos poliméricos termorrígidos, sendo que no restante do texto o termo “materiais compósitos” estará sendo utilizado para fazer referência somente aos compósitos poliméricos.

Os compósitos poliméricos são os mais utilizados na indústria pela facilidade de processamento dos polímeros que os compõem e pela considerável redução de peso que eles representam frente aos metais. A origem desses compósitos remonta ao início da segunda guerra mundial, onde eram utilizados pelo exército americano em equipamentos bélicos e pelos britânicos em substituição ao alumínio em alguns aviões. De lá para cá esses materiais têm recebido cada vez mais atenção devido a interessante combinação de baixo peso e boas propriedades mecânicas, que os habilita a uma grande variedade de aplicações. Atualmente encontram espaço na construção civil, na indústria automobilística, na geração de energia eólica entre outros inúmeros setores da economia [2].

Apesar do estágio avançado em que se encontra a indústria de compósitos em países desenvolvidos e do grande potencial que o mercado nacional apresenta para o crescimento deste setor, a indústria nacional ainda apresenta predominância de processos produtivos manuais, que produzem materiais de baixo valor agregado e apresentam elevado desperdício de material e alta emissão de produtos voláteis prejudiciais a saúde. Soma-se a isso, falta de desenvolvimento de algumas aplicações já consolidadas fora do Brasil e o custo ainda elevado de algumas matérias-primas, especialmente as associadas a compósitos de altíssimo desempenho. Este panorama parece ainda mais crítico quando se analisa a situação em âmbito regional.

Por outro lado, a experiência e o conhecimento adquiridos durante um trabalho de pesquisa realizado nesta área como parte de um estágio de um ano, realizado no Polymer Engineering Institute da Universidade de Bayreuth (Alemanha), permitiram ter uma boa visão tanto do nível de desenvolvimento tecnológico nesta área em países desenvolvidos como dos principais desafios ainda vigentes nesta área da ciência de polímeros em termos de desenvolvimento tecnológico.

Assim nasceu a motivação principal para este trabalho, cujo objetivo principal é gerar informação que possa contribuir para o desenvolvimento da indústria de compósitos a nível nacional. De acordo a este objetivo principal, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos: i) realizar uma radiografia da situação atual da indústria nacional, apontando as principais dificuldades, identificando os potenciais de desenvolvimento e apontando os setores demandantes mais promissores; ii) sugerir novas aplicações, diagnosticando os principais desafios enfrentados pela indústria e avaliando as necessidades em termos de investimento em pesquisa e inovação; iii) realizar um estudo de caso no qual se avaliará a aplicabilidade à nível nacional de uma tecnologia desenvolvida no estágio mencionado anteriormente, com o objetivo de mostrar que o mercado nacional pode absorver tecnologias de ponta neste setor.

2 Conceitos fundamentais

2.1 Compósitos

Os compósitos podem ser definidos como materiais formados por dois ou mais constituintes, que apresentam uma interface os separando e que atingem propriedades mecânicas superiores às de cada uma das fases atuando isoladamente. [1,2].

Geralmente os compósitos apresentam uma fase contínua, a matriz, e uma fase dispersa, que na maioria dos casos é formada por fibras. A função da matriz é manter as fibras na localização e orientação correta, promovendo também a sua sustentação, protegendo o reforço contra as intempéries climáticas e atuando como meio de transferência dos esforços no compósito. Como a matriz é geralmente mais dúctil que as fibras, esta é a maior fonte de resistência à propagação de trincas dos compósitos e logo é por meio da modificação da resina que se atinge o aumento dessa propriedade. [3].

As fibras são responsáveis pelo reforço do material, apresentando geralmente elevadas resistência a tração e flexão, além de elevado módulo. Podem ser utilizadas cortadas (descontínua) e orientadas randomicamente em aplicações de baixo desempenho ou como fibras unidirecionais contínuas em aplicações que exigem maior desempenho.

As propriedades finais dos compósitos são fortemente dependentes dos seus materiais constituintes, da distribuição e da interação entre eles. A resistência mecânica dos compósitos é determinada basicamente pela resistência das fibras. A orientação das fibras também é um fator de grande importância nas propriedades finais dos compósitos. Máxima resistência é atingida na direção que coincide com a máxima orientação axial das fibras, ocorrendo diminuição da resistência à medida que o ângulo de medida se aproxima da direção ortogonal a esta [3]. De maneira a evitar falhas quando uma carga é aplicada em uma direção diferente da preferencial, compósitos são geralmente fabricados com uma seqüência de camadas de fibras (reforço) orientadas em diferentes direções, promovendo assim propriedades mais isotrópicas.

Como excelentes propriedades mecânicas podem ser combinadas com redução de peso significativas em relação aos metais, os materiais compósitos têm sido utilizados em diversas

aplicações industriais nos últimos anos, entre as quais alguns exemplos estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Aplicações industriais dos materiais compósitos [4,2]

Indústria	Exemplos	Vantagens
Automotiva e Transportes	Carroceria, chassis, componentes de motor, etc.	Elevada firmeza, boa superfície, baixo peso (maior eficiência energética)
Civil	Peças estruturais, tanques, banheiras, móveis.	Elevada resistência mecânica e baixo peso
Esportes e Lazer	Raquetes de tênis, tacos de golfe, estruturas de bicicletas, carros de corrida, etc.	Flexibilidade de design, redução nas vibrações
Mecânica e Química	Tubulações, tanques, vasos de pressão.	Resistência à corrosão
Aeroespacial	Portas, partes da fuselagem, cauda, flap.	Redução de peso da ordem de 20 a 35%; estabilidade dimensional e térmica.
Elétrica	Circuitos impressos, isolantes, componentes de baterias, etc.	Propriedades específicas
Energia eólica	Pás dos rotores	Baixo peso e excelentes propriedades mecânicas
Marinha	Mastros, velas, deques e cascos.	Redução do peso representa possibilidade de maiores velocidades e aceleração

A fabricação dos compósitos poliméricos termofixos envolve a combinação da matriz e das fibras de tal maneira que as fibras sejam totalmente embebidas e envoltas pela matriz. Quando as resinas termofixas são utilizadas como matriz a fabricação do material ocorre na sua forma final de uso, já que a cura da resina é um processo irreversível e antes que ela ocorra a forma final do compósito já deve estar estabelecida. [1]

Entre as resinas mais utilizadas na fabricação de compósitos, devemos destacar as resinas de poliéster insaturado (ortoftálicas, tereftálicas, isoftálicas, etc.), as resinas bisfenólicas e as resinas epóxi. Nesse trabalho dar-se-á foco às resinas epóxi pelo excelente conjunto de propriedades que elas apresentam (descritas na Seção 2.1.1) e por ter sido utilizada no estudo desenvolvido para modificação da matriz de compósitos produzidos por RTM, desenvolvido na Universidade de Bayreuth (Alemanha), o qual foi um dos motivadores para a realização deste trabalho e que, conforme mencionado anteriormente, será utilizado

como base de um estudo de caso na avaliação da aplicabilidade de novas tecnologias na indústria nacional.

2.1.1 Resinas Epóxi

Resinas epóxi são compostos caracterizados pela presença do grupo cíclico éter (grupo epóxi) na estrutura química. Os monômeros formam uma estrutura tridimensional entrecruzada depois que a cura da resina ocorre. As aminas são geralmente utilizadas como agente de cura para realizar a reação de cura da resina, que pode ser iniciada mediante a aplicação de calor ou radiação UV dependendo da natureza dos materiais utilizados. A Figura 1 mostra os componentes epóxi e amina que formam uma estrutura tridimensional após reação de cura. Na cura da resina, praticamente não há emissão de voláteis e um baixo grau de contração é observado após a cura, em comparação com outras resinas, como a fenólica ou a poliéster. Normalmente, aminas alifáticas levam a menores temperaturas de cura e grau de contração inferior, enquanto que em aminas aromáticas as temperaturas de cura e a retração são superiores.

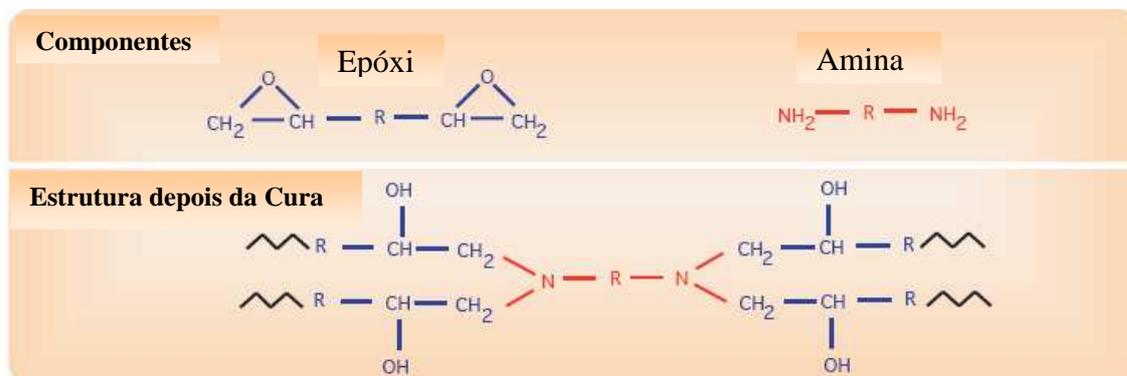


Figura 1: Estrutura química formada pela união da resina epóxi com a amina.

A estrutura mais comum de resinas epóxi é a diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), que representa aproximadamente 75% do volume de resinas epóxi comercializadas – que corresponde a 4-6% do total de resinas termofixas nos países industrializados [5]. Os principais mercados consumidores dessas resinas são sistemas anticorrosão, revestimentos de proteção, *circuit boards*, semicondutores encapsulados e compósitos de alto desempenho para a indústria automotiva, aeronáutica e náutica. Na indústria aeroespacial, os compósitos respondem por mais de 80% de todas as resinas termofixas utilizadas.

Esta vasta gama de aplicações deve-se às excelentes propriedades dos sistemas epóxi, tais como as boas propriedades mecânicas com relação às resinas com que concorre no

mercado, a resistência química, resistência térmica (elevada temperatura de transição vítrea), elevada aderência em um grande número de substratos e ampla possibilidade de processamento. Apesar disto, para algumas aplicações o nível de susceptibilidade apresentado pelas resinas epóxi com relação à propagação de trincas depois de um impacto constitui ainda uma limitação tecnológica.

2.1.2 Fibras

A grande maioria de materiais apresenta-se mais forte e resistente na forma de fibras, isso porque na forma de fibras a presença de falhas na direção perpendicular da força aplicada pode ser consideravelmente minimizada, devido à pequena seção transversal das fibras. [1].

A elevada razão entre comprimento e diâmetro permite uma transferência efetiva da carga via matriz até as fibras, sendo, portanto consideradas reforços atrativos para os materiais compósitos. Dentro da variada gama de tipos de fibras que são utilizados em compósitos, nos parágrafos que seguem serão destacados três tipos em função de seu potencial específico de aplicação: fibras de vidro, fibras naturais e fibras de carbono.

A fibra mais utilizada na fabricação de compósitos poliméricos é a fibra de vidro. Seu uso é estimado em 95% do total de reforços presentes nesse segmento. Entra as principais vantagens dessa fibra está o baixo custo de fabricação, a elevada resistência à tração e a boa resistência química. Entretanto o baixo módulo de elasticidade e a adesão pobre com algumas matrizes poliméricas, que por vezes requer a adição de um compatibilizante, estão entre os pontos negativos desse material. [1].

As fibras naturais também vem ganhando cada vez mais espaço no mercado de compósitos. Embora suas propriedades mecânicas ainda estejam longe das observadas nas fibras sintéticas, a biodegradabilidade, a não toxicidade e o baixo consumo de energia na produção vem de encontro ao crescente apelo pela sustentabilidade [6]. Também deve ser destacado o baixo peso específico – que pode chegar à metade das fibras convencionais – o baixo custo e a reciclabilidade. Por outro lado, as temperaturas de processamento das fibras naturais são muito inferiores às sintéticas, apresentam acentuada variabilidade nas propriedades mecânicas e são muito afetadas por efeitos ambientais – como umidade, por exemplo – o que limita sua utilização a espaços internos [7].

As fibras de carbono são materiais que contém mais de 90% de carbono na sua composição. São fabricados através de um processo de tratamento de fibras orgânicas (precursores) com calor e tensão de maneira a obter uma estrutura de carbono altamente

ordenada [1]. A fibra de carbono é a melhor opção para a fabricação de compósitos de alto desempenho. Possui elevado desempenho mecânico, excelente resistência à fadiga, boa condutividade térmica, menor densidade em relação à fibra de vidro e baixo coeficiente de expansão [8]. A Tabela 2 mostra um comparativo das principais propriedades das fibras descritas anteriormente.

Tabela 2: Comparativo das propriedades de diferentes fibras [1,2].

Fibra	Módulo de Tensão (GPa)	Resistência a Tensão (GPa)	Densidade (g/cm ³)
E-Glass	72,4	3,5	2,5
S-Glass	85,5	4,6	2,5
Carbono (alto módulo)	390,0	2,1	1,9
Carbono (alta resistência)	240,0	2,5	1,9

2.2 Processos de produção

Existem basicamente dois tipos de fabricação de compósitos: os processos ditos “molhados” e os processos que utilizam pré-mistura. No primeiro, a combinação da resina (matriz) com as fibras ocorre enquanto a resina ainda está na sua forma líquida, durante a moldagem no formato final. Entre os processos incluídos nesses métodos estão *hand lay-up*, *filament winding*, pultrusão, injeção e RTM. Nos processos que utilizam pré-misturas, a união da matriz e da resina e a moldagem do compósito não ocorrem ao mesmo tempo. Exemplos dessa técnica incluem o *Bulk Moulding Compounds (BMC)*, *Sheet Moulding Compounds (SMC)* e os *prepregs*. Nas seções seguintes serão descritos brevemente alguns dos processos para produção de compósitos que serão citados ao longo do texto. Para obter maiores informações sobre outros processos, sugere-se a consulta de bibliografia especializada. [9].

2.2.1 Hand Lay-Up e Spray-Up

Os processos de laminação manual (*hand lay-up*) e laminação à pistola (*spray-up*) foram os primeiros sistemas de produção de compósitos adotados pela indústria, e são, ainda hoje, os mais utilizados no Brasil. São de simples execução, exigem baixo investimento inicial e a cura da resina ocorre à temperatura ambiente. Os compósitos produzidos por esses métodos são indicados para aplicações de baixo desempenho onde se admite considerável variabilidade na espessura ao longo da estrutura [9]. A Figura 2 mostra uma representação esquemática de ambos os métodos.

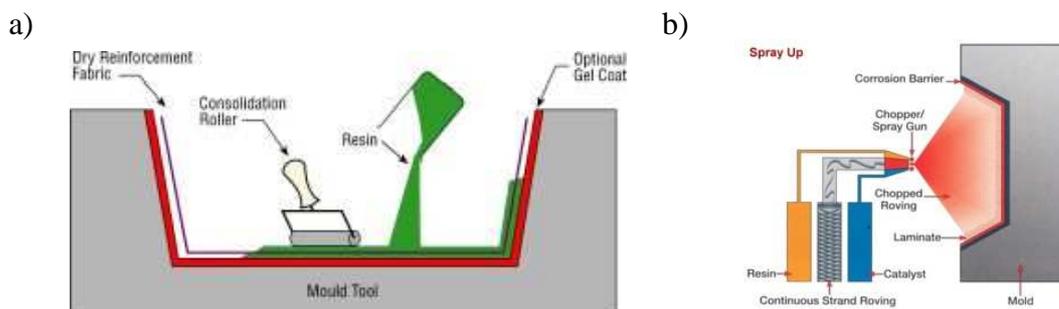


Figura 2: Esquema de fabricação de compósitos a) *hand lay-up* [10] b) *spry-up* [11]

2.2.2 Infusão

O processo de infusão é utilizado na fabricação de estruturas com elevado grau de complexidade – especialmente peças de tamanho grande – e que necessitam excelente qualidade. Nesse processo o reforço seco é posicionado seco na forma final da peça e envolto por um envelope plástico no qual é aplicado vácuo. A resina é injetada no interior do saco plástico por diferentes pontos ao longo da estrutura de modo a preencher todo o reforço. Cascos de barcos e pás de rotores de energia eólica estão entre as estruturas fabricadas por esse método. A Figura 3 mostra um exemplo do processo de infusão.



Figura 3: Moldagem de compósito pelo processo de infusão [12].

2.2.3 RTM e RTM light

O processo de RTM envolve a injeção da resina líquida no interior da cavidade de um molde fechado no formato final da peça, onde está posicionado o reforço fibroso seco. Após o preenchimento de todo o molde e a impregnação completa das fibras, ocorre a cura da resina que dá origem a peça rígida pronta. O processo de RTM pode ocorrer com o auxílio de vácuo aplicado no molde, passando a ser conhecido por RTM light. Esse procedimento auxilia o escoamento da resina e a impregnação das fibras, além de remover eventuais vazios que podem ser formados na peça [13]. A Figura 4 mostra um esquema do processo de RTM.

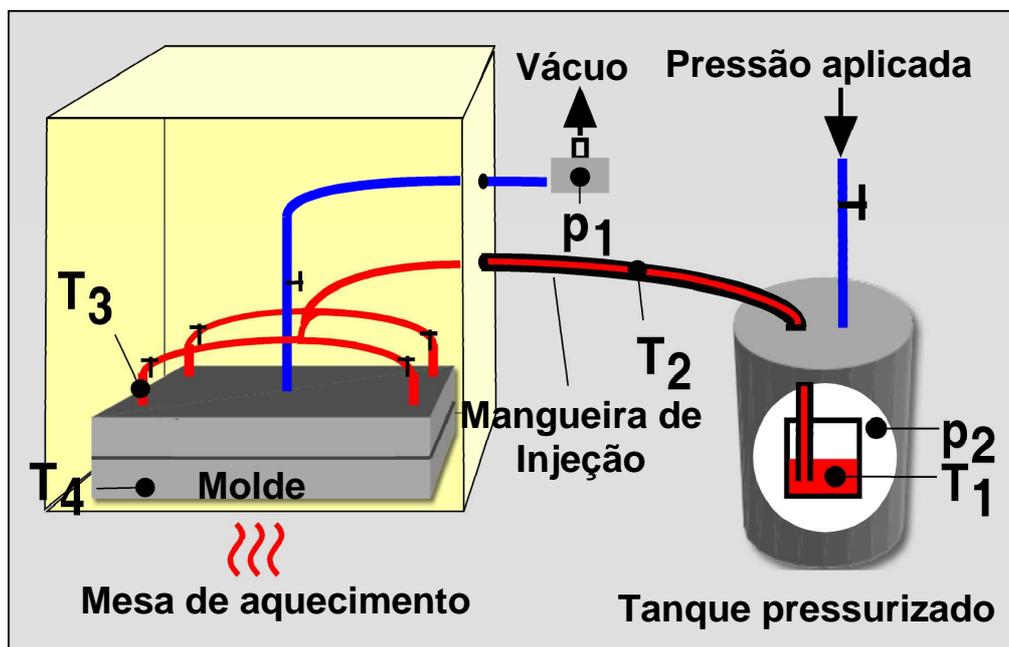


Figura 4: Processo de RTM assistido por vácuo.

O processo de RTM apresenta diversas vantagens sobre outros processos tradicionais de fabricação de compósitos, entre elas destaca-se o baixo custo de produção, baixo tempo de ciclo, possibilidade de fabricação de estruturas de geometria complexa com menor impacto ambiental (menos desperdício) e a possibilidade de produção de estruturas com as duas superfícies acabadas (evitando outro procedimento). Entre as desvantagens relacionadas ao processo, os elevados custos de aquisição dos moldes e a limitação do tamanho da estrutura moldada de acordo com o molde [4,13].

O processo de RTM vem sendo utilizado largamente na fabricação de compósitos de alto desempenho, especialmente devido ao elevado grau de automatização oferecido pelo método. Entre as principais aplicações dos compósitos produzidos pelo RTM estão [3]:

- **Automotiva:** *frames*, chassis traseiro e dianteiro, etc.
- **Aeroespacial e Militar:** tanques de combustível, tubos de lançamento, caixas de equipamento militar, etc.
- **Construção civil:** colunas e partes de postes.
- **Marinha:** cascos de barcos, mastros, deques, etc.
- **Equipamentos esportivos:** armação e guidon de bicicletas, tacos de golfe, carcaças de *Jet-sky*, *skateboards*, etc.

No Brasil o RTM, apresenta grande expressão na fabricação de componentes automotivos, como capôs e para-lamas de veículos pesados, máquinas agrícolas, ônibus e caminhões, e processos de RTM light, além de componentes automotivos, também encontraram grande mercado em torres de resfriamento.

Os maiores problemas enfrentados durante o processo de RTM são a formação de vazios e o aprisionamento de ar no interior do molde, o que leva a produção de peças defeituosas, com perda das propriedades mecânicas. Para garantir uma injeção de sucesso e evitar a ocorrência de problemas como os descritos anteriormente, existem alguns fatores chave que podem ser controlados durante a injeção. O parâmetro mais importante durante o processo de RTM é a viscosidade da resina. Viscosidades elevadas levam a maiores dificuldades de impregnação da fibra e requerem pressões de injeção mais elevadas. Uma maneira de reduzir a viscosidade das resinas é através do controle de sua temperatura. Temperaturas maiores levam a menores viscosidades, mas ao mesmo tempo, reduz o pot life – definido como o tempo desde o início da mistura da resina com o agente de cura até a cura da resina – o que diminui o tempo de injeção e aumenta o risco da cura da resina ocorrer antes do final do processo. A pressão de injeção também é um parâmetro muito importante, devendo ser suficientemente elevada para garantir a completa impregnação do reforço, porém não tão alta a ponto de mover ou desorientar as fibras no interior do molde.

Dentro desse contexto, resinas indicadas para o processo de RTM devem apresentar baixa viscosidade e vem sido extensivamente desenvolvidas pelos fabricantes de resinas.

3 Apresentação do estudo de caso relativo a desenvolvimento tecnológico para RTM

O estudo que será apresentado nessa Seção foi realizado durante o período de um ano de estágio no Polymer Engineering Institute da Universidade de Bayreuth – Alemanha, sob orientação do engenheiro Felipe Wolff-Fabris. Nesse período foi possível ter contato com as tecnologias mais recentes em termos de desenvolvimento de compósitos. Ao estudar a situação atual do mercado nacional de compósitos, percebe-se o grande benefício que a pesquisa e o desenvolvimento tecnológicos poderiam agregar. Nessa pesquisa particularmente buscou-se, através de um procedimento inovador, promover a melhora de uma propriedade mecânica sem comprometer a processabilidade da resina utilizada como matriz no processo de RTM. Esse procedimento é atrativo, pois, além de melhorar o desempenho do compósito, permite um aumento da produtividade industrial à medida que se registrou uma diminuição da viscosidade e, porquanto, uma diminuição no tempo de processamento [14]. Para permitir a melhor compreensão do potencial de aplicação do referido estudo, serão apresentadas a seguir a metodologia utilizada no seu desenvolvimento e uma descrição dos principais resultados obtidos.

3.1 Motivação

Conforme mencionado na Seção 2.1.1, as resinas epóxi representam excelentes propriedades mecânicas e térmicas, porém a relativa falta de resistência à propagação de trincas, especialmente depois de um choque, ainda representa um obstáculo a algumas aplicações específicas desses materiais.

A fragilidade observada nas resinas epóxi está associada ao elevado grau de entrecruzamentos na estrutura da resina epóxi depois da cura, que diminui a capacidade de absorção de grandes quantidades de energia durante o processo de fratura, fazendo com que os compósitos fabricados com essa resina sofram tradicionalmente de baixa resistência interlaminar, especialmente quando impactados [15]. Pesquisadores têm dedicado um grande esforço no sentido de aumentar a resistência à propagação de trincas, especialmente através da incorporação de um segundo componente, que modifica o padrão de propagação das trincas na matriz de maneira a absorver maior quantidade de energia. Maneiras tradicionais de

modificação da resina epóxi, como a incorporação de borrachas líquidas [16,17], materiais termoplásticos [18-20], copolímeros em bloco [21,22] ou partículas *core-shell* [23,24] já foram reportadas e investigadas extensivamente nos últimos anos. No entanto, esses procedimentos apresentam como desvantagem o aumento da viscosidade da resina, que torna processos modernos de moldagem líquida, como o RTM, impraticáveis. Diante desse contexto, foi desenvolvida uma técnica inovadora de modificação da resina epóxi que se baseia na polimerização *in situ* do modificador, tendo como objetivo obter os benefícios da inclusão de uma terceira fase menos frágil, porém sem comprometer a processabilidade do material (aumento da viscosidade).

3.2 Metodologia

No estudo em questão foram utilizadas resina epóxi difuncional DGEBA (Epikote 0162, Hexion) e isoforondiamina (Sigma Aldrich) como agente de cura. Metil metacrilato (MMA) com 99% de pureza (Sigma Aldrich) foi o monômero de termoplástico utilizado como modificador ($\overline{M}_w = 100$ g/mol).

A polimerização *in situ* foi realizada utilizando como iniciador peróxido de benzoíla na forma estabilizada (50% peróxido de benzoíla, 50% ciclohexil ftalato - Sigma Aldrich), devido a medidas de segurança no transporte. Para o sistema epóxi modificado foi incluído, antes da injeção da resina, 20% do sistema monômero de metil metacrilato + iniciador na resina epóxi. O reforço utilizado para a fabricação dos compósitos foi um tecido ortogonal *non-cripited* (NFC) de fibra de carbono organizado em camadas biaxiais orientadas (0°/90°), com gramatura de 250 g/m² (Seartex).

Os compósitos foram produzidos com 12 camadas de tecido (0/90) organizadas simetricamente de modo a formar uma estrutura [0/90]_{6s}. Todos os ensaios mecânicos foram conduzidos usando essa disposição de fibras.

Foi utilizado um molde de RTM consistindo de duas peças quadradas de alumínio (420 x 420 mm²), entre as quais era posicionada uma moldura de espessura de 2,8 mm, que determina a espessura final do compósito. Para garantir que não houvesse vazamento de ar de dentro do molde, foi utilizada uma borracha de selagem entre o molde e a moldura. Para garantir uma desmoldagem fácil do compósito após a cura da resina, foi aplicada uma camada de desmoldante (Loctite 770-NC Frekote) em ambas as superfícies do molde. O molde foi posicionado em uma superfície aquecida com controle de temperatura, o que permitiu ajustar

a temperatura de injeção bem como o ciclo de cura utilizado. Para controlar a viscosidade da resina, todos os componentes do RTM (molde, linha de injeção e tanque de pressão) foram aquecidos durante a injeção. Foram utilizados quatro pontos de injeção, localizados na parte superior do molde (um em cada canto da peça), e um ponto de saída central. A injeção foi realizada colocando a resina no interior do tanque de pressão e aplicando pressão para a completa impregnação do reforço seco posicionado no interior do molde.

A Figura 5 mostra o equipamento de RTM utilizado para a realização do estudo.

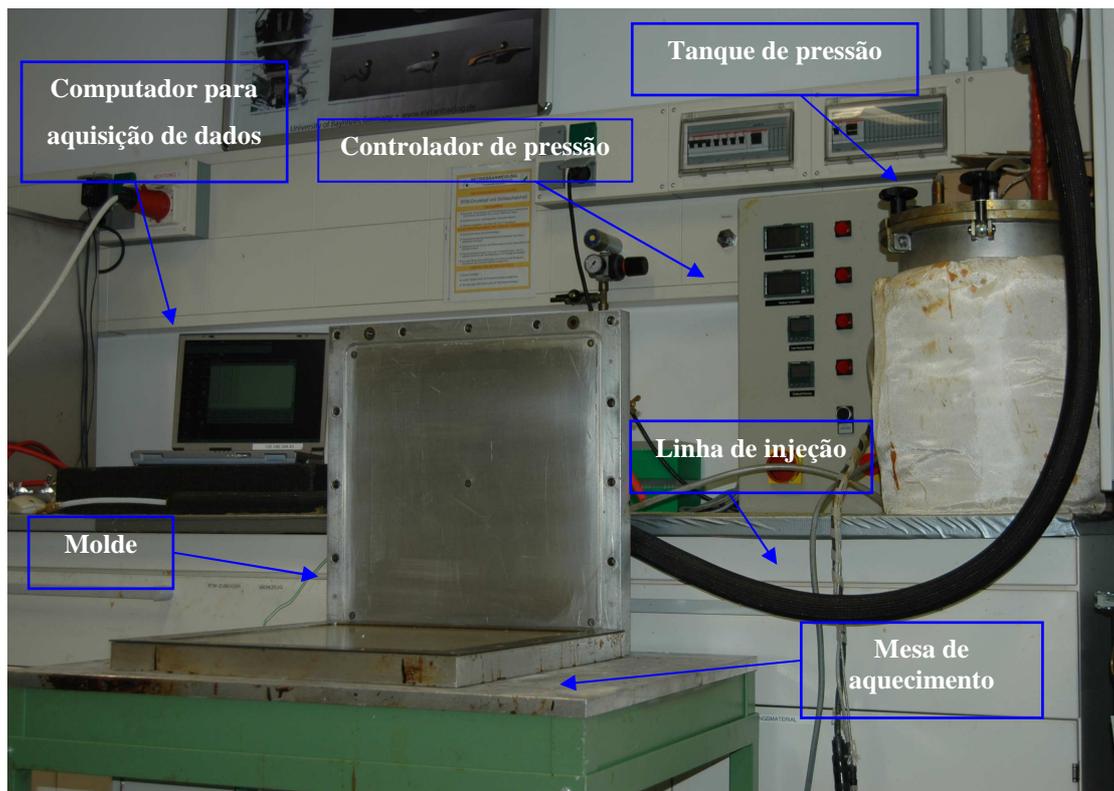


Figura 5: Equipamento experimental de RTM.

O protocolo de injeção e o programa de cura utilizados na moldagem do compósito foram:

- Pressão de injeção variando entre 1,5 e 2,0 bar, dependendo da viscosidade da resina
- Temperatura do molde, linhas de injeção e tanque de pressão de 50°C
- Depois da completa impregnação das fibras, os pontos de saída da resina foram fechados e uma pressão adicional de 2,0 bar foi aplicada por 10 minutos.

A cura dos compósitos foi realizada seguindo o seguinte procedimento:

- Temperatura do molde elevada de 50°C ($T_{\text{injeção}}$) para 70°C a uma taxa de 3°C/min.
- Temperatura de cura de 70°C mantida por 4 horas.

- Depois da desmoldagem, pós cura a 160°C por uma hora em forno de convecção.

3.2 Resultados do Estudo

O primeiro resultado do estudo, conforme pode ser observado pela análise da Figura 6, refere-se à menor variação da viscosidade no sistema epóxi modificado em relação ao sistema sem modificação; resultado oposto ao observado nas maneiras tradicionais de modificação da resina. Na temperatura de injeção (50°C), por exemplo, a viscosidade do sistema modificado é quase três vezes inferior à do sistema epóxi original. Isto pode ser explicado pela baixa viscosidade do monômero termoplástico (em torno de $6,0 \times 10^{-4}$ Pa.s a 25°C) em comparação com a resina epóxi (em torno de 1,5 Pa.s a 25°C).

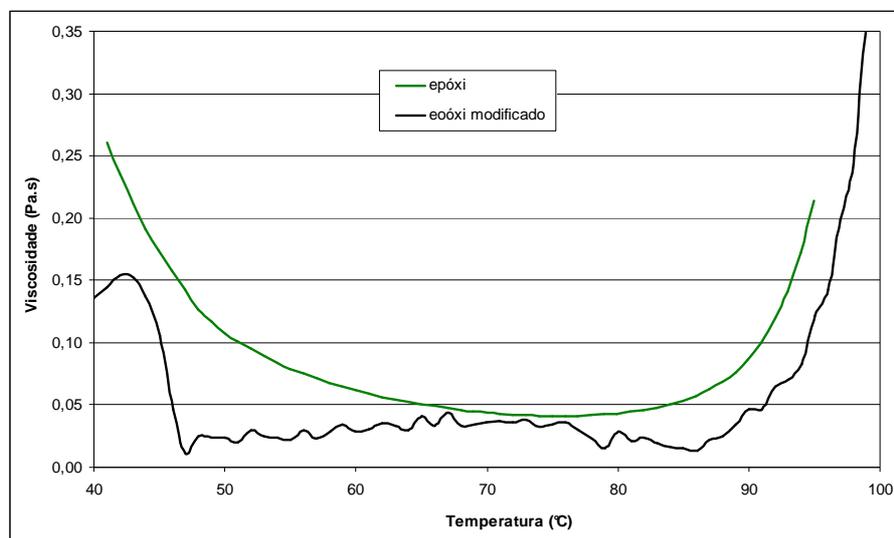


Figura 6: Variação da viscosidade das resinas com a temperatura

A fração volumétrica de fibras utilizada no compósito foi estimada em 58 vol%. Com esse conteúdo de reforço e utilizando uma pressão de injeção de 1,5 bar, foram necessários 30 minutos para a completa moldagem do compósito de epóxi original – já incluídos os 10 minutos de pós-pressão. No epóxi modificado - utilizando o mesmo reforço - injetado a uma pressão de 1,2 bar, o tempo total do processo foi de 20 minutos. Esse resultado evidencia a importância da redução de viscosidade da resina no processo de RTM. Mesmo com uma pressão 20% inferior, o mesmo processo foi realizado em um tempo um terço menor com a resina modificada. Considerando-se que esses expressivos resultados foram obtidos na moldagem de peças pequenas (420 x 420 mm²), pode-se imaginar os grandes ganhos de

produtividade que poderiam ser obtidos na moldagem de peças maiores, como um casco de barco por exemplo.

Outra propriedade importante, especialmente se considerarmos aplicações externas dos materiais compósitos, é a absorção de água. A água atua como plastificante entre as cadeias poliméricas, causando perda das propriedades mecânicas e diminuição da temperatura de transição vítrea. A Figura 7 mostra que a amostra de epóxi modificado apresentou uma absorção de água inferior (1,7%) e cuja saturação ocorreu em apenas 150 h de imersão, enquanto que a epóxi original, apresentou absorção de 2,5% e cuja saturação ainda não havia ocorrido depois de transcorrido quase 350 h de ensaio. Esse resultado pode ser explicado pela característica hidrofóbica do polimetilmetracrilato (PMMA) e ratifica a possibilidade de uso dos compósitos modificados por polimerização *in situ* em aplicações externas.

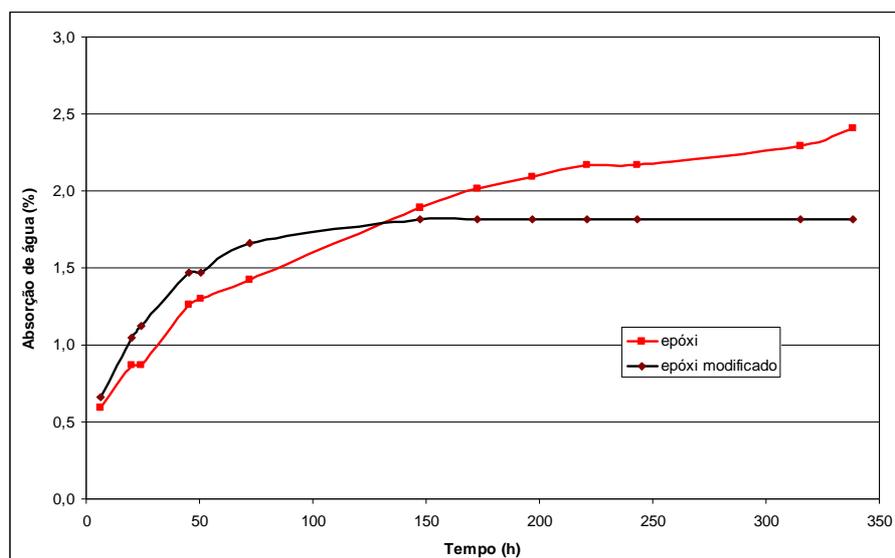


Figura 7: Absorção de água das resinas ao longo do tempo

A temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura acima da qual ocorre um amolecimento drástico do material, com perda das suas propriedades mecânicas. Na prática a T_g indica qual é a temperatura máxima de trabalho à qual o compósito poderá ser submetido. A Figura 8 apresenta as curvas de análise dinâmico-mecânica (DMA) para os materiais estudados, onde duas observações relevantes podem ser apontadas: o deslocamento da T_g para uma temperatura mais baixa, indicada pela posição do máximo no pico da curva de $\tan \delta$ versus temperatura, e o aumento da largura do referido pico. O aumento da largura do pico da T_g estaria associado à existência de duas redes independentes, como sugere o fato da

existência de um ombro no referido pico. Por outro lado a diminuição acentuada da T_g indica que ocorreu alguma modificação nas cadeias de epóxi durante o processo, sendo que as análises que foram realizadas não permitiram determinar a natureza precisa de tal modificação. Apesar de uma diminuição na T_g ser esperada com a adição de um plastificante que modifica a estrutura original da resina epóxi, a queda de quase 120°C na T_g do sistema original foi considerada excessiva. Certamente, estudos posteriores devem ser realizados para investigar de maneira mais extensiva essa influência do modificador na T_g .

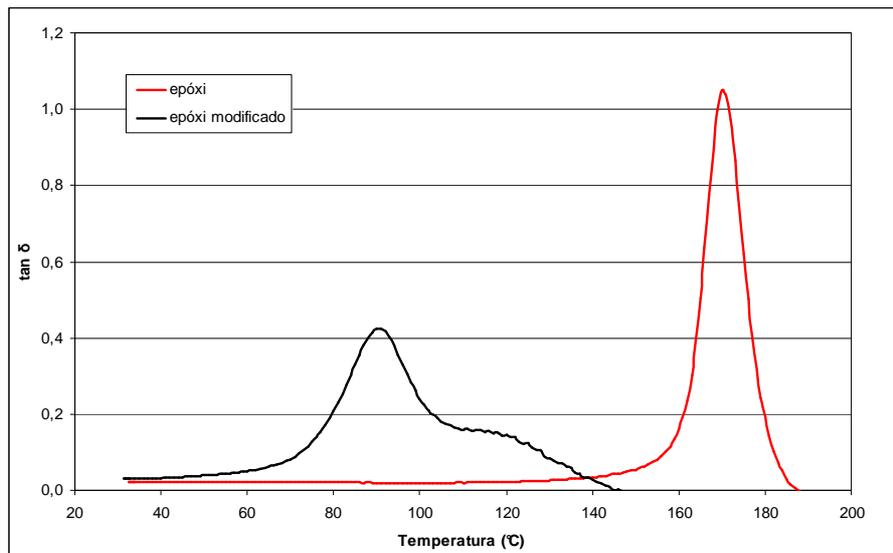


Figura 8: DMA das resinas curadas

Os ensaios mecânicos a que foram submetidos os compósitos incluem G_{Ic} e G_{IIc} – medidas da energia necessária para causar o avanço das trincas (*cracks*) entre duas camadas delaminadas do compósito, quando submetida à força aplicada perpendicularmente.

Como pode ser observado na Tabela 3, que apresenta os resultados dos ensaios de resistência à fratura, com a adição de 20% de MMA na resina epóxi, o modo I de resistência a fratura teve um aumento de 62%. A resistência à fratura das resinas está fortemente associada à capacidade da matriz de deformarem-se plasticamente quando submetida a uma carga. Na fabricação de compósitos esse efeito pode ser reduzido devido à presença do reforço fibroso – que limita os espaços para que a deformação plástica ocorra – além da influência na interação entre matriz e fibra – que também desempenha um papel importante no aumento da resistência à fratura – causada pela introdução do modificador.

Tabela 3: Propriedades mecânicas dos compósitos

Matriz	G_{Ic} (J/m ²)	G_{IIc} (J/m ²)
Epóxi	479,0 ± 33,5	836,3 ± 60,6
Epóxi modificado	768,9 ± 68,5	724,4 ± 70,6

Para verificar a deformação plástica nos compósitos, foram feitas imagens SEM (Figura 9) na superfície dos corpos de prova ensaiados. A superfície irregular observada no sistema de epóxi modificado indica que a propagação das trincas ocorreu de maneira mais dúctil, absorvendo maior energia e, conseqüentemente, aumentando o valor de G_{Ic} , em comparação com a superfície lisa verificada na frágil resina epóxi.

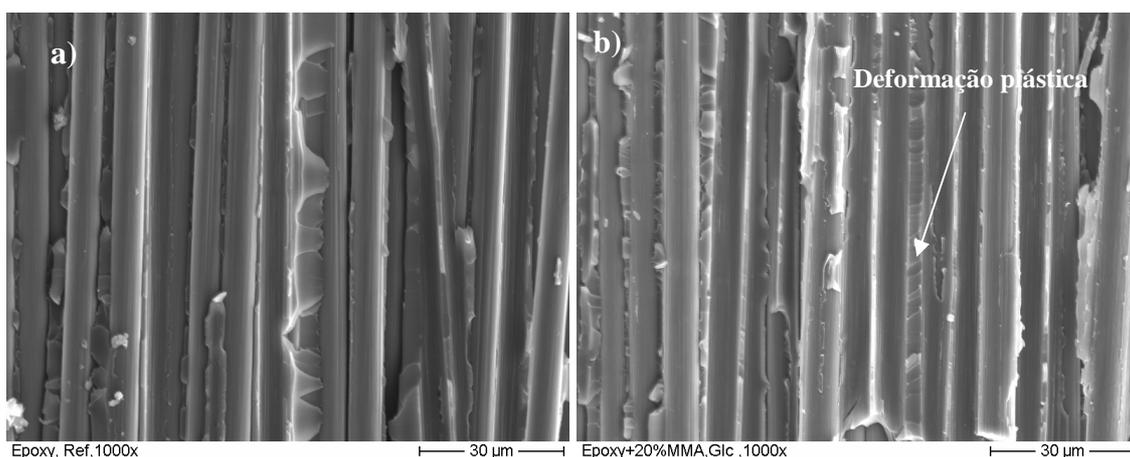


Figura 9: Imagens SEM da superfícies fraturadas em modo I para resinas a) epóxi e b) epóxi modificado

Apesar do considerável aumento na resistência a fratura no modo I, o mesmo resultado não pode ser observado quando o compósito foi submetido à delaminação pelo modo II, conforme pode indicado na Tabela 3. Esse resultado já foi observado e descrito anteriormente na literatura, como por exemplo, na adição de PBT e partículas de Nylon na resina epóxi para a fabricação de prepegs. [25]. Uma possível explicação para esse resultado. A propagação das trincas na fase rica em resina epóxi (fase frágil) resulta na formação de *microcracks*, que se multiplicam e, eventualmente, caoescem formando um padrão tortuoso de propagação do crack. Esse fenômeno chamado de “hackling” seria responsável no final por um aumento no G_{IIc} . Davidson et. al. chegaram à mesma conclusão em seu estudo [26].

4 Metodologia

De acordo aos objetivos propostos, a metodologia utilizada para este trabalho pode ser dividida de acordo a dois tópicos principais que são a pesquisa com relação ao panorama atual da indústria nacional de compósitos e a análise do estudo de caso proposto. Estes itens são detalhados a seguir.

4.1 Pesquisa do panorama atual da indústria nacional de compósitos

Primeiramente fez-se uma extensa busca de material bibliográfico em revistas especializadas em plásticos e compósitos cujas publicações contam com contribuição de representantes da indústria e especialistas no setor. A essa busca por material bibliográfico, seguiu-se uma visita a sites das empresas brasileiras que atuam nesse setor, somadas a tentativa de contato com representantes das mesmas.

Em seguida, buscou-se contato com a Associação Brasileira de Compósitos (ABMACO), através do seu atual presidente Gilmar Lima. A ABMACO mostrou-se extremamente receptiva as idéias e propostas apresentadas, contribuindo com o fornecimento pesquisas mercadológicas que caracterizam a indústria brasileira de compósitos e permitindo a minha participação no Encontro Regional de Produtores de Compósitos (agosto/2010). Foi também estabelecida uma parceria entre a ABMACO e o Departamento de Engenharia Química da UFRGS, que contou com a doação, por parte da ABMACO, de material bibliográfico referente a ciência de polímeros e compósitos, também utilizado nesse trabalho. Além disso, o Sr. Gilmar Lima gentilmente respondeu a uma entrevista por *e-mail*, esclarecendo pontos importantes da indústria de compósitos e apontando oportunidades de crescimento do setor, bem como os maiores desafios a serem enfrentados nos próximos anos.

De posse de todo esse material, foram definidos os principais pontos a serem abordados nesse trabalho, compilando as informações obtidas e apresentando-as de maneira eficiente para a propagação do conhecimento, retratando de maneira fiel a situação atual da indústria nacional.

4.2 Estudo de caso

A análise do estudo de caso proposto foi realizada de maneira a contextualizar os resultados obtidos no trabalho descrito na Seção 3.2 em termo de potencial de aplicação no cenário da indústria de compósitos nacional, dando foco especial aos segmentos que são apontados como os mais promissores nos próximos anos no Brasil.

A análise de como os setores consumidores de compósitos poderiam se beneficiar da inovação tecnológica proposta no referido estudo foi feita com base nas necessidades e demandas específicas de cada setor considerado e nos respectivos benefícios potenciais que poderiam advir da utilização da tecnologia em questão. Nesse contexto, buscou-se saber sob quais condições os compósitos são exigidos em cada um dos segmentos, quais as principais carências ainda enfrentadas por cada um dos segmentos e como essas questões poderiam ser sanadas pela adoção de um método produtivo que prioriza o incremento de uma propriedade mecânica sem o comprometimento da processabilidade do material.

5 Resultados

Este capítulo está dividido em três seções. Na Seção 5.1 apresenta-se uma compilação das informações obtidas junto a ABMACO (Associação Brasileira de Materiais Compósitos) bem como das principais opiniões e fatos apresentados pelo Sr. Gilmar Lima, presidente desta entidade, em entrevista concedida exclusivamente para a elaboração deste trabalho. Já na Seção 5.2 é apresentada uma análise de perspectivas e desafios para este setor da indústria, baseada exclusivamente na opinião do autor, com base na sua experiência prévia em pesquisa e desenvolvimento nesta área e na visão do mercado e da indústria brasileira de compósitos que foi desenvolvida durante a realização deste trabalho. Finalmente na Seção 5.3 é apresentado o estudo de caso descrito na Seção 3.2

5.1 *Análise da situação de desenvolvimento atual da indústria de compósitos no Brasil*

À exceção do ano de 2009, quando a crise econômica mundial desacelerou os negócios do setor, os indicadores de desempenho mostram um crescimento consistente da indústria brasileira de compósitos nos últimos anos, como pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4: Indicadores de desempenho da indústria de compósitos nos últimos anos [27].

Indicador de Desempenho	2007	2008	2009	2010*
Valor de Produção (milhões R\$)	1.964	2.226	2.244	2.491
Consumo de matérias-primas (mil toneladas)	172	184	183	210
Nível Operacional (%)	71,9	75,0	73,9	85,0

*estimativa

A crescente utilização dos materiais compósitos na indústria automotiva, civil e na produção das pás de energia eólica podem ser apontadas como os grandes responsáveis pelo crescimento do setor. Para 2010, a ABMACO projeta um cenário bastante promissor para o setor de compósitos, com crescimento da ordem de 15% na produção e aumento de 11% no

faturamento. O Programa de Aceleração do Crescimento (PAC), o grande crescimento da construção civil e a influência dos eventos como a Copa do Mundo, em 2014, e a Olimpíada, em 2016, demandarão quantidades crescentes desses materiais nos próximos anos.

A construção civil continua sendo a maior consumidora de compósitos do Brasil, respondendo por quase a metade de todo o consumo no país. O grande crescimento na construção civil nos últimos anos, apoiado na expansão do crédito e em programas de incentivo do governo, como o *Minha Casa, Minha Vida* estão entre os fatores apontados para o chamado *boom imobiliário*. A energia eólica - grande consumidora na produção das pás dos rotores - e a indústria automobilística respondem respectivamente por 37% e 11% do total de compósitos produzidos e totalizam, juntamente com a construção civil, quase 90% de toda a produção nacional. A distribuição do volume de compósitos produzidos por cada setor demandante pode ser observado na Figura 10.

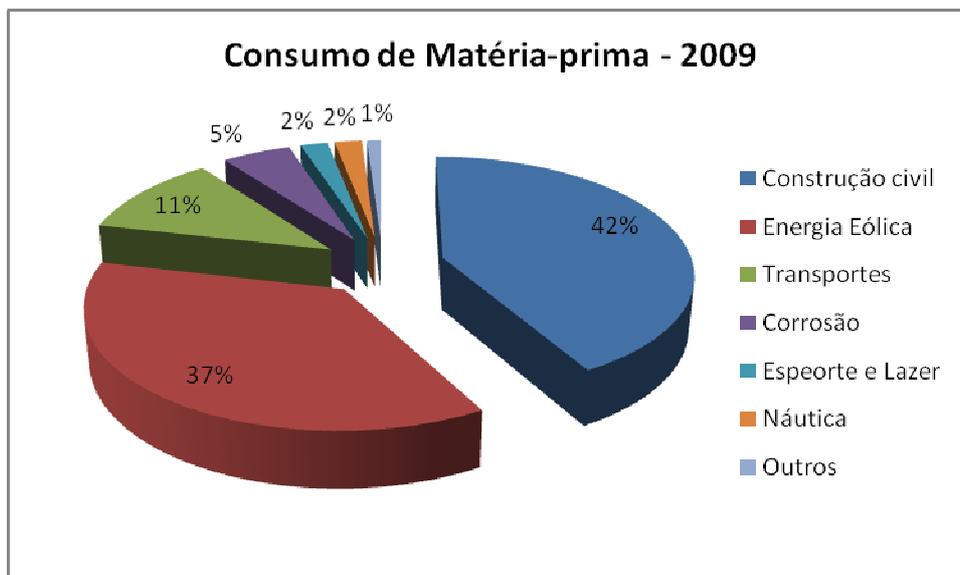


Figura 10: Distribuição da produção de compósitos por setor demandante [27].

Apesar do grande volume de compósitos produzidos pela construção civil, a participação do setor no faturamento da indústria de compósitos é proporcionalmente pequena. Esse fato decorre do baixo valor agregado dos compósitos utilizados na construção civil, especialmente quando comparados a aplicações mais nobres e especializadas como no setor automotivo e na geração de energia eólica. Essa constatação fica evidente ao analisarmos a distribuição do faturamento da indústria de compósitos por setor, conforme mostra a Figura 11. Apesar de responder por 42% de toda a produção de compósitos, a construção civil representa apenas 16% do faturamento total. A indústria automobilística e de

energia eólica, por outro lado, representam 31% e 27% do faturamento do setor, mesmo tendo 11% e 37%, respectivamente do volume total produzido [27].

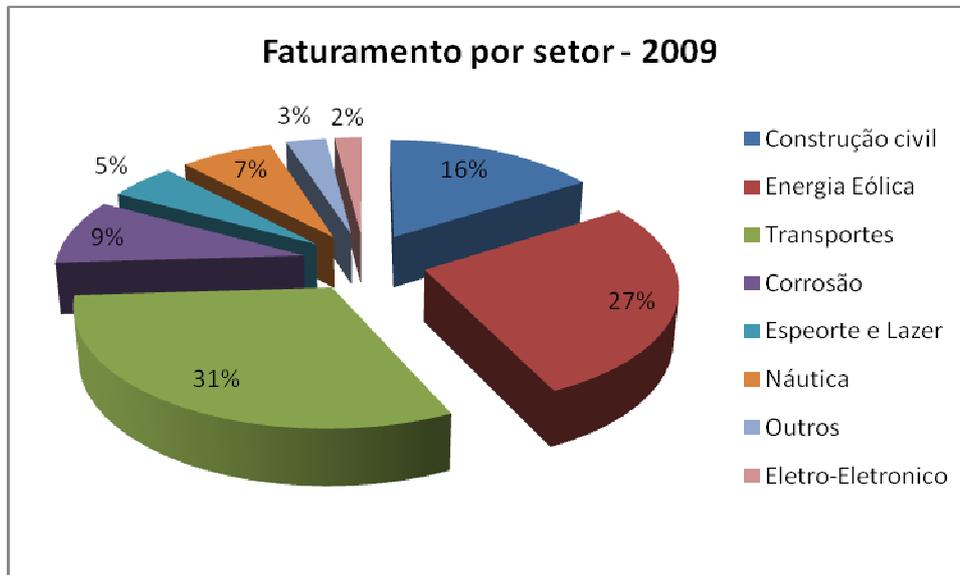


Figura 11: Distribuição do faturamento da indústria de compósitos por setor.

O baixo valor agregado dos compósitos produzidos para construção civil está diretamente ligado ao processo adotado na fabricação. Caixas d'água, tanques, coberturas, mármore sintético, banheiras, telhas são normalmente produzidos por processos manuais como o *hand lay-up* e o *spray-up*, ainda hoje os mais comuns no Brasil. O processo de infusão, a partir do qual são produzidas as pás eólicas e os deques de barcos, também representam uma parcela importante no total de compósitos produzidos no Brasil, assim como o RTM – usado principalmente para compósitos da indústria automobilística - que aparece com 10% do total produzido [27]. A distribuição da produção por processo pode ser observada na Figura 12.

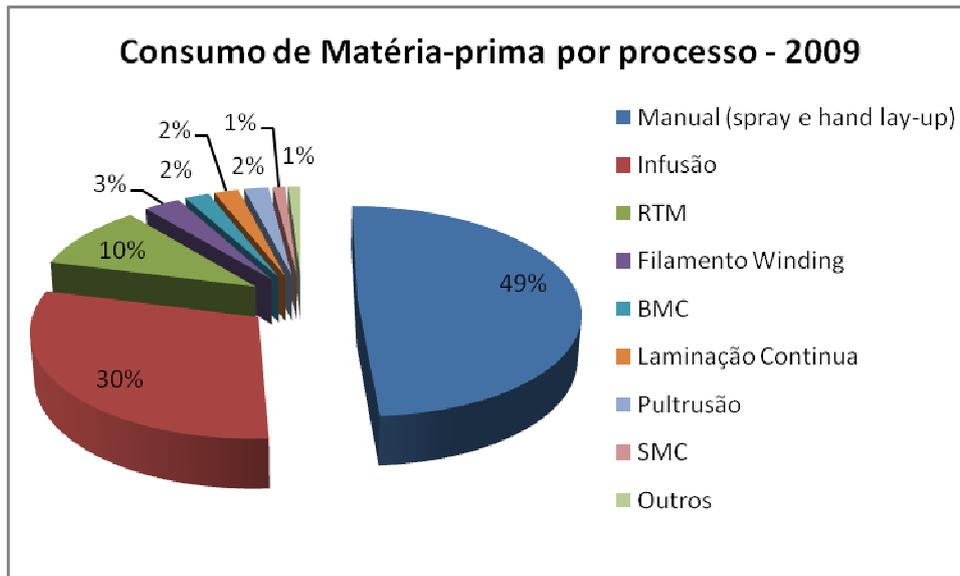


Figura 12: Distribuição da produção da indústria de compósitos por processo.

Nos processos manuais (*hand lay-up* e *spray-up*), que ocorrem em molde aberto, a mistura entre fibras e a resina ocorre exposta ao ambiente. Estes processos estão sendo cada vez mais contestada no mercado internacional, devido à elevada emissão de voláteis, especialmente o monômero de estireno, que é utilizado, antes da cura, como solvente para reduzir a viscosidade de algumas resinas, e na reticulação da resina (interligando instaurações da cadeia molecular) durante o processo de cura [6]. Outro problema associado a esses processos é a elevada geração de resíduos e rebarbas ao longo do processo, o que diminui a produtividade e onera o processo à medida que se deve dar uma destinação a esses resíduos. O caminho natural do desenvolvimento da indústria é a substituição gradual dos processos manuais por processos mais automatizados, como o RTM, o RTM *light* e o processo de infusão. Ainda assim, as capacidades de investimento limitadas das indústrias do setor impõem uma difícil barreira para a aquisição dos equipamentos necessários para a utilização destas técnicas.

Apesar do crescimento verificado nos últimos anos, o Brasil ainda possui um consumo de materiais compósitos muito inferior aos registrados em países desenvolvidos, onde esses materiais já são consolidados para diversas aplicações. Na Europa, por exemplo, estima-se que o consumo de compósitos seja da ordem de 6 kg/(hab.ano); nos Estados Unidos, notadamente o maior mercado mundial para esses materiais, o consumo chega a 10 kg/(hab.ano). No Brasil, por outro lado, o consumo de compósitos chegou a 0,95 kg/(hab.ano) em 2009, menos que 10% do mercado americano. Pode-se apontar como principais motivos

para essa diferença tão grande entre o mercado nacional e o exterior os seguintes aspectos [28]:

- O conceito consolidado do custo total, segurança, durabilidade e percepção de valor no exterior, que contrasta no Brasil com o baixo custo de materiais tradicionais no Brasil como cimento, tijolo e madeira.
- As necessidades diferentes de mercado como, por exemplo, isolamentos térmicos e eficiência energética em função do clima, além do elevado grau de utilização de compósitos em setores tradicionais como automotivo, construção civil e energia eólica.
- Profissionalização e capacidade de investimentos das empresas estrangeiras que trabalham com compósitos. No exterior investe-se muito em pesquisa e inovação, enquanto que no Brasil esbarra-se na falta de capacidade de investimentos das empresas que trabalham neste setor, somada à falta de planejamento estratégico, inovação competitiva e ao elevado custo da tributação aos juros de financiamentos.
- Legislação e normas direcionadas para materiais convencionais e tradicionais, criando grandes barreiras de entrada.
- A falta de cultura de utilização de materiais compósitos, pelo falta de conhecimento mais detalhado no Brasil sobre esses materiais e seus potenciais e diferenciais de aplicação, problema que começa por uma abordagem insuficiente nas universidades.

5.2 Perspectivas e prioridades de desenvolvimento do setor

Após reunir as informações referentes ao mercado nacional de materiais compósitos, pode-se diagnosticar quais os setores que apresentam maior potencial de crescimento na utilização dos compósitos. Nessa Seção foram selecionados os setores mais promissores na opinião do autor para serem analisados (energia eólica, indústria de transporte e compósitos com fibras naturais), com base na situação atual de desenvolvimento, as perspectivas de crescimento e as carências ainda enfrentadas. Através da participação no Encontro Regional de Produtores de Compósitos [29], foi possível também conhecer o grande desafio enfrentado atualmente pela indústria de compósitos, que diz respeito à reciclagem dos materiais depois do fim de sua vida útil. Na Seção 5.2.4 este tema será apresentado, abordando-se as dificuldades e as medidas que vem sendo tomadas para adotar uma solução tecnológica para esse problema. Por fim, na Seção 5.2.5 serão identificadas as principais pesquisas na área de

compósitos que vem sendo desenvolvidas no país e como as mesmas podem contribuir para o desenvolvimento desse setor.

5.2.1 Energia eólica

A energia eólica no Brasil já deixou de ser uma expectativa para tornar-se uma realidade. A empresa Barracuda já se coloca como a segunda maior fabricante de pás de energia eólica do mundo, atuando fortemente na exportação, mas também apostando decisivamente na expansão do parque eólico brasileiro, que, segundo estimativas, deve estar entre os maiores do mundo daqui a quinze anos [30].

O crescimento nesse segmento está fortemente atrelado à recente intensificação na busca por fontes alternativas e renováveis de energia, que possam reduzir as emissões de dióxido de carbono na atmosfera. Alemanha, Estados Unidos, Índia, Espanha, Canadá, França, Grã-Bretanha, China, Portugal e Dinamarca, já possuem parques eólicos desenvolvidos que respondem por até 20% de suas necessidades energéticas do país [30]. O Brasil registrou uma expansão na capacidade eólica instalada de 77,7% em 2009 em relação ao ano anterior, passando a somar 606 megawatts (MW) de energia gerada. Ainda assim, a capacidade instalada do país representa apenas 0,38% do total mundial, valor incompatível com o imenso potencial eólico identificado no Brasil – que pode chegar aos 300 mil MW, segundo dados da Associação Brasileira de Energia Eólica (Abeeólica) [31]. O primeiro leilão público do setor, realizado em dezembro do ano passado, comercializou 1.805 MW que devem ser entregues até 2012.

Para garantir que a indústria brasileira de compósitos possa se beneficiar da expansão esperada para os próximos anos no setor de energia eólica é necessário que haja investimentos que assegurem o atendimento da nova e crescente demanda. Uma medida que vem sendo adotada em países desenvolvidos para incentivar a adoção de fontes de energia renováveis envolve a desoneração dos impostos sobre a cadeia produtiva. Uma medida nesse sentido seria de grande importância no sentido de aumentar os investimentos do setor em novos equipamentos e na expansão do parque industrial atual.

5.2.2 Fibras Naturais

A preocupação cada vez maior com o uso de recursos não renováveis tem levado a indústria a levar em consideração novos fatores na escolha das matérias-primas para os

processos produtivos. Assim, além de propriedades finais do produto, do custo e da viabilidade econômica do processo, questões pautadas na preocupação ambiental, como biodegradabilidade, minimização do uso de energia em processos produtivos e reciclabilidade tem se tornado cada vez mais relevantes [32]. Nesse contexto as fibras naturais vêm ganhando cada vez mais atenção das empresas e de grupos de pesquisa, no sentido de desenvolver sua aplicação. Conforme mencionado na seção 2.1.2, essa classe de fibras apresenta importantes qualidades – relacionadas em grande parte a sustentabilidade – mas apresentam desempenho bastante inferior ao das fibras sintéticas. Sisal, juta e curauá estão entre as fibras mais utilizadas na indústria. Seu uso tem sido alavancado principalmente pela indústria automotiva, que enxerga na redução de peso proporcionada pelas fibras naturais uma grande vantagem competitiva, já que está relacionada a menores consumos de combustível, menor emissão de gases de efeito estufa e reciclabilidade dos componentes individuais. A Figura 13 mostra componentes automobilísticos produzidos com fibras vegetais.

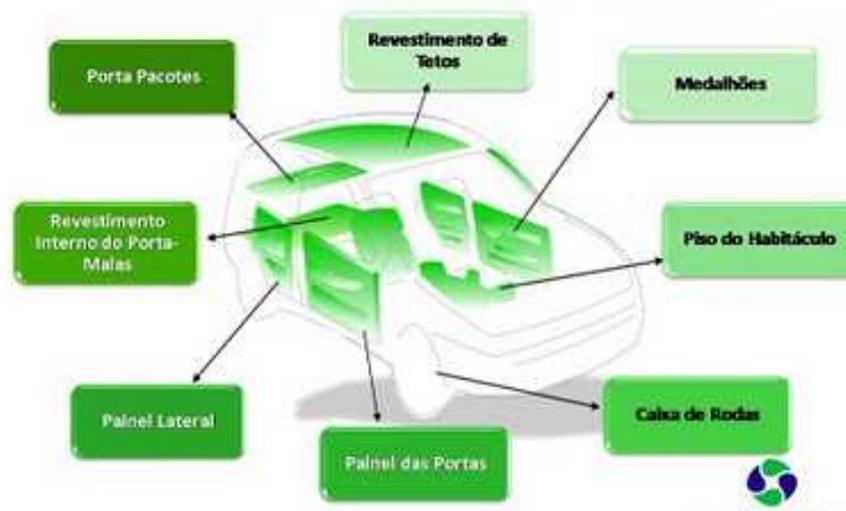


Figura 13: Componentes automobilísticos produzidos com fibras vegetais

Já existem diversas pesquisas para aumentar o uso de fibras vegetais como o sisal, juta, bambu, curauá e linho, entre outras [33-37]. Em processos como o RTM, sua utilização combinada com fibras sintéticas garante um excelente compromisso entre propriedades mecânicas e elevada permeabilidade do reforço – a manta de fibra vegetal entre a fibra sintética funciona como um promotor de fluxo, diminuindo o tempo de preenchimento do molde e aumentando a produtividade do processo [13].

É consenso entre representantes da indústria que a grande barreira para a maior utilização desses materiais é a difícil logística de transporte. A fibra de curauá, que reúne as

melhores características para substituir a fibra de vidro, é uma planta típica da região Norte (Pará), e o custo de trazê-la para a região Sudeste, que concentra as maiores indústrias de compósitos, já elimina a vantagem competitiva que ela representa. É fundamental que a cadeia de suprimento desses materiais seja otimizada, priorizando o transporte da fibra já beneficiada, em forma de bobinas e rolos. Também deve ser mais explorada no Brasil a utilização de compósitos de fibras naturais como isolantes térmicos (já bastante difundida na Europa) e na decoração de interiores, onde o uso da fibra com resinas incolores cria efeitos estéticos naturais bastante valorizados, que agregam valor ao material.

5.2.3 Indústria de Transportes

A indústria de transportes já representa o setor de maior faturamento da indústria de compósitos do Brasil. Aliando aplicações especializadas, com elevado desempenho e valor agregado e boa demanda, a indústria de transportes deverá ter papel fundamental para a expansão da indústria de compósitos nos próximos anos.

A indústria automobilística, por exemplo, deve responder por 12% de toda a produção da economia (considerando indústria, peças e lojas, entre outros indicadores) e já se consolida entre as quatro maiores do mundo em número de veículos comercializados [38]. Com o movimento cada vez maior de indústrias estrangeiras se instalando no país, aliado ao esforço de reduzir o peso dos automóveis para promover menor consumo de combustíveis, os compósitos devem se consolidar cada vez mais. Destaca-se também o grande volume de investimentos que devem ser realizados para a expansão do transporte público nacional, especialmente em decorrência dos eventos como a Copa do Mundo e as Olimpíadas. A Marcopolo, tradicional consumidora de compósitos e líder nacional na fabricação de carrocerias para ônibus (45% de *market share*) [39] registra um aumento de 30% na produção este ano, fechando em 26,5 mil veículos. Já existem aplicações em compósitos também em trens e metrô, que devem também ser contemplados até a realização dos eventos internacionais.

Outro setor que também merece atenção é o setor náutico, um segmento que tem apresentado taxas de crescimento de 10% ao ano com um imenso potencial de expansão. Com a crise financeira mundial, os maiores mercados dos fabricantes de barcos - Europa e Estados Unidos - despencaram em vendas. Em contrapartida, o mercado brasileiro segue em alta, com uma classe média crescente e ávida por consumir. O grupo francês Beneteau, que atua no

mercado náutico há mais de 120 anos, vai investir 200 milhões de euros na instalação de sua primeira fábrica no Brasil, mesmo caminho seguido pela italiana Azimut que já anunciou investimentos de R\$ 200 milhões no país nos próximos cinco anos [40]. Com elevado consumo de compósitos, tanto no casco quanto em elementos estruturais, esse setor também deve ser importante para a expansão do mercado brasileiro de compósitos.

Os fatores que mais seguram a expansão dos compósitos poliméricos na indústria automotiva estão relacionados a dificuldade de reciclagem do material após o fim da vida útil (assunto que será abordado em detalhes na Seção 5.2.4) e a dificuldade em obter uma qualidade superficial Classe A, que dispensaria outros tratamentos superficiais depois da moldagem da peça. Nesse sentido, a indústria poderia se beneficiar de novas tecnologias que vem surgindo que incluem modificação da resina e uso de fibras orientadas especiais que conferem melhor acabamento superficial [29].

Outro setor importante a considerar é o náutico. Este setor, devido ao crescimento da demanda nacional e ao alto valor agregado dos produtos, representa um mercado de grande potencial em termos de expansão da indústria de compósitos nacional. No entanto, para poder aproveitar este potencial, algumas dificuldades bem específicas ainda tem que ser focadas: i) necessidade de desenvolvimento/aquisição de tecnologia específica para satisfazer as aplicações de alto desempenho e disponibilizar processos produtivos altamente automatizados que possam ser competitivos com os existentes no exterior; ii) necessidade de expansão do parque industrial do setor; iii) limitação na disponibilidade de fibras de carbono, notadamente as mais valorizadas para a produção de compósitos para este tipo de aplicação, no mercado nacional. Com relação a este último ponto, não existe ainda produção dessa fibra no país a sua importação é, ainda hoje, muito cara, mas a tendência de aumento do consumo mundial da fibra de carbono tende a forçar uma redução significativa no preço do material, nos próximos anos.

5.2.4 Reciclagem

Atualmente das 950 g *per capita* de compósitos termofixos consumidos no Brasil, quase nada é reciclado após o fim da vida útil. Essa constatação torna-se alarmante diante da aprovação da Lei nº 12.305, conhecida como Lei dos Resíduos sólidos publicada pelo governo federal em 02 de Agosto de 2010, a qual impõem em um período de dois anos a necessidade das indústrias recolherem e direcionarem corretamente os seus resíduos para a reciclagem.

Percebendo a necessidade de adiantar-se à imposição federal, a ABMACO já desenvolve em parceria com o Instituto de Pesquisas Tecnológica (IPT) há sete meses, um estudo sobre a viabilidade de diferentes rotas de reciclagem desses materiais, diferenciando-os não apenas pelos diferentes componentes presentes, mas também pelo processo no qual eles foram produzidos.

A dificuldade de executar a reciclagem está relacionada às características intrínsecas das resinas termofixas, que são a base da maioria dos compósitos, e à elevada produção de resíduos no processo de fabricação. Processos manuais de produção chegam a atingir 15% em perdas de materiais, contra cerca de 2% nos processos automatizados em molde fechado. Como esses processos pouco eficientes ainda são grande maioria no Brasil, uma grande quantidade de resíduos são produzidos ainda no processo produtivo, somando-se ao resíduo pós-uso.

A falta de capacidade de investimento em maquinário especializado, e os materiais não biodegradáveis que compõem a maioria dos compósitos são outros fatores complicadores desse cenário. Além disso, segundo o IPT, a logística de recolhimento desses materiais depois do uso ainda não está desenvolvida suficientemente no país para permitir sua reciclagem [29]. O estudo científico atualmente desenvolvido pelo IPT prevê o levantamento de dados dos rejeitos de acordo com o processo produtivo e os materiais utilizados, além do desenvolvimento de uma solução tecnológica para o problema. Depois de desenvolvida a solução tecnológica, serão realizados estudos experimentais com a moagem e caracterizações físicas, viabilização de soluções de inativação dos radicais livres presentes nos catalisadores, e o estudo de aplicações tanto no mercado de termofixos quanto em termoplásticos. A idéia da ABMACO e do IPT é viabilizar a reutilização desses materiais na fabricação de produtos novos com colocação no mercado e com propriedades físicas e aplicações semelhantes aos compósitos de primeira geração. Atualmente, grande parte desses compósitos é destinada a aterros industriais, o que implica em um elevado custo aos produtores (cerca de R\$ 7,00 kg), mesmo sendo considerados materiais classe II inertes.

Nesse sentido, o primeiro passo a ser dado para que o setor de compósitos enfrente o problema da reciclagem seria o incentivo a substituição gradual dos processos manuais (*hand lay-up* e *spray-up*) por processos automatizados que reduzam a produção de resíduos. Uma solução que poderia ser implantada é a incorporação de parte desses materiais reciclados como reforço de compósitos novos. Essa solução já vem sendo estudada para compósitos fabricados com fibra de vidro e resina poliéster [41].

5.2.5 Situação da pesquisa no Brasil

Existem diversos grupos de pesquisa de compósitos no Brasil, que vem trabalhando sistematicamente para desenvolver tecnologia e conhecimento científico acerca desses materiais. Alguns dos esforços de pesquisa considerados mais importantes pelo autor são descritos nesta seção.

O Laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS centra sua pesquisa em compósitos fabricados com fibras sintéticas (vidro, carbono e poliaramida), fibras vegetais (sisal, curauá, coco, madeira, etc.) e compósitos híbridos produzidos com a combinação dos dois tipos de fibras de modo a atingir propriedades específicas. São estudados também nanocompósitos reforçados com nanotubos de carbono e nanoargilas, uma tecnologia que também vem recebendo muita atenção em pesquisas internacionais. Diversas rotas de processamento são utilizadas, como a moldagem por compressão, moldagem manual, injeção, extrusão e especialmente o RTM, para o qual também são realizados estudos de simulação e medidas de permeabilidade para diferentes geometrias e reforços fibrosos [42].

No Laboratório de Materiais Compósitos da UFRJ, as principais linhas de pesquisa contemplam o desenvolvimento de placas compósitas espessas fabricadas através do processo RTM para blindagens balísticas, trabalho desenvolvido em conjunto com o Centro Tecnológico do Exército. Em razão da grande importância da indústria do petróleo na região e pela grande demanda recente, estão sendo estudados o desenvolvimento de *risers* fabricados por enrolamento filamental [9] (*filament winding*) para exploração de petróleo, bem como o desenvolvimento de materiais compósitos reforçados por fibras de vidro ou de carbono para o reparo e reforço de dutos de aço utilizados nessa indústria [43].

Outro centro de pesquisa de referência na área de compósitos no Brasil é o Laboratório de Estruturas Inteligentes e Materiais Compósitos Avançados (LEICA) do ITA. No LEICA são realizadas pesquisas aplicadas fortemente direcionadas para os setores aeroespacial, devido a forte suporte financeiro do comando da aeronáutica e da Embraer. Enfatiza-se o desenvolvimento de tecnologias avançadas para a análise, projeto, manufatura, caracterização experimental e inspeção de componentes de materiais compósitos de altíssimo desempenho, especialmente os *prepegs* (fibras previamente impregnadas de resina curadas em autoclave) [44].

Empresas privadas também vêm investindo no desenvolvimento de novas tecnologias. A paulista Elekeiroz está lançando uma linha de resinas poliéster insaturado que empregam

matérias-primas de fontes renováveis na sua fabricação. Indicadas para a fabricação de peças em compósitos tanto por processos manuais quanto por RTM. A nova linha pode economizar até 20% dos recursos não-renováveis usados nas resinas poliéster tradicionais e não exige nenhuma alteração de processo do transformador além de apresentarem excelente rigidez e durabilidade

5.3 Estudo de caso: análise do potencial de aplicação da rota tecnológica descrita no Capítulo 3

A pesquisa tecnológica descrita em detalhes no Capítulo 3 revelou que a nova rota tecnológica para processos RTM resulta em resinas de viscosidade menor - o que diminui o tempo total do processo - aumento da resistência ao choque e diminuição na absorção de água do compósito. Entretanto, também foi observada uma diminuição pronunciada da T_g , limitando a sua aplicação a menores temperaturas. Em função dessas características apresentadas, algumas aplicações potenciais para esse novo método de modificação da resina seriam:

- **Indústria automobilística:** onde os processos de RTM são extensivamente utilizados na fabricação de capôs, chassis, teto, pára-choques – poderiam se beneficiar da inclusão de modificador monômero na resina. Da mesma maneira, na fabricação de componentes estruturais de trens e metrô – que devem receber uma série de investimentos em função da Copa do Mundo de 2014 e das Olimpíadas 2016. A principal vantagem estaria relacionada a aumentar a resistência desses materiais ao choque, característica amplamente desejada por esse setor industrial, sem comprometer a processabilidade da resina utilizada. Esse procedimento contribuiria também para a redução do tempo de injeção - e do processo como um todo -, já que se registrou uma significativa redução na viscosidade da resina modificada e o ciclo de cura da resina não foi alterado em função da inclusão de uma nova fase. Como esses materiais não são submetidos a elevadas temperaturas na sua aplicação, a redução da T_g não representaria um obstáculo a sua utilização, e a menor absorção de água também poderia trazer benefícios já que se trata de uma aplicação exposta a intempéries climáticas. A aplicação da rota tecnológica proposta no estudo de caso não implicaria em nenhuma alteração no processo produtivo já amplamente consolidado na indústria nas empresas nacionais do setor e não exigiria grandes investimentos para sua realização, apenas os

investimentos necessários para a compra do monômero, do modificador e do iniciador para o processo de cura por radicais livres.

- **Processos de infusão:** Apesar do estudo de caso ter sido realizado para o processo de RTM, processos de infusão como os que são adotados na fabricação dos cascos de embarcações e das pás eólicas, também poderiam fazer uso do método baseado na modificação da resina. Como esse processo é utilizado para fabricação de estruturas de tamanho grande, e com a tendência de injeção de peças cada vez maiores, a viscosidade da resina injetada é um parâmetro cada vez mais importante na viabilização desses processos. Uma rota tecnológica que contemple uma redução na viscosidade combinada com um incremento na resistência ao choque do compósito representaria uma evolução e contribuiria de forma significativa para otimização do processo. Há de se considerar que algumas investigações posteriores deveriam ser realizadas para estabelecer a viabilidade de aplicação nesses processos, relacionadas principalmente ao *pot life* da resina utilizada e ao comportamento da resina nas pressões negativas utilizadas no processo de infusão. Ainda assim, o investimento relacionado a aquisição do modificador monômero é baixo comparado aos benefícios potenciais da aplicação dessa técnica.

- **RTM com elevado teor de reforço:** Uma tendência cada vez mais consolidada internacionalmente é o uso do RTM com elevado teor de reforço. Essa modalidade de RTM é destinada a aplicações de excelente desempenho – como aplicações militares, aeronáutica e no mercado de equipamentos de proteção individual, onde a empresa Arteccla já vem fazendo testes para fabricação, no Brasil, de biqueiras especiais para botas de EPI. Em elevados teores de reforço, principalmente fibra de carbono e fibra de aramida (ambas mais resistentes que o vidro), a moldagem por RTM torna-se ainda mais complexa, pois a dificuldade de impregnação das fibras é enorme. Exigem-se altas pressões, que podem chegar a 8 bar. Nesse contexto, a diminuição da viscosidade, combinada ao melhoramento das propriedades mecânicas da resina, seria um grande trunfo para viabilizar o processo a menor pressão sem perda da sua principal função que é de resistência. Como esse processo ainda está em fase de estabelecimento no Brasil, poderia se beneficiar amplamente da técnica de modificação de resina proposta, já que o processo poderia ser pensado e estabelecido utilizando desde o início essa rota. Evidentemente, que a impossibilidade de aplicação em elevadas temperaturas deve ser levada em conta e pode limitar o uso da técnica, especialmente na indústria aeronáutica

onde se exige T_g maiores que 200°C. Mesmo assim, para aplicações que envolvem menor exigência em termos de temperatura de trabalho, como é o caso por exemplo dos EPI's mencionados anteriormente, a tecnologia em questão representa uma alternativa bastante promissora.

- **Substituição de processos manuais:** A substituição de processos manuais por processos automatizados deve ser cada vez mais uma realidade no Brasil. Com a necessidade cada vez maior acerca da reciclagem dos compósitos, da otimização dos processos produtivos e da contenção na emissão de gases voláteis, a tendência aponta um crescimento nos processos automatizados, especialmente o RTM light. O RTM light apresenta investimento inicial de cerca de 10% do necessário para implantação do RTM comum, além de demandar um tempo sensivelmente menor para sair do papel. Com moldes mais leves e o uso do vácuo, esse processo deve se tornar uma realidade nos próximos anos. Embora a pesquisa realizada na Alemanha, tenha sido realizada com fibra de carbono e resinas epóxi – materiais de alto desempenho – o conceito utilizado poderia ser estendido para materiais mais baratos e que encontrariam aplicação preenchendo essa lacuna criada com a substituição dos processos manuais. Resinas de baixa viscosidade e com desempenho mecânico elevado encontrariam aplicação em qualquer processo produtivo, desde que os custos sejam competitivos. Como na pesquisa, os custos da modificação estariam ligados unicamente aos custos do modificador (e já existem pesquisas com outros modificadores monômeros) esse método poderia se tornar competitivo no contexto nacional.

6 Conclusão

Baseado nos resultados apresentados ao longo do trabalho pode-se considerar que o objetivo de gerar informação de modo a contribuir para o desenvolvimento da indústria de compósitos a nível nacional foi atingido, à medida que foi possível chegar a um diagnóstico da situação atual da indústria no Brasil, suas maiores dificuldades, oportunidades e perspectivas.

A pesquisa mercadológica mostrou a grande importância da indústria automobilística e de geração de energia eólica no faturamento da indústria de compósitos, fato decorrente do elevado grau de especialização dos compósitos produzidos para esses setores. A construção civil, embora seja a maior consumidora de compósitos no Brasil, apresenta materiais de baixo valor agregado e predominantemente produzidos por processos manuais como o *hand lay-up* e o *spray-up* – associados a problemas como a elevada emissão de gases voláteis, elevada geração de resíduos/rebarbas ao longo do processo e a menor produtividade quando comparada aos processos automatizados.

As perspectivas de desenvolvimento do setor apresentaram-se bastante animadoras, com crescimento esperado de até 15% na produção de compósitos em 2010. Essa projeção é especialmente impulsionada pela expansão dos principais setores consumidores de compósitos em razão do desenvolvimento do mercado brasileiro, da realização dos grandes eventos internacionais como a Copa do Mundo de 2014 e as Olimpíadas de 2016 e do surgimento de novas aplicações para esses materiais.

A diminuição na geração de resíduos e a reciclagem dos resíduos gerados, tanto pós-uso como no processo produtivo, podem ainda ser apontados como o principal desafio para o crescimento do setor. Neste sentido, além do desenvolvimento de uma solução tecnológica viável e que exclua a necessidade de disposição em aterros industriais, a indústria precisará investir na substituição parcial dos processos manuais (com elevada geração de resíduos) por processos automatizados com menos desperdício.

Com relação ao desenvolvimento tecnológico considerado como estudo de caso, foi possível identificar tanto os fatores que demonstram o potencial e a viabilidade de sua aplicação a nível nacional, como algumas aplicações específicas que poderiam se beneficiar a curto prazo da sua adoção.

Identificou-se ainda como um aspecto fundamental para o crescimento consistente do setor a necessidade de que haja uma interação cada vez maior entre as indústrias do setor e as universidades/centros de pesquisa. Pode-se afirmar que para a indústria de compósitos a importância desta interação é ainda mais crítica que em muitos outros setores, devido à lacuna ainda existente entre as indústrias nacionais e internacionais do setor, tanto em termos de desenvolvimento de processos, como com relação a desenvolvimento de produtos.

7 Referências

1. Agarwal, B. D.; Broutman, L. J. *Analysis and performance of fibre composites*. New York Wiley-Interscience 1990.
2. Jang, Bor Z. *Advanced Polymer Composites*. USA : ASM International
3. Potter, Kevin. *Resin Transferring Molding*. London. Chapman & Hall, 1997
4. Biron, Michael. *Thermosets and composites: technical information for plastics users*. Oxford. Elsevier Advanced Technology, 2004.
5. Mark, Herman F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. New York. Wiley-Interscience, 2004.
6. *Compósitos 1 - Materiais, Processos, Aplicações, Desempenho e Tendências*; publicação ABMACO; 2007.
7. Levy Neto, Flaminio; *Compósitos estruturais: ciência e tecnologia*; São Paulo. Edgard Blücher, 2006
8. Donnet, Jean-Baptiste, Rebouillat, S., Wang, T. K., Peng, J. C. M. *Carbon Fibers*. Marcel Dekker : New York, 1998.
9. *Compósitos 2 – Tecnologia de processos*; publicação ABMACO; 2009.
10. http://www.composites.ugent.be/home_made_composites/pictures/Netcomposites_hand_layup.jpg, acessado em 6 de novembro de 2010.
11. <http://www.flexidynamic.com/images/spray-up-reduced.jpg>, acessado em 6 de novembro de 2010.
12. http://www.diabgroup.com/aao/a_services/serv_pix/az_infuse_big.jpg , acessado em 6 de novembro de 2010.
13. Schmidt. T. M., Goss. T. M., Amico, S. C., Lekakou, C. *Permeability of Hybrid Reinforcements and Mechanical Properties of their Composites Molded by Resin Transfer Molding* J Rein Plast Comp. 2008, 1.

14. T.M. Goss, F. Wolff Fabris, V. Altstädt; *Toughness modification of epoxy resin by in-situ polymerization of the modifier*. 11th International Bayreuth Polymer Symposium, Bayreuth, Alemanha, 2009
15. Meister, John J. *Polymer modification Principles, Techniques and Applications*. New York. Marcel Decker, 2000.
16. Verchere, D.; Sautereau, H.; Pascault, J.P. *J Appl Polym Sci*, 1990, 41, 467.
17. Verchere, D.; Pascault, J.P.; Sautereau, H.; Moschiar, S.M.; Riccardi, C.C.; Williams,
18. Suman, J. N., Kathi, J., Tammishetti, S. *Europ. Polym J.* 2005, 41, 2962-2972.
19. Pearson, R. A., Yee, A. F. *J. Mat Sci.* 1989, 24, 2571-2580
20. Pena, G.; Eceiza, A.; Valea, A.; Remiro, P.; Oyanguren, P.; Mondragon, I. *Pol Int*, 2003, 52, 1444.
21. Wolff-Fabris F., Beier, U., Fischer, F., Sanches, A. A. F., Perez G., R., Altstädt V., *Toughened high performance epoxy resin system for aerospace applications*. 2010 In preparation
22. Hydro, R. M., Pearson, R. A. *J. Polym Sci Part B: Polym Physics*. 2007, 45, 1470-1481
23. Qian, J. Y. *t, Pearson R. A., Dimonie V. L., Shaffer. O. L., EI-Aasser, M. S. *Polymer*. 1997, 38, 21-30
24. Fröhlich, J., Kautz, H., Thomann, R., Frey, H., Mülhaupt R. *Polymer*. 2004, Vol. 45
25. Jang, K., Cho, W.-J., Ha, C.-S. *Comp. Sci. Tech.* 1999, Vol. 59, 995-1001
26. Davidson, B. D., Kumar, M., Soffa, M. A. *Comp. Part A*, 2009, Vol 40, 67-79
27. ABMACO, Dados mercadológicos da indústria de compósitos brasileiro, dados fornecidos por Lima, G., via e-mail, 17 de setembro de 2010
28. Lima, G., Entrevista concedida em 17 de setembro de 2010 via e-mail.
29. Participação no Encontro Regional de Compósitos, Canela/RS, 10 de Agosto de 2010
30. http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/Set2907.pdf, acessado em 6 de novembro de 2010.
31. <http://www.abeeolica.org.br/zpublisher/secoes/Home.asp>, acessado em 6 de novembro de 2010

32. Amico, S.C. . Vegetable fibers as multifunctional materials. *Matéria (UFRJ)*, v. 15, p. 386-395, 2010.
33. Li, Y., Mai, Y. W. and Ye, L. (2000). *Sisal fiber and its Composites: A Review of Recent Developments*, *Compos. Sci. Technol.*, 60(11): 2037–2055.
34. John, K. and Naidu, S. V. (2004). *Effect of Fiber Content and Fiber Treatment on Flexural Properties of Sisal Fiber/Glass Fiber Hybrid Composites*, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 23(15): 1601–1605.
35. Idicula, M., Neelakantan, N. R., Oommen, Z., Joseph, K. and Thomas, S. (2005). *A Study of the Mechanical Properties of Randomly Oriented Short Banana and Sisal Hybrid Fiber Reinforced Polyester Composites*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 96(5): 1699–1709.
36. Ahmed, K. S., Vijayarangan, S. and Rajput, C. (2006). *Mechanical Behavior of Isothalic Polyester-based Untreated Woven Jute and Glass Fabric Hybrid Composites*, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 25(15): 1549–1569.
37. Sreekumar, P. A., Joseph, K., Unnikrishnan, G. and Thomas, S. (2007). *A Comparative Study on Mechanical Properties of Sisal-leaf fibers-reinforced Polyester Composites Prepared by Resin Transfer and Compression Molding Techniques*, *Compos. Sci. and Technol.*, 67(3–4): 453–461.
38. <http://www.hojeemdia.com.br/cmlink/hoje-em-dia/vida/veiculos/setor-automobilistico-move-r-1-em-cada-r-10-da-economia-do-brasil-1.192083>, acessado em 6 de novembro de 2010
39. http://www.estadao.com.br/estadaodehoje/20101101/not_imp633030,0.php, acessado em 6 de novembro de 2010
40. <http://economia.estadao.com.br/noticias/negocios+industria,brasil-vira-mercado-emergente-de-iatas,38463,0.htm>, acessado em 6 de novembro de 2010.
41. L.V. Silva, C.C. Angrizani, J.R. Souza, S.C. Amico, J.T.N. Medeiros; *The Use of Polyester/Glass Fiber Residues as Fillers for Composites*; *Journal of Applied Polymer Science*; submetido 20 de Abril 2010
42. <http://www.ufrgs.br/lapol>; acessado em 23 de Novembro de 2010.
43. http://www.metalmat.ufrj.br/lacom/index_lacom.html; acessado em 23 de Novembro de 2010