

LIVRO 1

**INTRODUÇÃO AOS
COMPÓSITOS**

Antonio Carvalho
Julho 2022



PREFÁCIO DO AUTOR

Quando perguntado como teve as idéias para escrever sua magnífica obra sobre a Teoria da Gravitação Universal, Isaac Newton respondeu:

“Eu pensei no assunto”

Se me perguntassem de onde tirei as idéias para escrever estes livros eu diria essencialmente a mesma coisa. Sempre trabalhei como assistente técnico para compósitos desde o início de minha vida profissional, em 1971. Nunca fiz outra coisa, e isso me fez pensar muito no assunto.

Estes anos focados em um único tema produziram cinco livros.

- Durability of Industrial Composites
- Introdução aos compósitos Industriais
- Cura e pós-cura de resinas poliéster e vinil éster
- Propriedades mecânicas de compósitos.
- Cálculo estrutural de tanques e tubos

Estes livros estão recheados de conceitos, de explicações e de exemplos numéricos cuidadosamente escolhidos para guiar e formar especialistas. A abordagem profunda e detalhada procura atender as necessidades de quem trabalha em projeto, fabricação e manutenção de equipamentos industriais de compósitos.

Eu coloquei nestes livros praticamente tudo que os profissionais precisam saber para construir carreiras sólidas. O esforço foi grande. A atenção aos detalhes foi imensa. É minha esperança que os leitores encontrem nesses livros a inspiração para criar novos conhecimentos.

Mas, hábitos arraigados são difíceis de mudar. Eu sei que muitas das inovações aqui introduzidas não terão impacto imediato na tecnologia dos compósitos. Elas vão influenciar o futuro, quando os jovens leitores de hoje assumirem posições de comando.

Passos, Minas Gerais, 11 de Dezembro de 2022.

ABC DOS COMPÓSITOS

1 – Introdução. As substâncias simples são formadas por átomos de um único elemento. O oxigênio, o hidrogênio e o cloro são exemplos de substâncias simples. As substâncias compostas são contituídas por átomos de elementos diferentes. A água contém átomos de oxigênio e de hidrogênio e por isso é uma substância composta.

Os materiais compostos são obtidos misturando substâncias que podem ser simples ou compostas. A salmoura é um exemplo de material composto, resultante da mistura de duas substâncias compostas, água e cloreto de sódio. O aço é um material composto formado pela mistura de substâncias simples, como ferro, carbono e outros metais.

Repetindo, as substâncias simples são formadas por um único tipo de átomo, isto é, por um único elemento. As substâncias compostas resultam da combinação de átomos diferentes. Os materiais compostos são obtidos misturando substâncias que podem ser simples ou compostas.

Os compósitos são uma classe especial de materiais compostos. Em sentido amplo, os compósitos são definidos como “*materiais compostos estruturais, com duas ou mais fases macroscópicas e que têm propriedades mecânicas melhores que as de cada fase considerada isoladamente*”. Assim, os compósitos formam um grupo especial dentro dos materiais compostos. As propriedades que caracterizam os compósitos e os colocam numa classe especial são:

- *Eles são materiais estruturais*
- *Que têm duas ou mais fases distintas e visíveis macroscopicamente*
- *Que têm propriedades mecânicas superiores às de cada fase considerada isoladamente.*

A fase contínua dos compósitos é conhecida como matriz. A fase descontínua pode ser chamada de carga, de agregado ou de reforço, dependendo do tamanho e do formato de suas partículas. A madeira e o concreto são dois compósitos muito conhecidos. A madeira é formada por fibras de celulose (fase descontínua) envolvida por matriz (fase contínua) de linina. O concreto é formado por uma fase descontínua de agregado em matriz de cimento.

O conceito amplo de compósitos abrange materiais como madeira e concreto. Porém, em sentido restrito, os compósitos são entendidos como materiais estruturais com matriz polimérica (plástico) reforçada por fibras.

Assim, em sentido restrito, quando falamos em compósitos queremos dizer materiais compostos resultantes da combinação de matriz de plástico reforçada com fibras. As resinas mais usadas para a fase plástica são as termofixas da família dos poliésteres e dos

epóxies, seguidas de algumas termoplásticas como as poliamidas e outras. As fibras mais populares são as de carbono e as de vidro.

As resinas poliéster termofixas são muito usadas como matrizes de compósitos moldados por contato, porque elas são fáceis de ser transformadas em plástico. Elas são processadas no estado líquido e curam (isto é, transformam em plástico) na temperatura do ambiente usando moldes simples e baratos. A cura na temperatura do ambiente e sem exigir moldes caros viabiliza a produção de peças grandes e complexas em pequenas escalas. Este livro trata apenas dos compósitos feitos de poliéster e fibras de vidro.

Existem varios processos para produzir peças de compósitos, mas neste trabalho vamos tratar apenas dos feitos em moldes abertos por laminação manual, com pistola ou por enrolamento. Vamos começar apresentando as matérias-primas. Depois mostraremos os processos.

2 – As matérias –primas. As matérias primas, como as fibras de vidro, o catalisador, o acelerador, o poliéster, e outras que serão descritas depois, diferem dos materiais de consumo por fazerem parte das peças acabadas. Os materiais de consumo, como o desmoldate, os solventes para limpeza, as lixas, os pincéis e outros, são usados nos processos, mas não integram o produto final.

Vamos começar com a resina. A classificação dos poliésteres insaturados é feita de modo a identificar a matéria prima que os caracteriza. Por exemplo:

• <i>Poliéster PET</i>	<i>feito com Poli Etileno Tereftalato.</i>
• <i>Poliéster ortoftálico</i>	<i>feito com ácido Ortoftálico</i>
• <i>Poliéster isoftálico</i>	<i>feito com ácido Isoftálico</i>
• <i>Poliéster tereftálico</i>	<i>feito com ácido Tereftálico</i>
• <i>Poliéster DCPD</i>	<i>feito com Di Ciclo Penta Dieno</i>
• <i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>feito com Bisfenol A</i>
• <i>Poliéster iso-NPG</i>	<i>feito com ácido Isoftálico e Neo Pentil Glicol</i>

Essas resinas têm alto peso molecular, podendo ser sólidas na temperatura do ambiente. Elas são usadas no estado líquido, diluídas em solvente reativo (estireno) como veremos a seguir. A mistura líquida resultante (estireno e resina) é ativada para curar na temperatura do ambiente. Quando dizemos que os poliésteres insaturados são líquidos, queremos dizer que a mistura da resina com o estireno é líquida. Os polímeros de poliéster, sem o estireno, têm alto peso molecular e podem ser sólidos na temperatura do ambiente.

As resinas ortoftálicas são usadas em ambientes pouco agressivos. As isoftálicas e as tereftálicas podem ser usadas em ambientes ácidos moderadamente agressivos. As bisfenólicas, de maior inércia química, são usadas em ambientes muito agressivos. Todas elas são diluídas em estireno, são processadas no estado líquido, sendo curadas sem pressão e na temperatura do ambiente. A cura na temperatura do ambiente é conhecida como cura a frio. Ela acontece quando a resina é ativada quimicamente por substancias

conhecidas como catalisadores e aceleradores. A cura transforma a resina líquida em plástico termofixo, isto é, um tipo de plástico infusível e insolúvel.

Para a cura acontecer na temperatura do ambiente, o sistema formado pela resina e pelo estireno precisa ser ativado por catalisadores e aceleradores específicos. O catalisador mais usado para fazer cura a frio é o peróxido de metil-etil-cetona, mais conhecido como MEKP. O MEKP é um líquido incolor que ao ser decomposto libera radicais livres que iniciam a cura dos poliésteres insaturados. A grande vantagem do MEKP sobre outros catalisadores é a facilidade com que ele mistura na resina. Isso permite que ele seja usado no processo de laminação com pistola, onde a mistura ocorre imediatamente antes da laminação. Para dar cura adequada, a quantidade de MEKP não deve ser menor que 1% nem maior que 3% do peso da resina.

O acelerador que faz dupla com o MEKP é um líquido de cor escura conhecido como “cobalto”. O “cobalto” encontrado no mercado contém 6% de cobalto e, nessa concentração, ele deve ser usado em teores que variam entre 0,1% e 0,5% do peso da resina. Se a temperatura ambiente for muito baixa pode ser necessário adicionar também um pouco de DMA (dimetil anilina) para auxiliar o cobalto. Esse sistema de três componentes, formado por um catalisador (MEKP) e dois aceleradores (cobalto e DMA), não é de uso muito comum. O usual é usar apenas a dupla MEKP e Cobalto, sem o DMA.

O estireno é um líquido incolor que serve duas finalidades. A primeira é reduzir a viscosidade da resina para ela ficar líquida na temperatura do ambiente. A segunda é interligar as moléculas de poliéster no processo de cura, para transformá-lo de líquido em sólido. Assim, o poliéster era sólido antes de ser diluído em estireno, fica líquido depois dessa diluição, e se torna outra vez sólido depois de curar por interligação com o estireno.

As cargas minerais são usadas principalmente para reduzir custos. As principais cargas minerais usadas para essa finalidade são a calcita (carbonato de cálcio moído) e a areia. A areia é uma carga inerte que não é atacada por produtos agressivos. A calcita, porém, não é inerte e só deve ser usada em peças que trabalhem em ambientes secos. Outras cargas, como o talco, o carbonato de cálcio precipitado, a argila, etc, são menos usadas, porque têm granulometria muito fina e aumentam a viscosidade da resina.

Algumas cargas dão propriedades especiais aos laminados, como é o caso da alumina hidratada, que tornam as peças retardantes de chamas e auto-extinguíveis.

Em resumo, para reduzir custos, o laminador deve escolher entre carga de areia ou de calcita. A calcita deve ser misturada na resina antes da laminação. A areia, por ser muito abrasiva, deve ser aplicada em separado, sem ser misturada na resina.

Vamos agora falar sobre os gelcoats. Os gelcoats têm três funções.

- Substituir a pintura, para dar às peças acabamento liso, brilhante e colorido.
- Proteger a superfície da peça contra a ação das intempéries e do meio ambiente.

- Servir de base para pintura nas peças que, por uma razão qualquer, devam ser pintadas.

Os gelcoats são muito complexos, obtidos misturando vários ingredientes, como resina poliéster, carga mineral, absorvedor de UV, pigmentos, agente tixotrópico, desaerante e aditivo auto-nivelante. Devido a essa complexidade e também por serem muito visíveis e aparentes, os gelcoats são responsáveis pela grande maioria dos problemas encontrados na laminação. A seguir falamos sobre os principais ingredientes usados para fazer gelcoats

Os pigmentos são fornecidos como partículas sólidas aglomeradas e insolúveis no sistema resina-estireno. Eles servem para dar cor e opacidade aos gelcoats. As partículas aglomeradas são muito grandes e reduzem o brilho do gelcoat, além de diminuir os poderes de cobertura e de tingimento do pigmento. Por isso, os aglomerados devem ser moídos e dispersos em pastas antes de ser usados para fazer gelcoats

Os pigmentos usados para fazer gelcoats são moídos e dispersos em pasta não reativa feita de poliéster sem estireno. A remoção do estireno reduz drasticamente a capacidade de cura dessa resina e por isso ela é chamada de “não reativa”. De fato, ela é reativa, porque é sintetizada com ácido maleico. Mas, como ela não tem estireno, essa reatividade é muito pequena. Portanto, os pigmentos são adicionados nos poliésteres dispersos em pastas não reativas.

Os corantes, ao contrário dos pigmentos, são solúveis na resina e permitem a fabricação de gelcoats coloridos e transparentes. Assim, para fazer gelcoats coloridos e transparentes, os pigmentos devem ser substituídos por corantes. Esse tipo de gelcoat, porém, é raramente usado.

O agente tixotrópico evita que o gelcoat líquido escorra quando aplicado em paredes inclinadas. Ele é muito importante, porque os gelcoats são aplicados em camadas espessas (0,5 mm) que têm grande tendência a escorrer em paredes inclinadas.

Outro aditivo muito importante para os gelcoats é o absorvedor de UV, que serve para dar proteção contra a ação dos raios solares. Essa proteção é essencial porque o gelcoat forma a superfície externa e visível das peças.

Existem outros ingredientes usados para fazer gelcoats, como os desaerantes (facilitam a remoção do ar oculto durante a laminação) e os aditivos auto-nivelantes, que servem para reduzir a aparência de “casca de laranja” na superfície das peças.

Deixando o gelcoat, vamos agora falar sobre as fibras de vidro. As fibras servem para reforçar e dar estabilidade dimensional às peças de compósitos. A laminação manual é feita usando mantas ou tecidos. As mantas têm gramagens nominais de 225 g/m², 450 g/m² ou 600 g/m². As mantas de 225 g/m² (espessura 0,5 mm por lâmina) facilitam a remoção de ar e são muito usadas para laminar sobre gelcoats. As mantas M450 (1,0 mm por lâmina) dão um equilíbrio satisfatório entre produtividade e facilidade de remoção do

ar. As mantas M600 (1,4 mm por lâmina) são muito pesadas para ser usadas sobre gelcoats, sendo usadas para aumentar a produtividade na laminação de peças de grande espessura.

Os tecidos usados para laminação manual tem gramagens de 200g/m², 300 g/m², 600/m² ou 800 g/m². Os tecidos de malha aberta, como os T600 ou T800 não devem ser usados sobre gelcoats, porque marcam as superfícies das peças. Para evitar essa marcação, os tecidos só devem ser laminados depois da aplicação de pelo menos duas mantas sobre o gelcoat. Os tecidos servem para aumentar a resistência dos laminados a cargas de impacto. Eles são muito usados na construção de cascos de embarcações.

A laminação com pistola é feita com fibras contínuas conhecidas como roving. As fibras contínuas são cortadas antes de ser impregnadas com a resina poliéster. O roving tem custo mais baixo que as mantas e que os tecidos e por isso é muito usado nos processos de laminação com moldes abertos.

Os poliésteres só podem ser usados em aplicações estruturais se reforçados com fibras de vidro. A combinação de fibras de vidro com resinas poliéster produz um material compósito que tem boa estabilidade dimensional e excelentes propriedades mecânicas. Os compósitos são muito usados para substituir metais em aplicações estruturais.

É claro que as propriedades mecânicas dos compósitos melhoram com o aumento do teor de fibras. Esse teor depende do arranjo das fibras no laminado. Por exemplo, quando o laminado é feito com fibras picadas (manta ou roving), esse teor pode variar entre 20% e 40% por peso. O laminador pode se esforçar e fazer laminados com menos de 20% ou com mais de 40% de vidro, mas isso não é fácil, porque nesses extremos os laminados ficam muito molhados ou muito secos. Se o laminador não se esforçar para obter esses teores extremos, mas deixar que a resina aceite a quantidade de vidro que lhe é natural, os laminados feitos com fibras picadas terão teor médio de vidro igual a 30%. Os cálculos para estimar os custos e as propriedades mecânicas de laminados feitos com fibras picadas consideram o teor de vidro igual a 30% por peso.

Os laminados feitos com fibras contínuas unidirecionais (conhecidas como fibras UD) têm teor de vidro igual a 70% por peso.

Terminamos aqui nossos comentários sobre as matérias primas usadas nos processos de molde aberto. Vamos agora falar sobre os materiais de consumo.

3 – Materiais auxiliares. Os desmoldantes são usados para impedir que a peça cole no molde. Existem três tipos de desmoldantes no mercado. O primeiro é o alcool polivinílico, também conhecido como PVAL, que forma filme sobre a superfície do molde e impede que a peça cole nele. As grandes vantagens do alcool polivinílico são sua infalibilidade como desmoldante e o fato dele ser facilmente removível da superfície da peça. A desvantagem é que ele é destruído durante a desmoldagem e deve ser reaplicado sempre que for feita uma nova laminação.

O segundo desmoldante é formado por uma mistura de cera de carnaúba, cera de abelha, parafina e solventes. Esse desmoldante é conhecido na indústria simplesmente como “cera desmoldante”, sendo muito usado nos processos de laminação com molde aberto. Ao contrário do PVAL, a cera não forma filme sobre o molde e por isso não é infalível como desmoldante.

A cera não é destruída durante a desmoldagem e uma aplicação dela serve para fazer várias peças. As ceras são difíceis de remover e isso pode ser um problema nas peças que devem ser pintadas.

O terceiro tipo de desmoldante é conhecido como semipermanente. Esse tipo de desmoldante adere no molde e não contamina as peças. Esse fato é muito apreciado nas peças que precisam ser pintadas e que devem ter superfícies sem desmoldantes para não afetar a aderência da tinta. Os desmoldantes semipermanentes tem esse nome porque aderem ao molde e permitem múltiplas desmoldagens com uma única aplicação.

Os solventes servem para limpar os roletes, os pincéis e outras ferramentas usadas na laminação. Os mais comuns são a acetona e o thinner, o mesmo thinner usado como solvente de tintas. Esses solventes não são reativos e por isso não devem ser usados para diluir resinas ou gelcoats. Essa diluição, se necessária, deve ser feita apenas com solvente reativo, como o estireno.

Os processos de “molde aberto” usam também facas, espátulas, pincéis, roletes, lixas e outros materiais e ferramentas. Mais adiante veremos as aplicações dessas ferramentas e desses materiais de consumo.

O entendimento do mecanismo de cura dos poliésteres facilita a descrição dos processos de laminação com molde aberto. A cura acontece quando o estireno reage com as insaturações do ácido maleico que estão presentes na resina.

4 – O processo de cura. A cura começa quando a resina líquida é ativada pela adição do cobalto (acelerador) seguido do MEKP (catalisador). O cobalto atua no MEKP, que por sua vez atua no estireno e no poliéster e assim tem início a cura. O estireno interliga com as moléculas do poliéster, formando com elas uma estrutura reticulada tridimensional. Enquanto o estireno permanece sem reagir com o poliéster, ele atua como solvente e a massa é líquida. A adição do cobalto e do MEKP inicia a interligação. A partir desse ponto, a resina passa gradualmente do estado líquido ao estado sólido. Essa transformação não acontece imediatamente após a ativação, porque a resina vem aditivada de fábrica com uma substância conhecida como inibidor, que retarda a ação da dupla cobalto-MEKP. A interligação começa somente depois do inibidor ser consumido. O tempo transcorrido entre a adição do MEKP e o início da interligação é conhecido como tempo de gel ou tempo de gelificação.

O tempo de gel depende dos teores de catalisador e de acelerador adicionados pelo laminador. Depende também da temperatura ambiente e do teor de inibidor que o

fabricante colocou na resina. O laminador deve aplicar a resina imediatamente após a adição do MEKP e antes dela gelificar.

A cura acontece com liberação de calor, que pode causar grande aumento de temperatura e empenamento da peça. A cura deve acontecer com a peça no molde e a desmoldagem não deve ser feita antes dela estriar.

5 – Os moldes abertos. Os moldes abertos usados para laminação manual ou a pistola podem ser feitos de madeira ou de compósitos. Os de madeira têm custo baixo e vida curta. Eles devem ser usados apenas para pequenas produções, para fazer no máximo 50 peças.

Os moldes de compósitos custam mais caro que os de madeira, mas podem ser usados para produzir um grande número de peças. Informações detalhadas sobre como construir, manter e reparar moldes de compósitos podem ser encontradas no capítulo 6.

Os moldes devem reproduzir com fidelidade todos os detalhes desejados para a superfície das peças. As reentrâncias e as saliências, bem como todos os detalhes e os acabamentos especiais, devem ser construídos neles para que possam ser transferidos para as peças. Para evitar deformações, os moldes de compósitos devem ser enrijecidos com nervuras de aço ou de madeira. Para facilitar a desmoldagem, eles devem ser construídos com bicos para ar comprimido.

6 – A laminação manual. Podemos agora iniciar a descrição dos processos de laminação com molde aberto, começando com a laminação manual. O processo começa com a aplicação do desmoldante. A cera deve ser espalhada e polida antes da evaporação dos solventes. Devem ser aplicadas várias demãos sucessivas de cera, sempre polindo a demão anterior antes de aplicar a seguinte. Depois de encerado, o molde pode ser usado várias vezes (talvez 5 vezes) antes de ser necessária uma nova aplicação.

Em seguida vem o gelcoat. Como a cura vai acontecer na temperatura do ambiente, o gelcoat deve ser ativado com Cobalto e com MEKP. O Cobalto é difícil de ser misturado e por isso deve ser adicionado antes do MEKP, em uma quantidade grande de gelcoat. A mistura pode ser feita com batedores simples, tipo hélice. Para a cura acontecer é necessário que o gelcoat seja ativado com Cobalto e com MEKP. Portanto, o gelcoat contendo apenas Cobalto (sem MEKP) não corre o risco de curar na temperatura do ambiente.

Depois de acelerado com cobalto, o gelcoat é transferido para um vasilhame menor, onde será catalisado. A cura começa imediatamente após a adição do MEKP. Por isso a catalisação é feita adicionando MEKP apenas no material que vai ser aplicado de imediato. O MEKP pode ser misturado por agitação manual, usando espátula de madeira, bague de vidro ou outro objeto que sirva essa finalidade. Isso pode ser feito assim, porque o MEKP mistura com grande facilidade nas resinas.

No processo manual o gelcoat é aplicado com pistolas de caneco, do mesmo tipo das usadas para aplicar tintas em pintura convencional. Essas pistolas devem ter bicos grandes para facilitar a aplicação de gelcoats de alta viscosidade. Algumas vezes o gelcoat é aplicado sem pistola, usando pincéis ou rolos. Isso pode ser feito, mas as pistolas dão melhor acabamento.

O gelcoat deve cobrir a superfície do molde com uma camada de 600 g/m² a 1000 g/m², aplicada de uma só vez. Essa camada deve ser aplicada de maneira uniforme em várias passadas da pistola, para facilitar o escape do ar. Deve ser lembrado que o gelcoat, ao contrário das tintas, é aplicado em camadas de grande espessura (0,3 mm a 0,5 mm), que dificultam o escape do ar oculto. Por isso o gelcoat deve ser aplicado com várias passadas da pistola.

A espessura do gelcoat é medida antes da gelatinização, e deve ficar entre 0,3 mm e 0,5 mm. Se o gelcoat tiver espessura muito pequena, inferior a 0,3 mm, ele corre o risco de enrugar ao ter contato com o estireno da resina do laminado estrutural. Por outro lado, se a espessura for maior que 0,5 mm, a peça fica suscetível a empenamento e a trincas superficiais.

O laminado estrutural pode ser aplicado depois do gelcoat atingir um grau de cura suficiente para resistir ao ataque do estireno da resina de laminação. Se o laminado estrutural for aplicado antes do tempo de toque, o estireno pode atacar e enrugar o gelcoat. Para saber se a laminação pode ser feita com segurança, o laminador deve fazer um teste rápido, conhecido como “teste de toque”.

O teste de toque é feito tocando o gelcoat com a ponta do dedo. Se o gelcoat marcar o dedo, ele ainda está suficientemente curado. Nesse caso o laminador esperar um pouco e repete o teste de toque.

O laminado estrutural pode ser aplicado quando o gelcoat atingir o tempo de toque, isto é, quando ele não manchar o dedo ao ser tocado. Vamos mostrar como aplicar o laminado estrutural. Da mesma maneira que o gelcoat, a resina de laminação também deve ser ativada com cobalto e com MEKP. Primeiro o cobalto é adicionado em uma quantidade grande de resina.

Parte dessa resina é transferida para vasilhames menores, onde a ativação é completada com a adição do MEKP. A adição do MEKP é feita apenas na resina a ser usada de imediato. Lembre-se que o material catalisado deve ser aplicado dentro do tempo de gel. Se uma quantidade muito grande de resina for catalisada, ela pode gelar antes de ser aplicada e deve ser descartada. A laminação manual de peças grandes exige que a catalisação seja feita várias vezes em quantidades pequenas de resina previamente acelerada.

A laminação da primeira lâmina estrutural é iniciada banhando a superfície do molde (coberta pelo gelcoat) com resina devidamente catalisada e acelerada. Isso pode ser feito com pincel ou com rolo de lã. As mantas de fibras de vidro devem ser aplicadas antes da

gelatinização dessa resina. A manta de fibras de vidro deve ser previamente cortada com faca ou tesoura antes de ser colocada no molde.

A laminação prossegue aplicando o poliéster com pincéis ou com rolos de lã. O laminado deve ser compactado com roletes para impregnar as fibras e eliminar as bolhas de ar. A espessura final da peça é obtida aplicando várias lâminas de manta. É por isso que as estruturas de compósitos são conhecidas como “laminados” e os processos de moldagem como “laminação”.

Os tecidos de fibras de vidro são usados em aplicações que exijam alta resistência a impacto. Eles são laminados como as mantas, ou seja, são cortados e aplicados do mesmo modo que elas. Apesar de mais fáceis de impregnar que as mantas, os tecidos também devem ser roletados para eliminar bolhas de ar.

Os tecidos pesados e de malha aberta, como os T600 ou T800, não devem ser aplicados diretamente sobre gelcoats. Eles devem ser isolados do gelcoat por pelo menos 2 mm de manta. Esses 2 mm de fibras picadas evita que o desenho do tecido marque o gelcoat.

Os rolos, os roletes e os pincéis usados no processo de laminação manual devem ser lavados com thinner ou com acetona. Essa limpeza deve ser feita antes da resina curar.

Depois de laminada, a peça fica no molde até completar a cura. O corte das rebarbas pode ser feito com a peça no molde, logo após a resina atingir um estagio intermediário de cura. Nessa condição a rebarba pode ser cortada com faca ou espátula. A laminação está terminada. Como a resina libera calor ao curar a peça deve permanecer no molde até esfriar. A desmoldagem prematura, antes do esfriamento, causa empenamento e afeta o acabamento da peça.

A desmoldagem é feita inserindo cunhas de madeira entre o molde e a peça. Algumas peças mais complicadas só saem do molde com a ajuda de ar comprimido. As estruturas de compósitos são leves e fáceis de ser manuseadas. A superfície da peça reproduz com precisão os detalhes do molde. A peça moldada com gelcoat sai do molde acabada e na cor desejada, sem necessitar pintura.

Vamos agora abrir um parêntese para mostrar uma modalidade um pouco mais sofisticada de laminação manual. Essa variante do processo manual é feita com roving em lugar de manta. O roving é cortado em picotadores pneumáticos e as fibras são espalhadas sobre o molde. Esse processo é essencialmente o mesmo usado para a laminação manual clássica. O desmoldante e o gelcoat são aplicados no molde, a resina é laminada depois do tempo de toque, etc. A única diferença é que a manta é substituída por roving.

A resina é aplicada com pincéis ou com rolos de lã. Comparado com a manta, o roving picado tem custo menor e é mais fácil de laminar em moldes complexos.

A espessura das peças feitas com manta depende do número de lâminas e da gramagem delas. Assim, uma peça feita com 3 mantas M450 tem espessura 3,5 mm, sendo 3,0 mm de laminado estrutural (cada manta M450 acrescenta 1,0 mm à espessura) e 0,5 mm de gelcoat. Se a laminação for feita com roving, a espessura final depende da habilidade do operador.

7 – Laminação com pistola. Vamos descrever a laminação com pistola. Nesse processo as fibras de vidro, a resina e o gelcoat são aplicados com máquinas especialmente construídas para essa finalidade.

Vamos iniciar a discussão descrevendo as máquinas usadas para aplicar gelcoats. Essas máquinas são acionadas por ar comprimido e têm três tanques, um para o gelcoat, outro para o MEKP e o terceiro para o solvente de limpeza. Elas usam gelcoats pré-acelerados e não têm tanque para cobalto.

O gelcoat e o MEKP são bombeados até a pistola de aplicação onde são misturados e atirados contra o molde. Nas máquinas de mistura interna, como indicado pelo nome, o MEKP é misturado com o gelcoat dentro da pistola. É claro que essas pistolas devem ser lavadas com solvente depois da laminação, para evitar entupimento se o gelcoat curar dentro delas. As bombas usadas para bombear o MEKP e o gelcoat são ligadas por braço escravo que garante a precisão da dosagem do catalisador qualquer que seja a vazão do gelcoat. As máquinas de mistura externa não são usadas para aplicar gelcoat.

As máquinas laminadoras aplicam as fibras e a resina do laminado estrutural. Elas diferem das gelcoateadeiras por terem um cortador para as fibras de vidro. O tanque para o catalisador, a resina pré-acelerada, as bombas ligadas pelo braço escravo e a pistola de laminação, seguem essencialmente o mesmo conceito das gelcoateadeiras. Em geral as laminadoras fazem a mistura do MEKP com a resina fora, e não dentro, da pistola. Essas pistolas de mistura externa dispensam o uso de solvente para limpeza.

Nas gelcoateadeiras, ao contrário das laminadoras, a mistura do MEKP é geralmente feita dentro da pistola. Isso deve ser assim porque os gelcoats são muito sensíveis e exigem uma grande homogeneização na mistura com o MEKP, o que é difícil de ser conseguido em máquinas de mistura externa.

Voltando à máquina laminadora, a resina pré-acelerada encontra o catalisador dentro (mistura interna) ou fora (mistura externa) da pistola, onde é feita a mistura. Ao sair da pistola o jato de resina catalisada encontra as fibras picadas e o conjunto é atirado contra o molde. A partir daí o processo de cura tem início e a resina começa a passar gradualmente do estado líquido ao estado de gel e depois ao estado sólido.

O molde deve ser encerado com várias demãos de cera desmoldante, que devem ser polidas antes da evaporação dos solventes. A superfície do molde deve estar bem polida e brilhante para transferir essas qualidades à peça moldada. Sobre esse molde é aplicado o gelcoat. Como na laminação manual, o gelcoat deve ser aplicado em uma demão. Para

facilitar a remoção do ar, essa demão deve ser aplicada com várias passadas rápidas da pistola.

O teor de catalisador é ajustado acertando a posição do braço escravo que conecta as bombas de MEKP e de gelcoat. Como a mistura do gelcoat acontece dentro da pistola (mistura interna) no momento da aplicação, o teor de catalisador pode ser ajustado para dar cura rápida. Entretanto, devemos tomar cuidado para que esse teor não seja maior que 3% nem menor que 1,5%. O laminador deve aplicar entre 600 gramas e 1000 gramas de gelcoat por metro quadrado. Com essas quantidades e levando em conta a evaporação do estireno que ocorre durante a aplicação e a cura, a espessura final do gelcoat deve ficar entre 0,3 mm e 0,5 mm. A medição da espessura deve ser feita imediatamente após a aplicação, com o gelcoat ainda úmido e em condição de aceitar uma passada extra da pistola se for o caso. A espessura final do gelcoat, depois da cura, deve ficar entre 0,3 mm e 0,5 mm.

Note que para os gelcoats o teor mínimo de MEKP é 1,5%, ao passo que, para o laminado estrutural, o teor mínimo pode chegar a 1,0% do peso da resina.

Do mesmo modo que na laminação manual, o gelcoat deve permanecer no molde até atingir o tempo de toque, quando então ele estará suficientemente curado para receber o laminado estrutural.

Os gelcoats e as resinas de laminação são fornecidos com as viscosidades certas para ser aplicados com pistola na temperatura do ambiente. Pode acontecer, porém, que em baixas temperaturas essas viscosidades fiquem um pouco alta e dificultem a aplicação. Nesses casos, o laminador pode acrescentar até 10% de estireno para baixar a viscosidade. No caso de gelcoats essa diluição deve ser feita com cautela, porque excesso de estireno pode torná-lo quebradiço e suscetível a deterioração pelos raios solares. Além disso, a evaporação do excesso de estireno polue o ambiente de trabalho. A diluição do gelcoat (e da resina também) deve ser feita apenas com estireno e nunca com solventes não reativos como thinner ou acetona.

Estamos prontos para laminar as lâminas estruturais. Primeiro é aplicada uma demão de resina, sem fibras de vidro. Essa resina molha o gelcoat na superfície do molde e serve para impregnar as fibras de baixo para cima, para facilitar a remoção do ar ocluído. Em seguida é laminada a primeira lâmina estrutural com resinas e fibras. O poliéster impregna com rapidez as fibras, impedindo que elas caiam mesmo quando aplicadas em paredes verticais.

A roletagem deve ser iniciada imediatamente em seguida, antes que a resina comece a gelar. O rolete comprime e assenta as fibras contra a superfície do molde, eliminando dessa maneira as bolhas de ar. O operador deve aplicar lâminas uniformes e com teores corretos de fibras, de resina e de catalisador. A vazão da resina pode ser regulada na laminadora, ajustando a pressão do ar que aciona a bomba dosadora. Isso, porém não é recomendado, porque excesso de pressão aumenta a atomização, as perdas por overspray

e a poluição do ambiente de trabalho. A vazão da resina deve ser ajustada trocando o bico da pistola.

O teor de catalisador é acertado ajustando a posição do braço escravo. O braço escravo assegura que qualquer variação na vazão da resina seja automaticamente ajustada para o MEKP. O cobalto, como já dissemos, vem pré-misturado na resina. Está pronta a primeira lâmina estrutural. Vamos agora à segunda.

A segunda lâmina estrutural pode ser aplicada logo após a roletagem da primeira. Como no processo manual, a espessura do laminado é construída em lâminas sucessivas. Em geral as lâminas aplicadas com pistola têm aproximadamente 1,5 mm de espessura. As lâminas muito espessas dificultam a remoção do ar e podem cair quando aplicadas em paredes inclinadas.

A roletagem deve ser feita com esmero para assentar as fibras nas reentrâncias e nas saliências do molde. A roletagem serve para compactar e eliminar o ar ocluído no laminado. Em locais difíceis de roletar, a compactação deve ser feita com pincéis.

A uniformidade da espessura depende da habilidade do operador. Supondo que cada lâmina estrutural tenha 1,5 mm, e a de gelcoat tenha 0,5 mm, são necessárias duas demãos da laminadora e uma da gelcoateadeira para fazer um laminado de 3,5 mm de espessura.

As rebarbas são cortadas da mesma maneira que no processo manual, antes da resina alcançar grau de cura muito avançado. Essa rebarbação pode ser feita com faca ou espátula, acompanhando as bordas do molde.

As estruturas de compósitos são muito flexíveis e podem sofrer grandes deformações. Essas estruturas podem ser enrijecidas com nervuras para facilitar o manuseio e impedir a ocorrência de deformações excessivas. As nervuras podem ser laminadas sobre formas de papelão ou de outro material leve e resistente ao ataque de estireno. As melhores formas para nervuras são feitas com espuma de polietileno. As formas são colocadas nos locais apropriados e em seguida cobertas com fibras e resina, que são assentadas com roletes ou com pincéis, como já falado. Para minimizar empenamento e distorção, as nervuras devem curar com a peça no molde.

A cura segue seu curso normal e a peça pode ser desmoldada quando esfriar. A desmoldagem é feita com cunhas de madeira ou com ar comprimido, do mesmo modo que no processo manual. As peças de compósitos são leves e fáceis de ser desmoldadas e de ser manuseadas.

A superfície lisa da peça, feita em gelcoat, reproduz com fidelidade os detalhes do molde. O acerto final das bordas é feito com lixadeira. Eventuais cortes ou furos são feitos com ferramentas diamantadas. Se desejado, o brilho superficial pode ser acentuado polindo a peça com massa usada para polir automóveis.

Está pronta a peça. Ela tem cor inerente e não precisa ser pintada.

Rio Claro, Setembro 2000

CAPÍTULO 1

FIBRAS DE VIDRO

Introdução. A grande maioria dos compósitos é reforçada com fibras de vidro. Existem aplicações específicas que fazem uso de fibras de carbono, ou de aramida ou outras, mas com certeza nada remotamente comparável ao uso das fibras de vidro. Produzidas industrialmente desde a década de 1940, essas fibras possibilitaram o uso crescente dos compósitos em aplicações comerciais antes reservadas a metais e suas ligas. As principais propriedades das fibras de vidro, que as tornam tão atraentes para a indústria dos compósitos, são:

- ***Baixo coeficiente de dilatação térmica***, que dá aos compósitos estabilidade dimensional compatível com a dos metais. Essa propriedade é essencial para componentes que trabalham em conjunto com aço em aplicações eletroeletrônicas ou automotivas.
- ***Alto módulo de elasticidade***, essencial para reforçar matrizes poliméricas de baixo módulo.
- ***Retenção de módulo em altas temperaturas***, que permite o uso dos compósitos até os limites impostos pela resina. A máxima temperatura de uso dos compósitos reforçados com fibras de vidro é limitada pela distorção térmica da matriz polimérica.

Essas propriedades das fibras devem ser comparadas às das matrizes poliméricas. Por exemplo, o módulo de elasticidade das fibras de vidro (720.000 kg/cm^2) é pelo menos 20 vezes maior que o das resinas poliéster ou vinil éster (30.000 kg/cm^2). Da mesma maneira, o coeficiente de dilatação térmica das fibras de vidro ($5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) é pelo menos 10 vezes menor que o dessas resinas ($60 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$).

Além dessas propriedades, as fibras de vidro são particularmente atraentes pela facilidade de processamento e pelo baixo custo em relação a outras fibras, como as de carbono. Os plásticos reforçados com fibras de vidro exibem todas propriedades desejáveis dos não reforçados, como resistência à corrosão, baixo custo de processamento, liberdade de projeto e outras. As deficiências dos plásticos, como baixa estabilidade dimensional, baixa rigidez e, para alguns plásticos, baixa tenacidade, são eliminadas pela inclusão de fibras de vidro. Portanto, parece natural que os plásticos devem ser reforçados com fibras de vidro

A combinação com fibras de vidro transforma plásticos de baixo custo em materiais de engenharia. As propriedades dos plásticos reforçados mais apreciadas para aplicações industriais, são

- *Boa rigidez*
- *Boa resistência a altas temperaturas*
- *Leveza*
- *Resistência à corrosão*
- *Excelente estabilidade dimensional*
- *Excepcional resistência à fadiga*

- Não propagação de trincas

A inclusão das fibras de vidro expande o campo de aplicação dos plásticos, tornando possível seu uso em concorrência direta com metais.

	<i>Vidro E tradicional</i>	<i>Vidro E sem boro</i>
<i>SiO₂</i>	55,3%	59,9%
<i>Al₂O₃</i>	14,2%	13,3%
<i>CaO</i>	22,9%	22,3%
<i>MgO</i>	0,5%	2,9%
<i>B₂O₃</i>	5,8%	-----
<i>Outros</i>	1,30%	1,60%

Tabela 1

Composições típicas do vidro E tradicional e do vidro sem boro. Os vidros sem boro têm melhor resistência à hidrólise que os vidros E tradicionais, e por isso são preferidos em obras de infra-estrutura. Nas aplicações industriais, onde o horizonte de durabilidade é mais curto, esses dois tipos de vidro podem ser usados indistintamente.

1 - Composição do vidro. As fibras de vidro são obtidas por fusão e fiberização de uma mistura de óxidos metálicos devidamente moídos, dosados e misturados. A natureza e a proporção dos óxidos definem os tipos de vidro. As composições usadas comercialmente são mostradas na tabela 1.

O vidro comumente usado para fazer garrafas, copos, vidraças, para-brisas de automóveis e outros produtos, tem baixa resistência à hidrólise, e por isso não é usado para fazer fibras de reforço. As fibras usadas para reforçar plásticos são feitas com vidro E ou com vidro sem boro. A exclusão do boro melhora consideravelmente a resistência das fibras à hidrólise causada por água ou ácidos. Veremos mais adiante que a alta resistência à hidrólise torna as fibras sem boro altamente desejáveis em aplicações de infra-estrutura, que exigem longa vida estrutural dos equipamentos.

A durabilidade dos compósitos é discutida em detalhes no livro “Durability of Industrial Composites”.

2 - Formação dos filamentos. A figura 1 mostra o corte longitudinal de um forno típico usado para fundir massas vítreas e fazer as fibras. Os óxidos metálicos devidamente moídos e misturados são alimentados no forno de fusão aquecido a aproximadamente 1550⁰C. Antes de passar para o canal de alimentação, a massa fundida é homogeneizada insuflando ar na zona de fusão. A temperatura da massa decresce gradualmente da zona de fusão até as fieiras, onde as fibras são formadas. Nas fieiras, localizadas embaixo do canal de distribuição, a temperatura é rigorosamente controlada em torno de 1250⁰C. Esse controle é importante para aumentar a eficiência do processo de formação das fibras.

Fieiras são placas retangulares de platina, com vários orifícios por onde flui a massa fundida que forma os filamentos. A figura 2 mostra a geometria de um orifício típico onde as fibras (filamentos) são formadas.

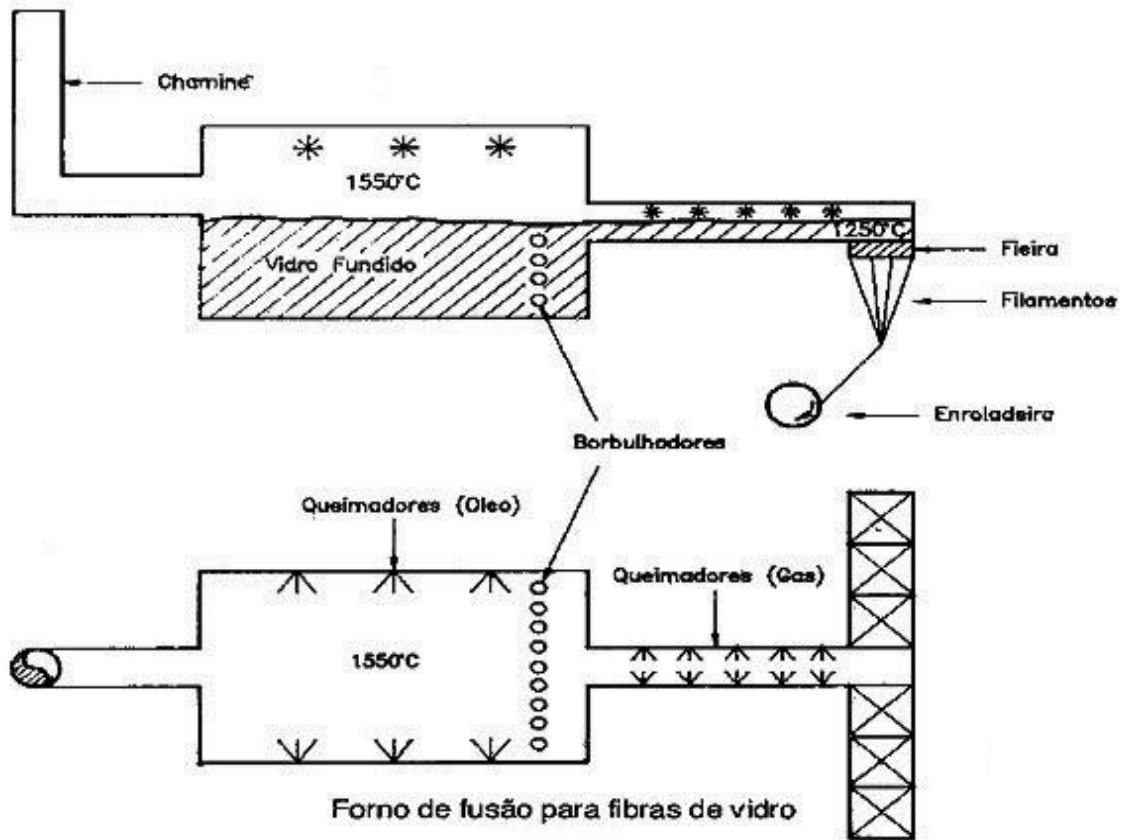
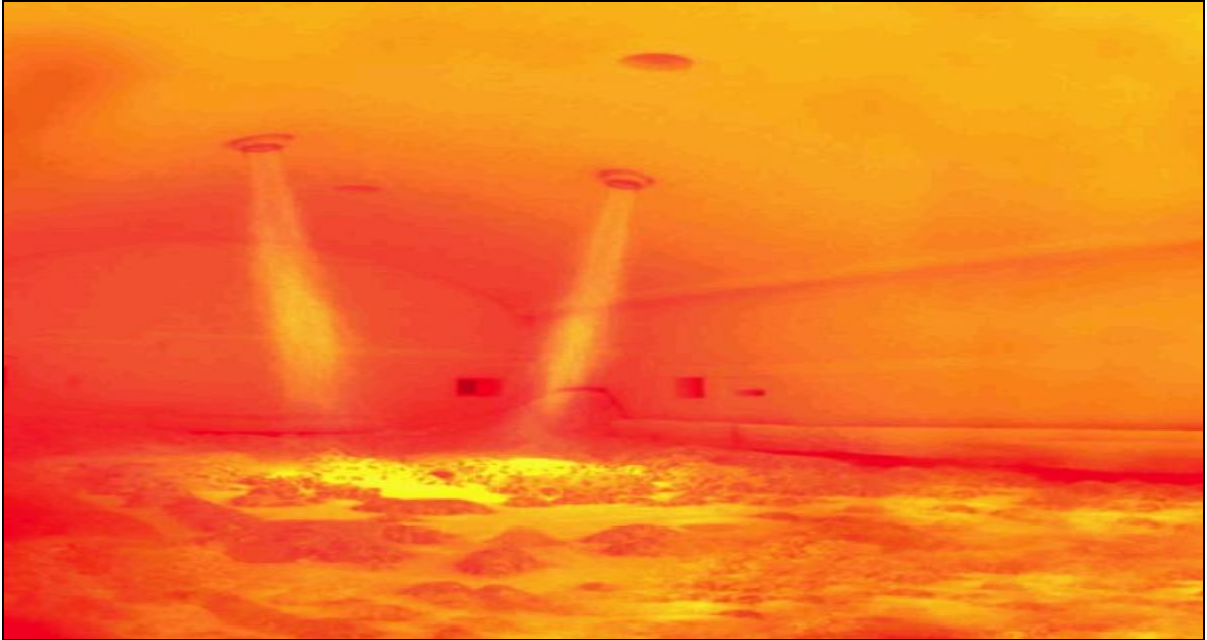
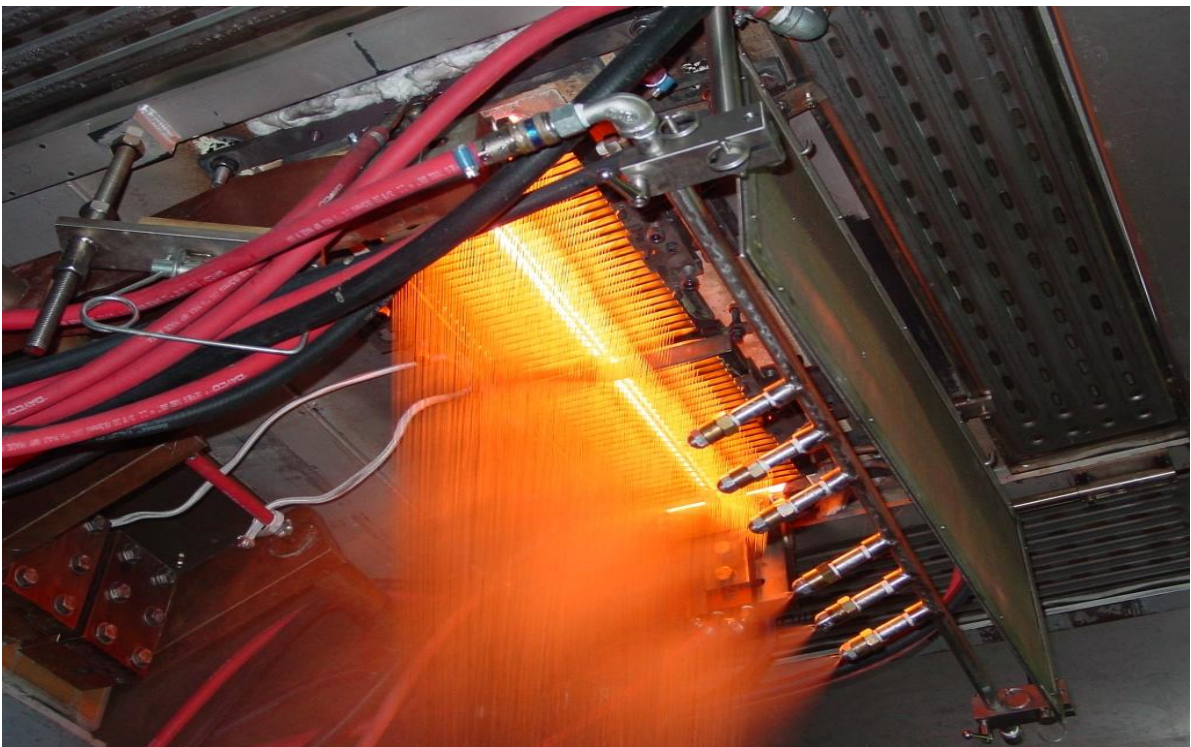


Figura 1

Forno de fusão para fibras de vidro. A massa fundida a 1550°C escorre para as fieiras mostradas na parte direita da figura. As fibras são formadas nas fieiras.



A temperatura no interior do forno é mantida acima de 1500 °C, geralmente por meio de queimadores a gás ou a óleo. Em alguns casos o aquecimento é feito com energia elétrica.



Fieira onde as fibras de vidro são formadas. A temperatura das fieiras deve ser mantida dentro de intervalos estreitos, para estabilizar a vazão da massa fundida e assegurar a alta eficiência da operação.

Se a temperatura da fieira oscilar fora dos limites ótimos, a variação de viscosidade afeta a vazão, o diâmetro dos filamentos e a eficiência do processo.



A foto mostra o escoamento da massa de vidro fundido e a formação do filamento. As fieiras usadas comercialmente têm milhares de orifícios como esse. Cada orifício forma um filamento. Os filamentos são agrupados em mechas. As mechas são agrupadas em rovings.

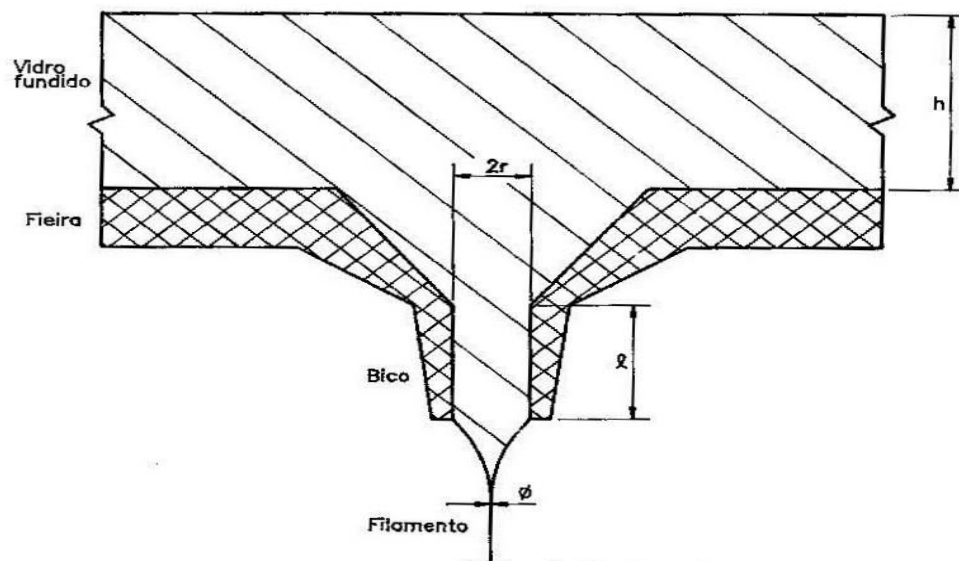


Figura 2
Geometria do orifício de formação das fibras. Como dissemos, as fieiras comerciais combinam milhares de orifícios com essa geometria.

A vazão de vidro fundido nos orifícios das fieiras pode ser estimada pela expressão:

$$Q = K \times \frac{R^{5/2} \times h}{l \times \eta}$$

Onde

Q é a vazão

K é um coeficiente de ajuste

R é o raio do orifício

h é a altura da coluna de vidro fundido

l é o comprimento do bico

η é a viscosidade da massa fundida

Observe que a vazão depende do raio do orifício, mas não depende do diâmetro do filamento. Tanto faz puxar fibras de grande ou de pequeno diâmetro, a vazão na fieira é a mesma. Como a geometria dos orifícios não varia, essa vazão pode ser mantida constante controlando a altura da coluna e a viscosidade do vidro fundido.

A altura da coluna é controlada pela taxa de alimentação de material no forno. A viscosidade da massa fundida é controlada pela temperatura da fieira. Nessa situação, o diâmetro das fibras é estabelecido pela velocidade de puxamento das enroladeiras. Quanto maior a velocidade de puxamento, menor é o diâmetro dos filamentos. Existe um limite para a relação de atenuação $2R/\Phi$ entre o diâmetro do orifício e diâmetro do filamento, de modo que para obter filamentos de pequeno diâmetro é necessário usar fieiras de baixa vazão. Isso explica porque as fibras de pequeno diâmetro custam mais caro que as de grande diâmetro. E explica também porque os fabricantes preferem fornecer fibras de grandes diâmetros.

Depois das fieiras os filamentos passam por uma emulsão aquosa para receber o tratamento superficial (sizing). O tratamento superficial contido nessa emulsão tem três funções.

- *Aglutinar os filamentos em mechas de alta integridade.*
- *Proteger os filamentos contra abrasão.*
- *Compatibilizar as fibras de vidro com a matriz plástica.*

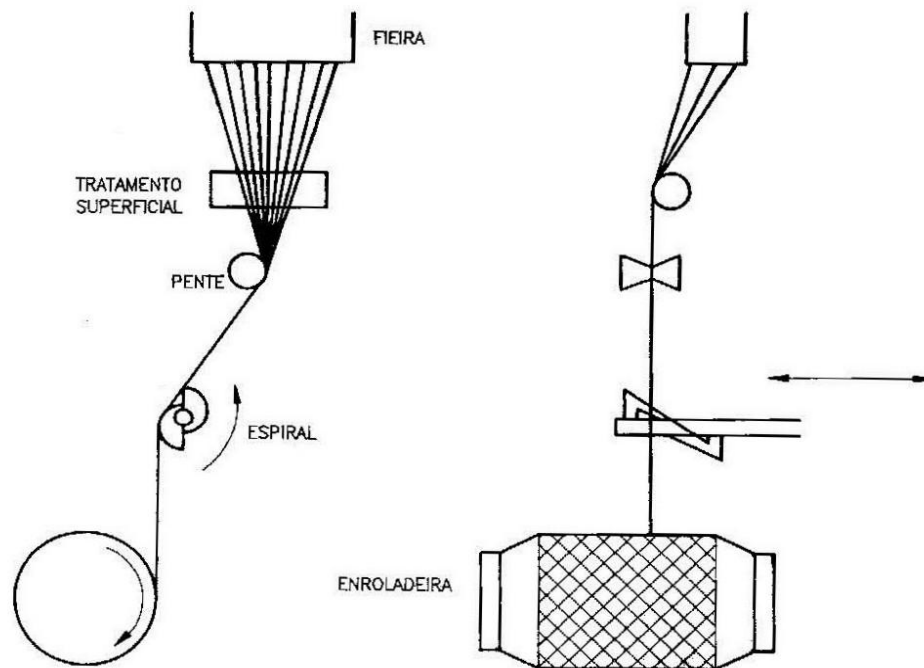


Figura 3

Os filamentos são tratados superficialmente, agrupados em mechas e enrolados em tortas

Geralmente a emulsão aquosa da encimagem (outro nome dado ao sizing) contém os seguintes ingredientes:

- *Água* – Usada como veículo não inflamável, sendo eliminada em estufa após a formação dos filamentos.
- *Emulsificante* – Usado para emulsionar em água os ingredientes do tratamento superficial.
- *Filmógeno* - Polímero formador da película que envolve os filamentos e os mantém unidos em mechas coesas e de alta integridade. O filmógeno é o ingrediente mais importante do tratamento superficial aplicado às fibras. Ele determina as propriedades da interface (superfície das fibras) e da interfase (região de transição entre as fibras e a resina), tendo efeito direto em algumas das propriedades fundamentais dos compósitos, como a translucidez e o umbral de infiltração. O filmógeno deve ser solúvel na resina de laminação.
- *Antiestático* – Alguns processos (por exemplo, laminação com pistola) geram muita eletricidade estática nas fibras. Os agentes antiestáticos são usados nesses casos.
- *Lubrificante* – Alguns processos submetem as fibras a atritos consideráveis, que quebram os filamentos e formam grande quantidade de penugem. Os lubrificantes são usados para minimizar isso.
- *Silano* – Os silanos são moléculas bifuncionais muito especiais, capazes de fazer ligação química entre as fibras de vidro e a resina. Eles aparecem em segundo lugar na lista dos ingredientes mais importantes usados no sizing. Juntamente com os filmógenos, os

silanos têm grande importância no controle do descolamento vidro-resina, que inicia o processo de deterioração dos compósitos.

Os filamentos são formados quando a massa de vidro escoia pelos orifícios da fieira. Cada orifício gera um filamento, que é agrupado com outros para formar mechas. As mechas (strands) são enroladas em tortas, como mostra a figura 3. O número de filamentos por mecha varia conforme a vontade do fabricante. Os filamentos oriundos da fieira são agrupados em várias mechas, todas enroladas na mesma enroladeira, isto é, na mesma torta. Assim, as tortas são formadas por várias mechas.

A figura 4 mostra uma enroladeira típica. A espiral mostrada tem um movimento de vai-vem paralelo ao eixo da enroladeira. Esse vai-vem facilita o desenrolamento das fibras na fabricação dos rovings e das mantas. As tortas secam em estufa antes de ser processadas em produtos acabados, isto é, antes de ser enroladas em bobinas de roving ou picadas para fazer mantas.

3 - Tex. Como vimos, a vazão nas fieiras pode ser considerada constante nas condições normais de formação dos filamentos. Sendo assim, a densidade linear das mechas é controlada apenas pela velocidade de puxamento das fibras. A densidade linear das mechas é expressa em uma unidade muito usada na indústria têxtil, conhecida como tex. Tex, por definição, é o número de gramas por quilômetro de fio. O tex depende do diâmetro e do número de filamentos nas mechas, como mostra a relação seguinte.

$$N \times \Phi^2 = 490 \times \text{tex} \quad (1)$$

Na equação acima, N é o número de filamentos e Φ é o diâmetro dos filamentos expresso em microns. Tex, como informado, é a densidade linear da mecha em g/km.

Exemplo 1. Suponha uma fieira com 5000 orifícios. Essa fieira produz 5000 filamentos que são agrupados em 20 mechas de $N = 250$ filamentos. Calcule o diâmetro dos filamentos, sabendo que as mechas têm tex 50 g/km.

Usando a equação (1) obtemos

$$N \times \Phi^2 = 490 \times \text{tex}$$

$$250 \times \Phi^2 = 490 \times 50$$

$$\Phi = 10 \text{ microns}$$

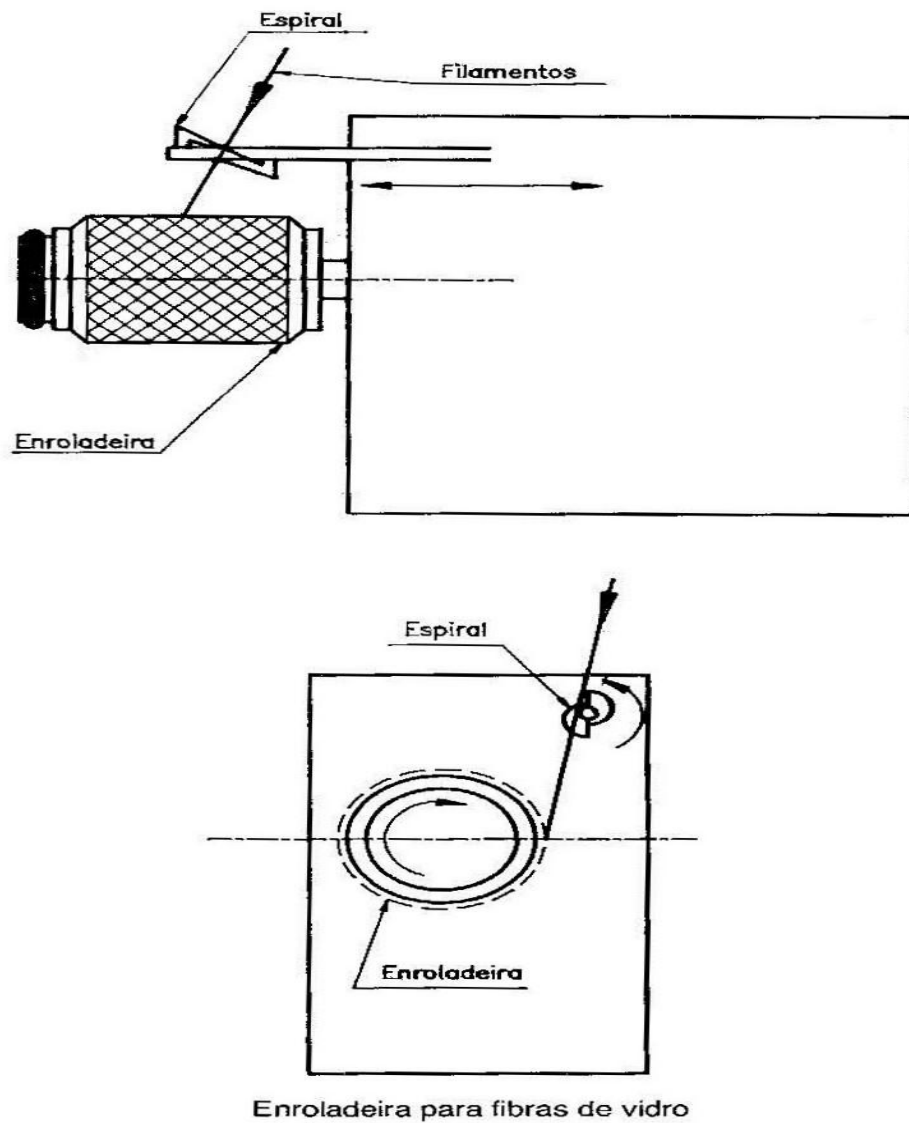


Figura 4

Depois de receber o sizing (tratamento superficial) os filamentos são agrupados em mechas que por sua vez são coletadas e enroladas em tortas. As tortas são formadas por várias mechas. As mechas são formadas por vários filamentos.

4 - Fabricação das fibras. As figuras seguintes mostram os processos de fabricação das fibras de vidro usadas em compósitos.

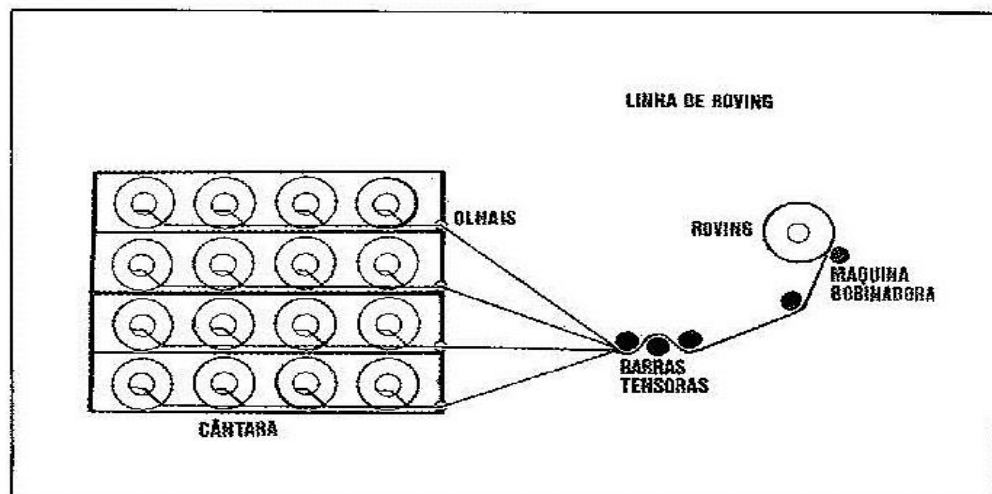


Figura 5

Esquema de fabricação do roving para laminação com pistola. As tortas saem das cântaras e são enroladas para formar a bobina. O tex do roving depende do número de tortas que é enrolado.

As bobinas de roving são obtidas combinando mechas de várias tortas. O tex dos rovings é a soma dos texes das mechas que o compõem.

Exemplo 2. Calcule o tex do roving obtido combinando 4 tortas como as descritas no exemplo 1.

O exemplo 1 diz que as mechas têm $\text{tex} = 50 \text{ g/km}$ e que as tortas têm 20 mechas. Portanto, a combinação de 4 tortas produz um roving com tex igual a

$$\text{TEX} = 4 \times 20 \times 50 = 4000 \text{ g / km}$$

O número de mechas – ou de cabos, como se dizia antigamente – neste roving é

$$[\text{número de mechas}] = 4 \times 20 = 80$$

Os rovings como esse, feitos com várias mechas, são usados para fazer telhas translúcidas ou para fazer peças laminadas com pistola. A diferença essencial entre os produtos usados para laminação com pistola e os usados para fazer telhas está no filmógeno. Os rovings para telha são feitos com filmógeno de epóxi, que são mais solúveis nas resinas de laminação que o de PVA usado nos rovings para pistola. A baixa solubilidade do PVA nas resinas de laminação deixa as fibras com aparência esbranquiçada e seca. Os produtos químicos infiltram no laminado através dessa interfase seca e isso reduz a vida química dos equipamentos. Para mais detalhes, o leitor deve ler o capítulo 3, que trata do efeito cavalo de Tróia. Os laminados usados em ambientes agressivos devem ser feitos com roving de telha.

Os rovings UD, usados no processo de enrolamento (filament winding) e para fazer tecidos, são feitos com apenas uma mecha. Por terem mecha única, os filamentos dos rovings UD são rigorosamente paralelos uns em relação aos outros.

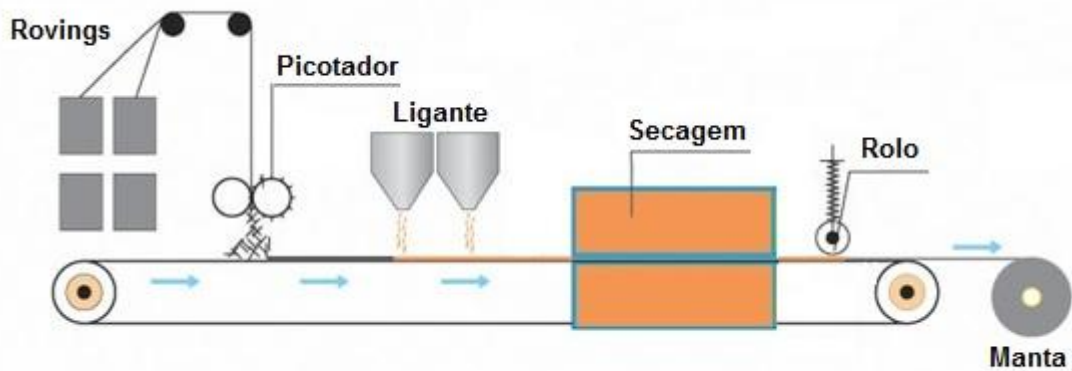


Figura 6

Esquema de fabricação de mantas. As fibras picadas são espalhadas sobre a esteira e aglutinadas com ligante de resina poliéster bisfenólica. O ligante é aplicado por gravidade, em pó, sendo em seguida fundido na estufa de secagem. A compactação é feita antes do esfriamento, para o ligante (ainda fundido) aglutinar as fibras picadas.

Na fabricação de mantas, as tortas são colocadas em prateleiras de onde as mechas são desenroladas e cortadas em comprimentos de 2,5 cm e 5,0 cm. As fibras picadas são espalhadas sobre esteira rolante onde recebem o ligante de poliéster bisfenólico em pó. Esse poliéster bisfenólico não contém estireno, sendo sólido na temperatura ambiente. Em seguida a esteira entra em estufa onde o ligante é fundido para aglutinar as fibras. Ao sair da estufa, a manta é compactada, cortada na largura desejada e enrolada. Deve ser notado que o ligante de poliéster bisfenólico tem excepcional resistência a ambientes alcalinos, ácidos e oxidantes, o que permite o uso das mantas para fazer a barreira de corrosão de equipamentos industriais. Notar também que a resina do ligante não cura ao passar na estufa (ela não tem estireno), permanecendo solúvel para facilitar a laminação.

As mantas são fornecidas com gramatura de 225 g/m², 450 g/m² ou 600 g/m², que são representadas neste livro como M225, M450 e M600. A gramatura é controlada pela velocidade da esteira rolante. As mantas são usadas em processos de laminação manual, para reforçar resinas poliéster, vinil éster ou epóxi.

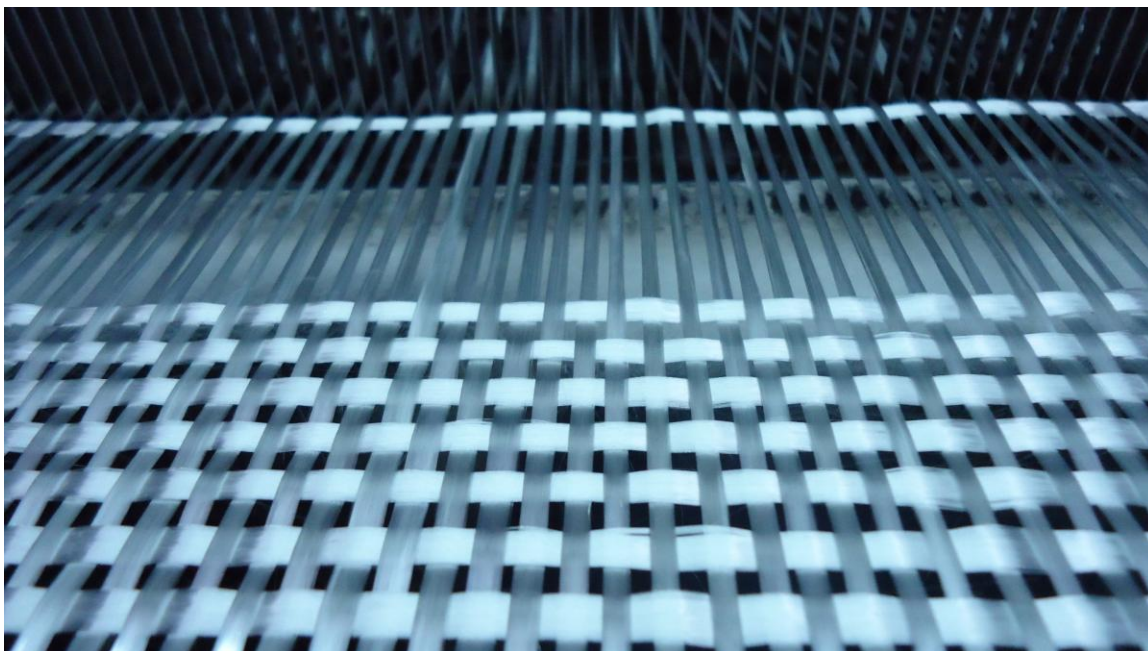


Figura 7

Processo de tecelagem para fabricação de tecidos T600 e T800. Os rovings UD são tecidos em teares convencionais. Cortesia Texiglass.



Figura 8

Os tecidos UD tem as fibras orientadas em uma única direção. Para obter altos teores de vidro, as mechas de roving devem ser posicionadas bem próximas umas das outras. Cortesia Texiglass.

Os tecidos de fibras de vidro são feitos tecendo rovings UD, isto é, rovings feitos com uma mecha. A mecha única assegura o paralelismo dos filamentos e o máximo aproveitamento das propriedades das fibras de vidro. Os tecidos de uso comercial são compatíveis com resinas poliéster, epóxi e vinil éster, sendo disponíveis em várias gramaturas. As mais comuns são 600 g/m² ou 800 g/m². Estes tecidos são representados neste livro como T600 e T800.

Algumas aplicações requerem o uso de tecidos unidirecionais, isto é, feitos com as fibras orientadas em uma única direção. Os tecidos UD produzem lâminas com alto módulo ($E_1 = 280\,000 \text{ kg/cm}^2$) na direção das fibras, sendo usados para fazer reforços localizados

com pequena espessura, como nas uniões de tubos. Isso está bem explicado no livro que trata das propriedades mecânicas dos compósitos.

4 - Efeito das fibras na durabilidade dos compósitos. No início da tecnologia dos compósitos, na década de 50, as fibras de vidro eram consideradas inertes e sem efeito na durabilidade dos compósitos em contato com ambientes agressivos. A ideia dominante na época era que a “vida química” fosse controlada unicamente pela resina. Porém, simples ensaios de imersão demonstram sem sombra de dúvida a rápida deterioração das fibras de vidro em ambientes agressivos. De fato, essa deterioração é tão rápida, que o problema passou foi invertido, passando a ser “como explicar a comprovada durabilidade química” dos equipamentos de compósitos.

Esse impasse foi solucionado recentemente com a introdução dos conceitos de “umbral de infiltração” e do essencial “efeito escudo”, no livro “Durability of Industrial Composites”. Abaixo de um alongamento crítico, conhecido como umbral de infiltração, a penetração de produtos agressivos em laminados acontece através do lento processo de difusão molecular. Por outro lado, o efeito escudo afirma que a concentração desses produtos agressivos no laminado é extremamente baixa, sendo definida pela solubilidade delas na resina. Portanto

- *Abaixo do umbral de infiltração, a durabilidade química dos compósitos é controlada pela lenta deterioração das fibras e da resina, ambas protegidas pelo efeito escudo.*
- *Acima do umbral de infiltração, com a perda do efeito escudo, a durabilidade é controlada pelas fibras. Como as fibras têm baixa resistência a produtos químicos, podemos definir a vida química dos compósitos como o “tempo até o laminado atingir o umbral de infiltração”.*

Esses conceitos simples e óbvios não apenas resolveram o paradoxo imposto pela baixa resistência química das fibras, mas também permitiram o desenvolvimento de métodos precisos para computar a vida residual de equipamentos de compósitos em ambientes agressivos. Para detalhes, veja o capítulo 17 e o livro “Durability of Industrial Composites”.

Apêndice 1

O trabalho de Mark Greenwood

Mark Greenwood ensaiou em ambientes agressivos diversas varas cilíndricas de diâmetro 6,4 mm, pultrudadas com 70% de fibras UD e sem barreira de corrosão. Essas varas com fibras rigorosamente paralelas são perfeitas para avaliar o efeito de produtos químicos nas fibras de vidro embutidas em laminados. Os ensaios foram executados em varas sob vários níveis de tensão, imersas em água e em soluções aquosas de ácido e de extrato alcalino. O tracionamento das varas foi feito por pesos aplicados em uma de suas

extremidades. Esse é um típico ensaio de “stress-rupture” em ambientes agressivos. Os tempos de ruptura foram anotados em função do alongamento nas varas.

Os corpos de prova ensaiados por Mark Greenwood eram idênticos em todos os aspectos (igual teor de vidro, mesma resina, etc), exceto na composição do vidro. Os ensaios foram feitos com fibras de vidro E tradicional e com a então nova formulação de vidro E isento de boro. Aliás, o objetivo da pesquisa era provar que as fibras feitas com o novo vidro, sem boro, tinham desempenho superior ao das fibras feitas com o vidro E tradicional.

Portanto, Mark ensaiou dois tipos de varas, umas feitas com fibras de vidro E tradicional e outras feitas com fibras de vidro E sem boro. Nos dois casos, as varas foram submetidas a diferentes níveis de tração e imersas em diferentes ambientes agressivos. Os corpos de prova foram feitos com fibras UD e sem barreira de corrosão. A expectativa era que esse ensaio de “creep-rupture” mostrasse as diferenças de desempenho dos dois tipos de vidro em contato com água e com ambientes agressivos. O objetivo do ensaio era quantificar essa esperada diferença de desempenho.

Deve ser notado que os ensaios foram executados em corpos de prova sob tração, e não sob flexão. Portanto, esse é um ensaio típico de “stress-rupture”. Devemos acrescentar que nos ensaios feitos por Mark Greenwood, as lâminas de fibras UD foram tracionadas na direção principal 1.

As varas imersas nas soluções agressivas e submetidas a vários níveis de tração romperam em tempos diferentes. Os tempos de falha foram anotados, juntamente com os alongamentos correspondentes. Esses pontos de falha foram usados para traçar retas de regressão “alongamento x tempo”, para prever os tempos de ruptura em função dos alongamentos. As retas de regressão são mostradas na figura 9.



Montagem feita por Mark Greenwood para ensaiar varas pultrudadas. As varas são tracionadas na direção 1 das fibras UD. O ambiente agressivo penetra lentamente nelas, atacando as fibras e a resina. O núcleo das varas demora para ser alcançado, sendo por isso menos atacado. Como o ensaio é feito sem tracionar as varas na direção 2, as fibras não separam da resina e a penetração do ambiente é muito lenta. Foto cortesia Owens Corning.

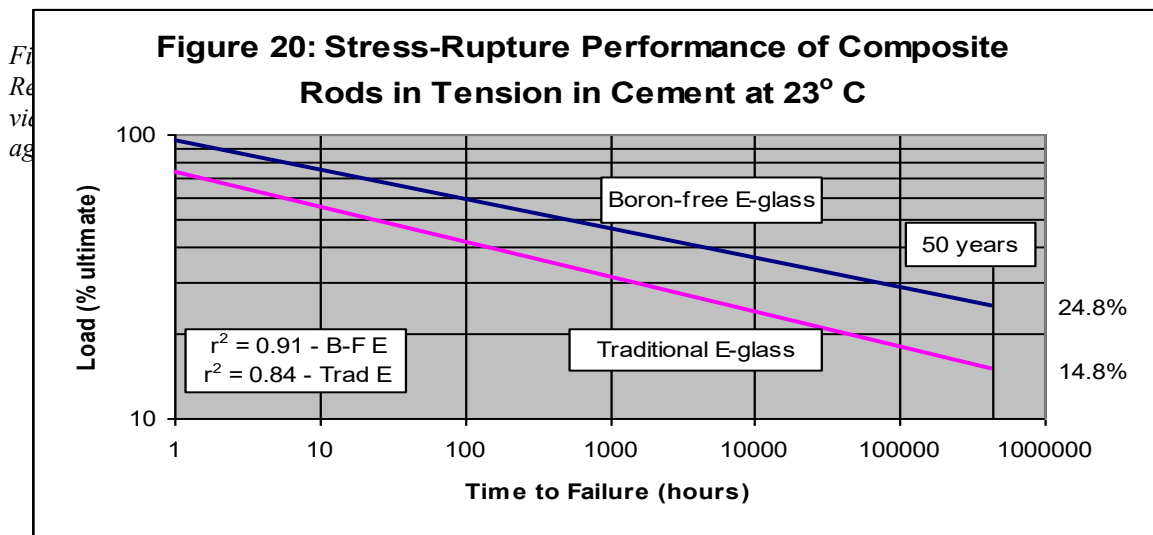
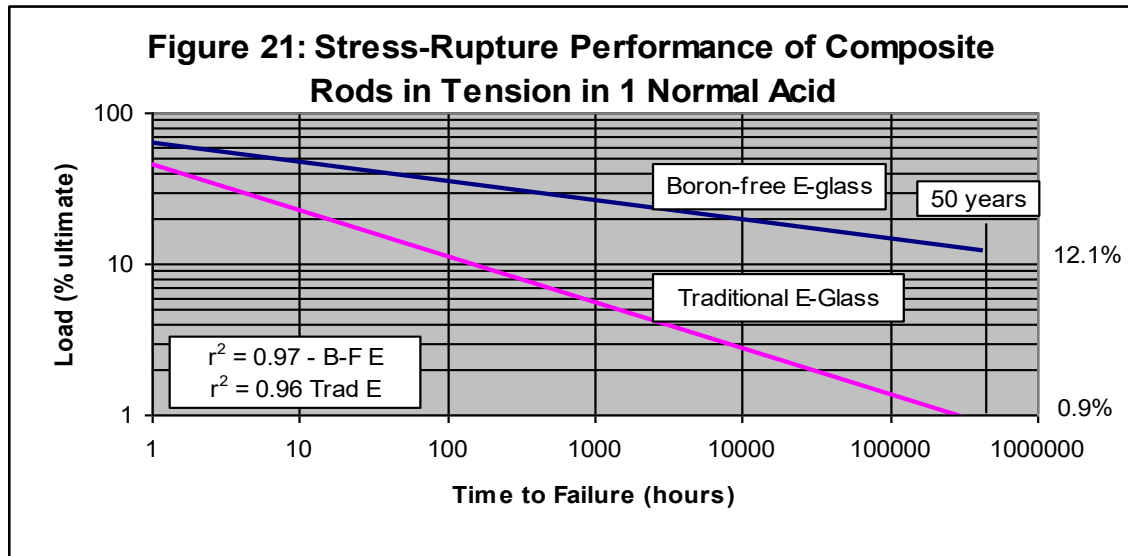


Figura 9

Retas de regressão mostrando os tempos de ruptura para varas tracionadas e imersas em ácido e extrato de cimento. As varas feitas com vidro sem boro são menos atacadas que as feitas com vidro E tradicional. Cortesia Owens Corning.

As retas de regressão mostradas na figura 9 indicam grande “perda de resistência” nas varas ensaiadas em ambientes ácidos e alcalinos. Mostram também que a “retenção de

resistência” nas varas feitas com fibras de vidro sem boro é muito superior à das feitas com fibras de vidro E. Esses resultados mostram a superioridade química do vidro sem boro sobre o vidro E tradicional.

Como explicado no livro “Durability of Industrial Composites”, os ensaios de “creep-rupture” em laminados imersos em ambientes agressivos não têm significado. Isso é justificado considerando que os corpos de prova ensaiados sob altas tensões, acima do umbral de infiltração, sofrem enormes danos que eliminam o efeito escudo. A perda do efeito escudo implica na rápida destruição das fibras, tornando o ensaio não representativo de casos reais.

Acontece, porém, que varas UD tracionadas na direção das fibras não têm umbral de infiltração. O efeito escudo está sempre presente nelas, qualquer que seja a tração. Portanto, a “queda de resistência” observada nos ensaios feitos pelo Mark realmente mede a lenta deterioração das fibras penetradas. Porém, como a difusão dos produtos agressivos é muito lenta, a queda de resistência depende da fração do diâmetro que é penetrada. As quedas diminuem com aumentos no diâmetro. Sendo assim, as retas de regressão e demais valores obtidos nesses ensaios valem apenas para varas de diâmetro 6,4 mm.

A grande importância do trabalho de Mark Greenwood não foi desenvolver essas retas de regressão em ambientes agressivos. O que ele fez de importante e fundamental foi desenvolver a equação estática da durabilidade dos compósitos. É verdade que isso foi feito sem intenção, mas foi ele que fez. Vamos explicar.

Ao contrário dos produtos agressivos, a água está presente em todas as fases de produção dos compósitos, tanto na formação das fibras, como na síntese das resinas. Ademais, os compósitos sempre trabalham em atmosferas úmidas, ou imersos em soluções aquosas. A água está sempre presente em todas as partes dos laminados. O ataque da água acontece em todas as fibras do laminado, de modo que as retas de regressão para a imersão em água não dependem do diâmetro das varas. Temos uma importante conclusão.

As retas de regressão obtidas ensaiando compósitos imersos em água são válidas para qualquer laminado.

Para as fibras UD ensaiadas por Mark Greenwood, essas retas são:

Vidro E, fibras UD $\log(\varepsilon\%) = 0,347 - 0,130 \times \log(\text{horas})$

Vidro sem boro, fibras UD $\log(\varepsilon\%) = 0,400 - 0,077 \times \log(\text{horas})$

Essa é a importância do trabalho de Mark Greenwood. Ele nos deu as retas de regressão para computar a durabilidade de fibras UD sob cargas estáticas. As equações acima são amplamente usadas no livro “Durability of Industrial Composites”.

Exemplo 3. Suponha um tubo de compósito feito pelo processo hoop-chop. Esse tubo trabalha pressurizado com alongamento 0,35% na direção circunferencial. Calcule os coeficientes de segurança desse tubo contra falha estrutural por ruptura após 50 anos de uso, supondo fibras de vidro E e fibras isentas de boro.

O coeficiente de segurança é obtido dividindo o alongamento que causa ruptura após 50 anos (438 000 horas) pelo atuante (0,35%). Ou, o que é a mesma coisa, multiplicando o alongamento atuante por CS e supondo que a falha ocorra em 50 anos.

Ruptura das fibras UD, vidro E

$$\log(CS \times 0,35\%) = 0,347 - 0,130 \times \log(438000)$$

$$CS = 1,17$$

Ruptura das fibras UD, vidro isento de boro

$$\log(CS \times 0,35\%) = 0,400 - 0,077 \times \log(438000)$$

$$CS = 2,64$$

Este exemplo indica que as fibras sem boro são de fato superiores às de vidro E em aplicações envolvendo cargas estáticas. Isso, é claro, na ausência de produtos químicos. Na presença de produtos químicos temos que considerar a vida química, e não a vida estrutural do tubo. A vida química mede o tempo para deterioração do laminado em presença de ambientes agressivos. A vida estrutural sob cargas estáticas mede o tempo para a água atacar as fibras de vidro. Esses conceitos são discutidos em detalhes no livro “Durability of Industrial Composites”.

Concluindo, podemos afirmar que os equipamentos de compósitos feitos com fibras de vidro sem boro têm vida estrutural superior aos feitos com fibras de vidro E tradicional. Mas, isso vale apenas para a vida estrutural sob cargas estáticas e na ausência de produtos químicos. A vida estrutural sob cargas cíclicas e a vida química, não são afetadas pela composição do vidro.

A única vantagem das fibras de vidro sem boro sobre as fibras de vidro E tradicional é em aplicações de infra-estrutura sob cargas estáticas. Fora isso, esses dois tipos de fibras têm desempenho essencialmente idênticos.

Apêndice 2

Corrosão generalizada

Existem dois processos de corrosão em compósitos.

- *O primeiro, descrito neste apêndice, trata da corrosão generalizada causada por água e produtos químicos em TODAS fibras e na resina de laminados submetidos a esforços de tração. Na corrosão generalizada, todo laminado (fibras e resina) são atacados. A corrosão generalizada determina a durabilidade química dos compósitos.*
- *O segundo, não discutido aqui, envolve a corrosão localizada, causada por produtos químicos em locais específicos de laminados submetidos a esforços de flexão.*

Esses dois tipos de corrosão estão bem descritos no livro “Durability of Industrial Composites”. Este apêndice trata apenas da corrosão generalizada causada por água. Como água não ataca resinas, vamos de fato descrever o processo de corrosão que acontece nas fibras.

O estudo da corrosão generalizada foi motivado pela constatação que as fibras de vidro são enfraquecidas com o passar do tempo. Esse fato preocupante é explicado pela corrosão do vidro pela água. A taxa de corrosão do vidro pela água é praticamente desprezível. Porém, esse pequeno ataque pode ser intensificado nas pontas de trincas submetidas a tensões de tração. Acredita-se que isso ocorra porque as ligações atômicas do vidro sejam enfraquecidas quando submetidas às enormes tensões presentes nas pontas de trincas tracionadas. Esse fenômeno, conhecido como strain-corrosion – ou stress-corrosion – é universal, sendo observado também em outros materiais.

O processo de strain-corrosion ocorre nas pontas de trincas presentes na superfície das fibras. Apenas os locais nas pontas das trincas são afetados de maneira apreciável. O resto da fibra permanece intacto. As fibras sofrem rupturas localizadas nos pontos trincados e suscetíveis, permanecendo intactas e perfeitamente ativas em todo o resto. O enfraquecimento de laminados pelo acúmulo de fibras rompidas pode ser captado por ensaios de ruptura sob tensão, como fez Mark Greenwood para varas imersas em água.

A figura 12 mostra as trincas que iniciam o processo de strain-corrosion generalizada. Essas trincas têm origem na formação das fibras. Vamos explicar isso.

- *A massa de vidro que escorre pelos bicos das fiéis é violentamente atenuada para formar fibras de pequenos diâmetros, que esfriam quase instantaneamente. Esse esfriamento súbito não é uniforme. A superfície externa das fibras esfria e solidifica antes da massa do núcleo. O curto intervalo de tempo entre a solidificação da massa superficial e a do núcleo, é fundamental para a discussão que segue.*
- *Nesse curto intervalo, a força de puxamento exercida nas fibras atua apenas na massa superficial solidificada, que é tracionada. A massa do núcleo, ainda líquida, é tracionada um pouco mais tarde, depois de solidificar.*
- *Quando toda a massa solidifica, a força de puxamento atua uniformemente em toda a seção da fibra.*
- *Depois do enrolamento, quando a força de puxamento é eliminada, a massa superficial das fibras, inicialmente tracionada, relaxa e tende a encolher. Esse encolhimento é impedido pelo núcleo sólido, deixando a massa superficial sob tração e o núcleo sob compressão. Portanto, as fibras de vidro são formadas com tensões residuais causadas*

pelo puxamento. A massa externa é tracionada longitudinalmente, enquanto o núcleo fica comprimido.

- *Ao esfriar, o núcleo encolhe radialmente, puxando a massa superficial, que é colocada em compressão circunferencial.*
- *Portanto, o processo de formação das fibras de vidro gera tensões residuais de tração axial e compressão circunferencial na massa externa. A massa interna – o núcleo das fibras – obviamente fica sob tensões residuais de compressão axial e de tração circunferencial.*
- *Em presença de umidade, essas tensões residuais tornam as fibras suscetíveis ao fenômeno de strain-corrosion.*

Em presença de água, as tensões residuais externas causam trincas de strain-corrosion em TODOS defeitos presentes na superfície externa das fibras. Essas trincas são causadas pela ação da água combinada com a tensão residual no local. A tensão circunferencial de compressão faz com que as trincas cresçam formando hélices ao redor das fibras. O passo dessas hélices é controlado pelo diâmetro das fibras e pela velocidade de puxamento no processo de fiberização. A foto abaixo mostra trincas superficiais espontâneas formadas em fibra imersa por 2 horas em solução 5% HCl @ 96C.



Figura 12

Mostra trincas superficiais formadas espontaneamente em fibra imersa em solução 5% de HCl durante 2 horas a 96C. O mesmo fenômeno ocorre com menor intensidade em presença de água na temperatura ambiente. As trincas são causadas por strain-corrosion resultante da ação simultânea de tensões residuais e do meio agressivo.

Se o diâmetro das fibras for pequeno, as tensões residuais também são. As trincas superficiais nesse caso podem ser pouco profundas, o que explica o aumento da resistência das fibras com a redução do diâmetro.

Outro ponto que merece atenção é que as trincas residuais param de crescer assim que a energia elástica acumulada na massa superficial for dissipada. Isso faz com que as trincas superficiais tenham pequena profundidade. Para romper laminados por strain-corrosion é necessário aplicar tensão de tração externa, como fez Mark Greenwood ao tracionar varas. O que deve ser lembrado aqui, é que o processo de formação das fibras gera nelas trincas superficiais. E que essas trincas servem de gatilho para o processo de strain-corrosion generalizado.

CAPÍTULO 2

As resinas.

1 – Introdução. Os polímeros comerciais podem ser classificados como termoplásticos ou termofixos. Os primeiros têm alto peso molecular e alto ponto de fusão. Eles são sólidos na temperatura ambiente e exigem altas temperaturas de processamento. Os segundos têm baixo peso molecular e baixo ponto de fusão, sendo diluídos em solventes reativos e processados como líquidos. O processamento das resinas termoplásticas produz apenas transformações físicas na massa polimérica – fusão seguida de solidificação – e pode ser repetido muitas vezes. As resinas termofixas, ao contrário, passam por transformações irreversíveis que as tornam permanentemente sólidas. Depois de processadas, as resinas termofixas se transformam em sólidos insolúveis e infusíveis.

As resinas termoplásticas mais conhecidas são o PVC, o nylon, o polietileno e o polipropileno, que geralmente são processadas por injeção, extrusão ou sopro. No grupo das resinas termofixas, as mais usadas são as viniléster, as epóxies e as poliéster insaturadas. O leitor deve entender as diferenças entre os processos de transformação dessas resinas. As termofixas são processadas no estado líquido, na temperatura ambiente e sem pressão. A cura (solidificação) delas acontece por ativação química. As termoplásticas são sólidas na temperatura ambiente e por isso devem ser fundidas e moldadas sob pressão.

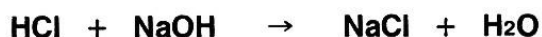
Este capítulo trata apenas das resinas viniléster e poliéster. A transformação dessas resinas de líquidos em sólidos é conhecida como cura, ou polimerização. A cura acontece na temperatura ambiente, pela ação de radicais livres liberados por peróxidos orgânicos. Depois de ativadas pelos peróxidos, as resinas permanecem líquidas durante alguns minutos (10, 15, 30 ou mais minutos) até o início da solidificação. O tempo transcorrido entre a adição dos ativadores da cura e o início da polimerização é conhecido como tempo de gel. A cura tem início imediatamente após o tempo de gel, sendo acompanhada de grande liberação de calor. A reação de cura é irreversível, isto é, uma vez solidificadas, as resinas termofixas não retornam ao estado líquido. As fibras de vidro são incorporadas na resina enquanto ela ainda permanece líquida, imediatamente após a adição dos ativadores da cura e antes dela completar o tempo de gel. O material resultante dessa combinação de fibra + resina é conhecido como compósito.

2 - Fórmula estrutural das resinas poliéster. As resinas poliéster e viniléster são fornecidas ao transformador dissolvidas em estireno, que também é insaturado. Insaturação, para quem não sabe, é o nome dado pelos químicos às duplas ligações covalentes que ligam átomos de carbono adjacentes. Aqueles que não sabiam disso, e continuam sem saber, não devem se desesperar, porque esse detalhe será explicado melhor mais adiante. Continuando com a narrativa, as insaturações presentes entre átomos de carbono são rompidas pelos radicais livres e se interligam. O endurecimento (cura) da resina resulta da interligação das insaturações. O solvente das resinas – estireno – também é insaturado e participa do processo. As moléculas do estireno se interligam

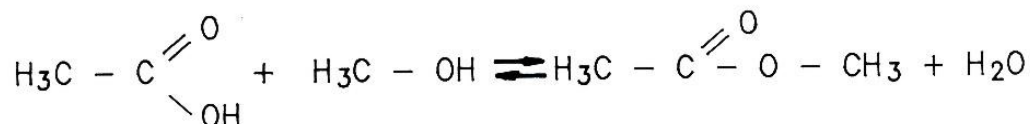
com as da resina e formam com elas um reticulado tridimensional sólido. Essa reação acontece na temperatura ambiente, pela ação dos radicais livres provenientes da decomposição do catalisador. A reação de cura não libera material volátil e dispensa o uso de pressão.

Esta seção mostra as fórmulas estruturais das resinas, na expectativa de que o conhecimento delas facilite o entendimento da tecnologia dos compósitos. O leitor deve perder alguns minutos para adquirir este conhecimento.

Em química orgânica as reações entre grupos funcionais álcool e ácido geram grupos éster e liberam água.



Na química inorgânica os ácidos reagem com as bases para produzir sal e água.



Na química orgânica os ácidos reagem com bases (alcoóis) para produzir ésteres e água. Os ésteres são os sais da química orgânica. A esterificação acontece sempre que ácidos orgânicos reagem com alcoóis. Na síntese dos poliésteres a água é eliminada e a reação é deslocada para a direita.

A reação de esterificação é reversível, isto é, a água pode reagir com o grupo éster para regenerar o álcool e o ácido. A reação inversa, conhecida como hidrólise, é muito lenta e pode ser ignorada nas temperaturas de uso dos compósitos. A hidrólise das resinas poliéster ou viniléster é relevante apenas acima das temperaturas de trabalho dos compósitos. Esse fato é muitas vezes ignorado pelos fabricantes de resinas, que apregoam em seus catálogos e boletins a “alta resistência a hidrólise” de seus produtos. Como a hidrólise não ocorre na prática, eu presumo que os fabricantes querem dizer que seus produtos têm “alta temperatura de termo-distorção” e não trincam em contato com água quente. Isso nada tem a ver com “alta resistência à hidrólise”. Essa confusão de conceitos é muito comum na literatura dos fabricantes de resinas e de gelcoats.

Note que os grupos éster resultam da condensação de grupos álcool com grupos ácido. É evidente que se a reação for feita com um bi-álcool (glicol) e um bi-ácido, o produto resultante, após eliminação da água, terá vários grupos éster unindo as moléculas do bi-álcool e do bi-ácido, como mostra a figura 1.

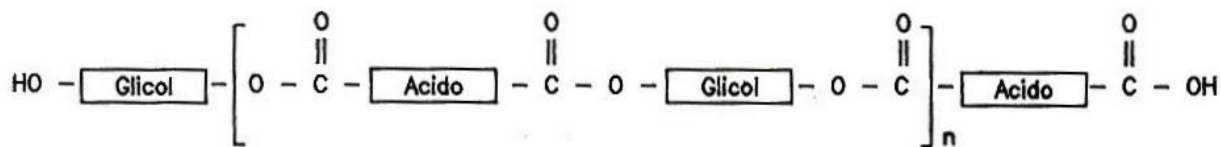


Figura 1

Os poliésteres resultam da reação de glicóis (bi-álcoois) com bi-ácidos. As moléculas com vários grupos éster são conhecidas como poliéster.

A macromolécula formada pelas unidades de bi-ácido e de bi-álcool, unidas por grupos éster, é conhecida como poliéster. Dependendo dos bi-ácidos usados na reação, os poliésteres são classificados em dois grandes grupos:

Poliésteres insaturados – contém pelo menos um tipo de bi-ácido insaturado.

Poliésteres saturados – contém apenas bi-ácidos saturados.

A cura dos poliésteres insaturados acontece quando as insaturações de suas moléculas se interligam. Como dissemos, essa interligação é irreversível e não pode ser revertida ao estado original. Os poliésteres insaturados são, portanto, termofixos. O mesmo não acontece com os poliésteres saturados, que podem ser fundidos e reprocessados e são, por isso, termoplásticos. A partir daqui faremos referência aos poliésteres insaturados apenas como poliésteres, ficando implícito o qualificativo insaturado.

As resinas poliéster – e as viniléster também – são diluídas em estireno. O estireno também é insaturado e participa na reação de cura, formando pontes de interligação entre as insaturações do poliéster. Essa interligação libera energia e a cura é acompanhada de aumento de temperatura. Nos poliésteres de alta reatividade, feitos com grande proporção de bi-ácidos insaturados, a densidade de duplas ligações é grande e a cura libera muito calor. As resinas de alta reatividade são boas para aplicações em ambientes agressivos, porque têm altas temperaturas de transição vítrea (Tg) e baixa permeabilidade. Porém, elas têm baixo alongamento de ruptura, o que exige cuidado no manuseio das estruturas feitas com elas.

A reatividade das resinas e a densidade das insaturações podem ser controladas modificando a proporção entre os bi-ácidos insaturados e os bi-ácidos saturados. A proporção de bi-ácidos saturados em relação aos insaturados controla a flexibilidade e a reatividade da resina, bem como a quantidade de calor liberada na cura. A figura 2 mostra a posição das moléculas do glicol e dos bi-ácidos (saturados e insaturados) nas moléculas. O leitor deve ter em mente que essas moléculas são grandes e que os poliésteres são sólidos na temperatura ambiente. Mas eles ficam líquidos quando dissolvidos em estireno.

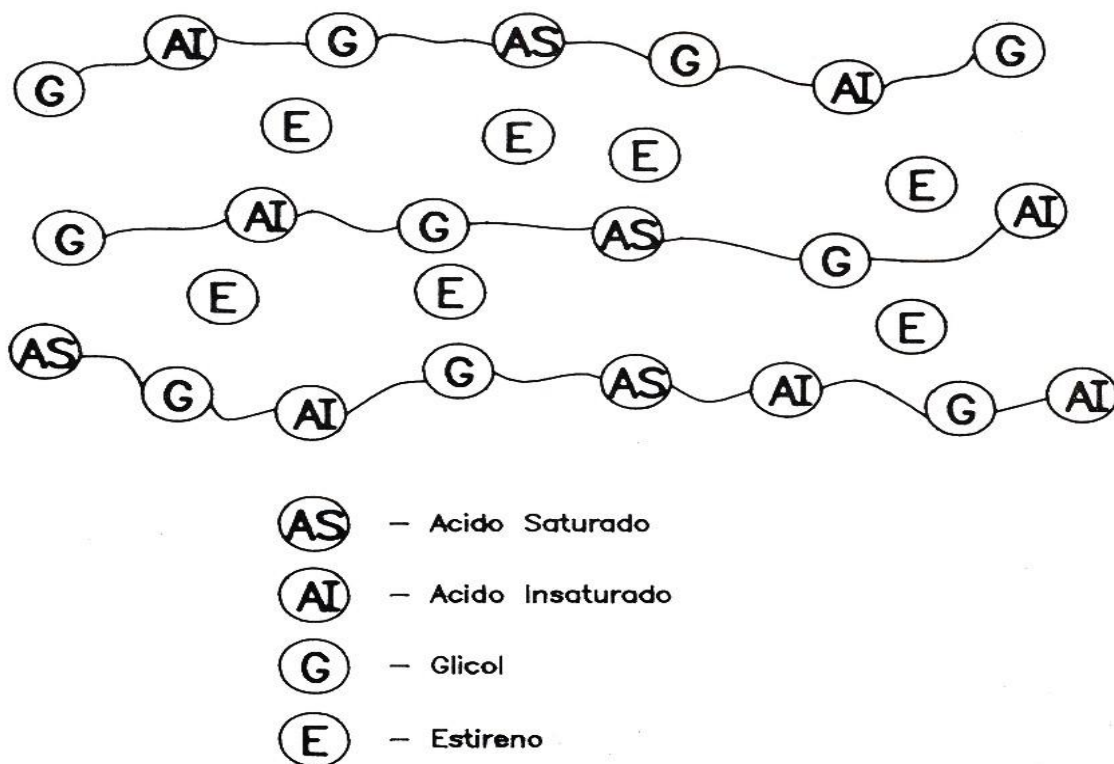


Figura 2

As moléculas dos poliésteres combinam ácidos saturados e insaturados. A densidade das insaturações determina a reatividade da resina. A figura mostra as moléculas de poliéster e de estireno antes da cura.

A energia necessária para abrir as insaturações e iniciar a cura pode ser suprida por elevação da temperatura, por radiação UV, ou por radicais livres liberados pela combinação de catalisadores com aceleradores. Os radicais livres abrem as duplas ligações e iniciam a reação em cadeia em que cada insaturação aberta gera outro radical livre, que abre outra dupla ligação e assim sucessivamente. A reação em cadeia faz a interligação das moléculas. O avanço da cura imobiliza as moléculas e dificulta esse processo. Eventualmente o grau de interligação fica muito alto e as moléculas ficam praticamente imobilizadas. Quando isso ocorre, a resina “vitrifica” e a cura deixa de avançar. Esse evento define a temperatura de transição vítrea para a resina curada na temperatura ambiente. Essa temperatura é representada por T_ga, onde o subscrito “a” indica que a temperatura de transição vítrea foi obtida fazendo a cura na temperatura ambiente.

Para prosseguir com a interligação, a resina deve ser “desvitrificada” por aquecimento acima do Tga. Esse aquecimento é conhecido como pós-cura. A pós-cura eleva o patamar de interligação para outra temperatura de transição vítrea, conhecida como Tgp, onde o subscrito “p” indica pós-cura. Esse processo pode ser repetido até uma temperatura acima da qual a interligação não avança mais. Quando isso acontece dizemos que a resina atingiu a cura ou interligação plena. Na interligação plena, a resina alcança sua máxima temperatura de transição vítrea. A máxima temperatura de transição vítrea é reportada pelos fabricantes simplesmente como o “Tg da resina”.

A pós-cura é recomendada para os compósitos usados em ambientes muito agressivos. Nas aplicações práticas, quando a cura é feita apenas na temperatura ambiente, o Tga pode ser muito baixo e a durabilidade dos compósitos em ambientes agressivos pode ser muito curta. A interligação plena das resinas só é obtida fazendo pós-cura. A pós-cura é essencial para aumentar a vida funcional dos compósitos em contato com ambientes muito agressivos. Esses tópicos serão analisados com mais detalhes no livro que trata da cura e pós-cura de resinas poliéster e vinil éster.

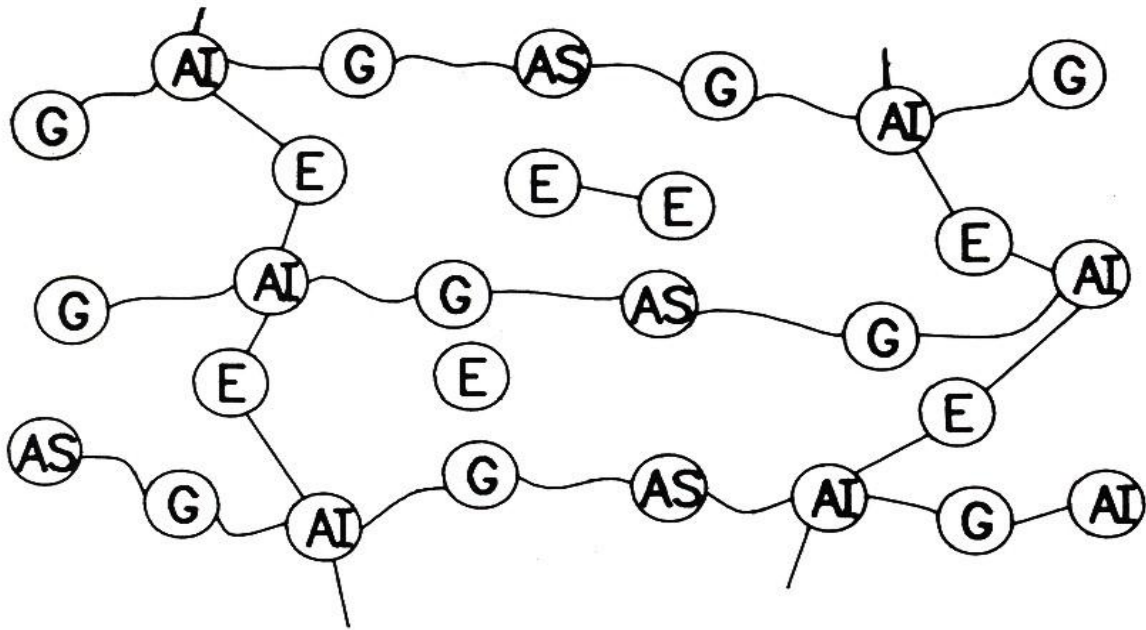


Figura 3

A cura das resinas na temperatura ambiente deixa algumas insaturações e algumas moléculas de estireno sem reagir. A cura plena é atingida com pós-cura.

A figura 3 mostra algumas moléculas de estireno livres, sem participar do retículo depois da cura. Essas moléculas atuam como plastificantes da resina e eventualmente escapam para fora do laminado, contaminando os produtos em contato com o equipamento. A pós-cura força a interligação dessas moléculas e permite o uso dos compósitos em aplicações

que não admitem contaminação, como por exemplo para armazenar produtos alimentícios.

O conceito de difusão é muito importante para entender a resistência das resinas ao ataque dos ambientes agressivos. Observando a figura 3, notamos que as insaturações que ficam sem interligar deixam a malha molecular aberta e facilitam a penetração do ambiente. Essa penetração expõe uma maior massa de resina ao ataque agressivo e explica a redução da vida funcional dos equipamentos sem pós-cura.

3 - As matérias-primas. Esta seção trata das matérias-primas usadas para fazer as resinas. Essa digressão é necessária para entender o sistema de classificação dos poliésteres e vinilésteres.

Glicóis – A flexibilidade, a cristalinidade, a absorção de água, a temperatura de transição vítrea e a resistência química da resina, são particularmente afetadas pelo glicol. Os glicóis usados para fazer poliésteres para ambientes agressivos são mostrados na figura 4.

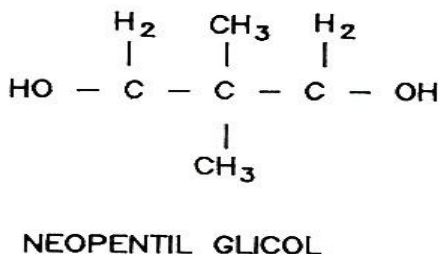
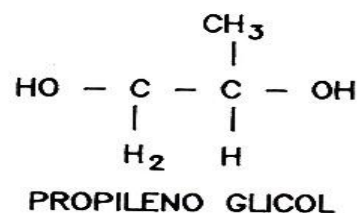
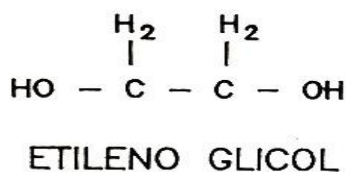


Figura 4
Glicóis para fazer poliésteres usados em ambientes agressivos.

O propileno glicol (PG) tem bom equilíbrio entre custo e desempenho e por isso é o mais usado. A molécula do propileno glicol é assimétrica e ramificada. As resinas feitas com glicóis ramificados têm boa resistência a impacto e a altas temperaturas. Além disso, a presença do grupo metila ($-\text{CH}_3$) na molécula do propileno glicol protege os grupos éster contra o ataque de espécies agressivas.

O neopentil glicol (NPG) tem dois grupos metila ($-\text{CH}_3$) ao lado dos grupos hidroxila ($-\text{OH}$). Esses grupos metila protegem as ligações éster e produzem resinas com baixa absorção de água, boa resistência às intempéries e excelente retenção de brilho. As

resinas feitas com neopentil glicol são usadas para fazer gelcoats de piscinas e de barcos, que requerem alta retenção de brilho, mas são pouco usadas em aplicações industriais.

Além do propileno glicol e do NPG, os poliésteres para ambientes agressivos podem ser feitos também com bisfenol A propoxilado. As resinas feitas com esse glicol são conhecidas como bisfenólicas e têm excelente resistência a ambientes alcalinos e/ou oxidantes. A propoxilação do bisfenol A é feita com óxido de propileno conforme mostrado na figura 5. O diol diéter assim obtido é alimentado ao reator juntamente com o ácido insaturado, geralmente ácido fumárico, para fazer a esterificação. As resinas bisfenólicas não têm ácidos saturados (orto ou isoftálico) em sua molécula, o que lhes confere alta reatividade, alta temperatura de transição vítrea, baixa permeabilidade e pequeno alongamento na ruptura. As resinas poliéster bisfenólicas feitas com ácido fumárico são usadas em ambientes oxidantes e altas temperaturas.

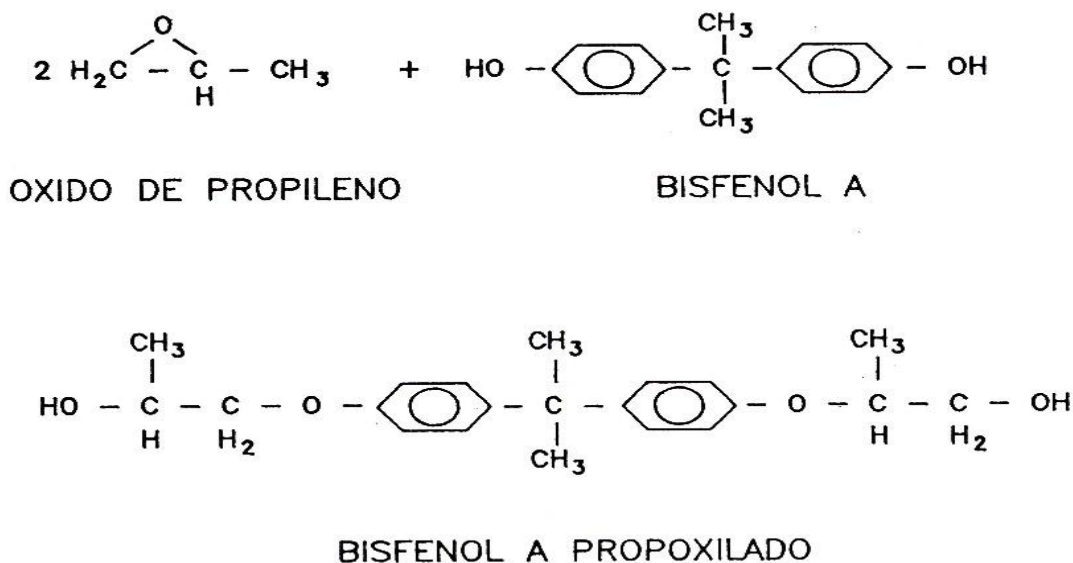
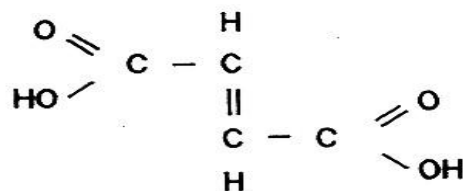


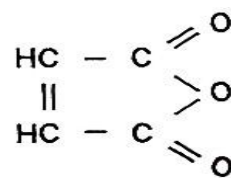
Figura 5

O bisfenol A propoxilado reage com ácido fumárico para fazer as resinas bisfenólicas usadas em ambientes oxidantes e em altas temperaturas.

Ácidos insaturados – Os mais usados são o maleico e seu isômero, o fumárico. A figura 6 mostra as fórmulas estruturais desses ácidos, ilustrando a presença das duplas ligações, ou insaturações, (C = C) nas moléculas. O ácido maleico é alimentado no reator na forma anidra (anidrido maleico) que tem baixo ponto de fusão e não libera água de condensação.



ÁCIDO FUMÁRICO



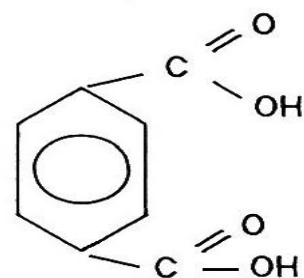
ANHÍDRIDO MALEICO

Figura 6

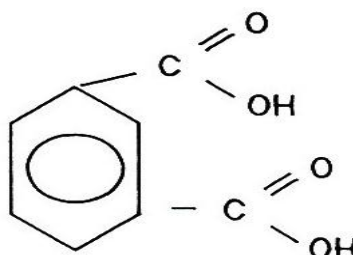
Ácidos insaturados usados para fazer poliésteres. O ácido fumárico é usado nas resinas bisfenólicas de alto desempenho

A esterificação feita em presença de propileno glicol faz com que grande parte do anidrido maleico se transforme em seu isômero fumárico, de modo que não existe grande diferença entre os poliésteres sintetizados com ácido fumárico ou maleico. Entretanto isso ocorre apenas nas resinas feitas com propileno glicol. Com as resinas bisfenólicas, que usam bisfenol A propoxilado em lugar do propileno glicol, isso não acontece. As resinas bisfenólicas feitas com ácido fumárico têm maior reatividade, maior resistência a altas temperaturas e menor permeabilidade que as feitas com anidrido maleico. As resinas bisfenólicas de alto desempenho devem ser feitas com ácido fumárico. Essas vantagens são observadas apenas nas resinas bisfenólicas, porque o bisfenol A propoxilado não converte o ácido maleico em fumárico, como acontece com o propileno glicol.

Ácidos saturados – Os bi-ácidos saturados mais usados na síntese dos poliésteres são o isoftálico e seu isômero, o tereftálico, ambos mostrados na figura 7



ÁCIDO TEREFTÁLICO



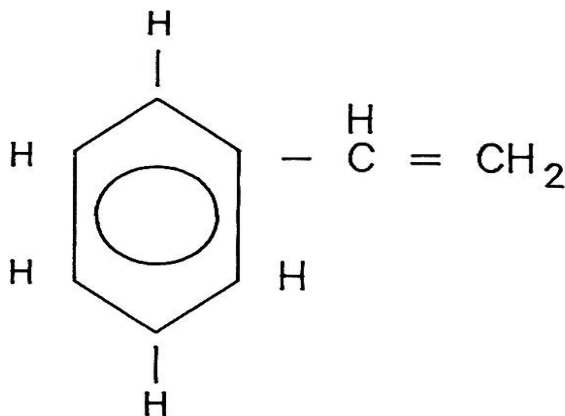
ÁCIDO ISOFTÁLICO

Figura 7

O desenho da esquerda mostra a fórmula estrutural do ácido tereftálico. Observe a semelhança entre ele e o ácido isoftálico, mostrado no desenho da direita. Esses ácidos são usados para fazer as muito conhecidas resinas tereftálicas e isoftálicas, usadas em ambientes ácidos e alguns solventes.

As resinas modificadas com ácidos insaturados são mais flexíveis que as feitas unicamente com ácido maleico e glicol. É evidente que o aumento da proporção de ácido tereftálico ou isoftálico em relação ao maleico, aumenta o espaço entre as insaturações e torna as resinas mais flexíveis. Deve ser registrado que não apenas as interligações

contribuem para enrijecer as resinas. A rigidez das resinas pode ser aumentada também pela atração polar entre os grupos éster e pelos anéis benzênicos. Aliás, essa é uma das explicações para o alto Tg e a baixa permeabilidade das resinas bisfenólicas.



Molécula do estireno. A insaturação [C=C] do estireno interliga com as insaturações das resinas poliéster e viniléster. A cura acontece por interligação da resina via moléculas de estireno.

4 - Síntese de resinas poliéster. Os poliésteres são sintetizados partindo de glicóis, de bi-ácidos saturados e de bi-ácidos insaturados. Várias modificações podem ser feitas na molécula do poliéster para melhorar suas propriedades. O fabricante pode usar diferentes tipos de glicol ou diferentes proporções de ácido saturado e insaturado ou aditivos especiais.

A síntese é feita em reatores aquecidos e em atmosfera neutra. Contaminações, como traços de oxigênio ou de ferro, devem ser excluídas para não prejudicar a cor da resina. A figura 8 mostra um diagrama típico do processo usado para fazer resinas poliéster.

Suponhamos a produção de um poliéster isoftálico de média reatividade. Essa resina é obtida a partir das matérias-primas seguintes:

<i>Propileno glicol</i>	<i>3,1 moles</i>
<i>Ácido isoftálico</i>	<i>2,0 moles</i>
<i>Anidrido maleico</i>	<i>1,0 mole</i>
<i>Hidroquinona</i>	<i>0,02% sobre o total</i>
<i>Estireno</i>	<i>35% sobre o total</i>

Notar que essa fórmula contém um pequeno excesso de propileno glicol em relação aos ácidos. Isso é necessário para compensar as perdas de glicol na esterificação e também para aumentar a velocidade de esterificação.

As resinas isoftálicas são sintetizadas em dois estágios. No primeiro estágio o ácido isoftálico e o glicol são alimentados no reator. Em seguida, o reator é aquecido e a

esterificação tem início. A água resultante da reação é eliminada, usando 10% de xilol ou toluol para facilitar essa remoção. A temperatura do reator fica entre 170⁰C e 190⁰C. A viscosidade da mistura aumenta com o avanço da reação. No segundo estágio a esterificação é completada com a adição do anidrido maleico. São duas as razões para alimentar o ácido insaturado no segundo estágio. A primeira é que esse ácido é muito reativo e pode interligar se permanecer muito tempo no reator. A outra é que os polímeros com insaturações nas extremidades das moléculas são mais flexíveis que aqueles com insaturações distribuídas aleatoriamente. Ao completar a reação o reator deixa de ser aquecido e a hidroquinona é adicionada. A temperatura começa a decrescer e ao atingir 90⁰C o estireno é adicionado.

A hidroquinona inibe a polimerização e impede a gelificação da massa quando o estireno é adicionado. A temperatura da massa no momento da adição do estireno é um parâmetro muito importante, que deve ser cuidadosamente monitorado pelo fabricante. Se o estireno for adicionado com a temperatura muito alta, pode ocorrer gelificação da resina. Por outro lado, se a temperatura for muito baixa, a alta viscosidade da massa pode dificultar a mistura do estireno. Após a adição do estireno, a resina é filtrada, embalada e estocada. Esse processo dura aproximadamente 15 horas.

A relação molar entre os ácidos maleico (insaturado) e isoftálico (saturado) varia de resina para resina. Quanto maior a proporção de maleico, mais reativa é a resina, mais elevada é a temperatura de termo distorção e menor é o alongamento de ruptura. As resinas muito reativas, que têm alta proporção de ácido insaturado, não podem ficar muito tempo no reator. Esse cuidado é necessário para evitar que o ácido insaturado interligue durante a reação. Essas interligações diretas, de poliéster com poliéster, são indesejáveis, porque reduzem a solubilidade da resina em estireno. O tempo de esterificação das resinas de alta reatividade deve ser menor que o das de baixa reatividade.

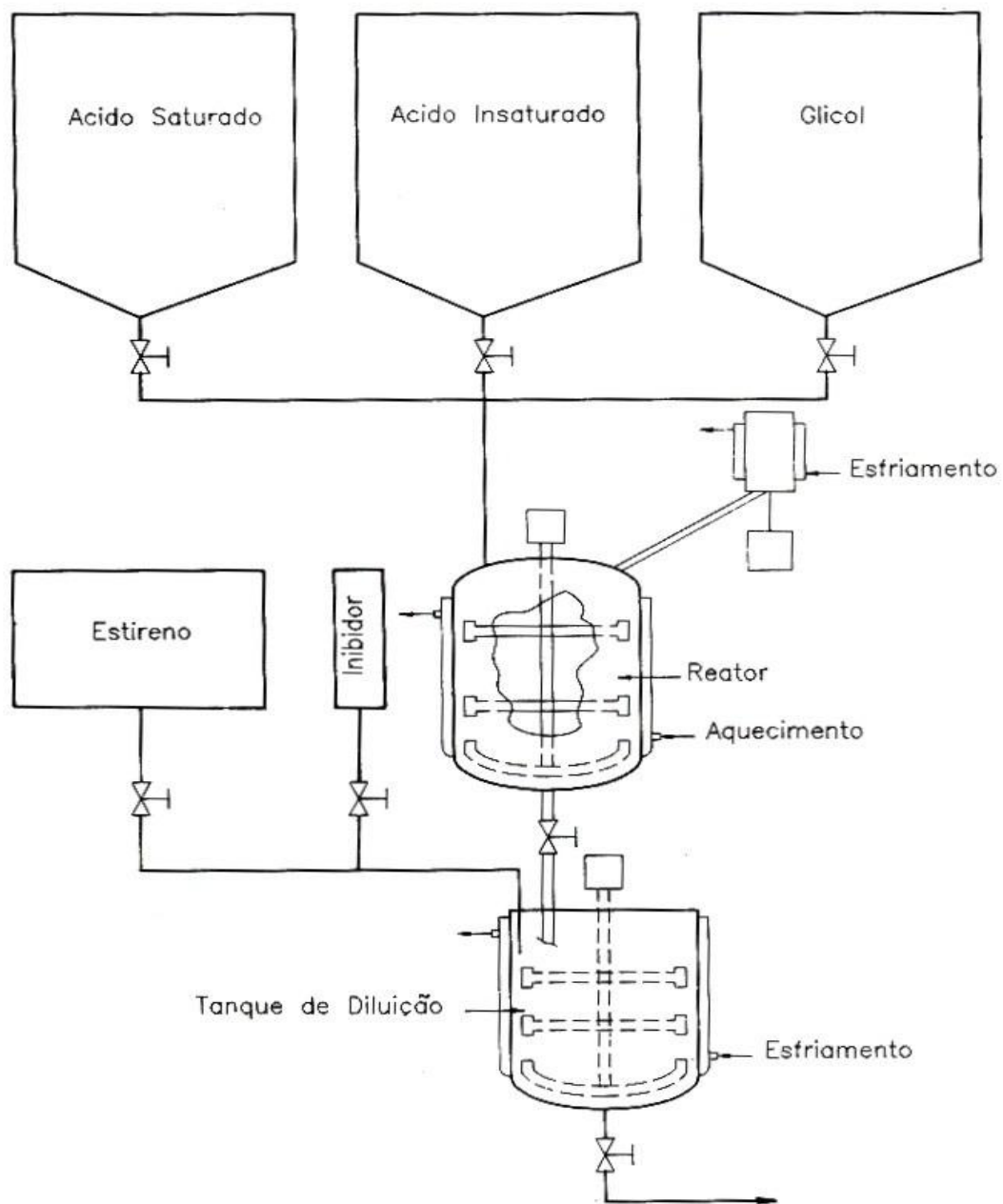


Figura 8

Processo para sintetizar resinas poliéster. A produção é feita em lotes. O ciclo de produção dura em média 24 horas.

Aliás, já que tocamos no assunto, vamos lembrar que é difícil obter resinas com mais de 20 grupos éster sem que ocorram interligações colaterais. Isso significa que a partir de determinado ponto (indicado pelo número ácido) a esterificação deve ser interrompida. O

índice de acidez, ou número ácido, mede a quantidade de grupos terminais carboxila nas moléculas e é expresso em miligramas de KOH necessários para neutralizar um grama de resina. O número ácido é um importante indicador do comprimento médio das moléculas.

Os inibidores neutralizam os radicais livres e impedem a gelificação prematura da resina. Eles são adicionados à resina no reator, ao ser atingido o número ácido que informa o fim da esterificação. O estireno é adicionado em seguida. Em mistura com monômeros reativos, os poliésteres insaturados curam espontaneamente, mesmo se armazenados na temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Nessas condições a cura é muito lenta, mas tem velocidade suficiente para alterar em curto prazo as propriedades da resina. Os inibidores retardam esse processo. Além disso, eles controlam o tempo de gel e o pico exotérmico no momento da cura.

5 - Resinas viniléster. As resinas viniléster são obtidas reagindo bases de epóxi com ácidos vinílicos insaturados e que interligam com estireno. As resinas viniléster têm esse nome por terem grupos vinílicos ($-C=CH_2$) adjacentes a grupos éster ($COOH$) nas extremidades das moléculas. Essas resinas não pertencem à família dos poliésteres, embora sejam transformadas da mesma maneira que eles. As resinas poliéster são sintetizadas a partir de bi-ácidos e de glicóis, ao passo que as viniléster são obtidas reagindo resinas epóxi com ácidos vinílicos.

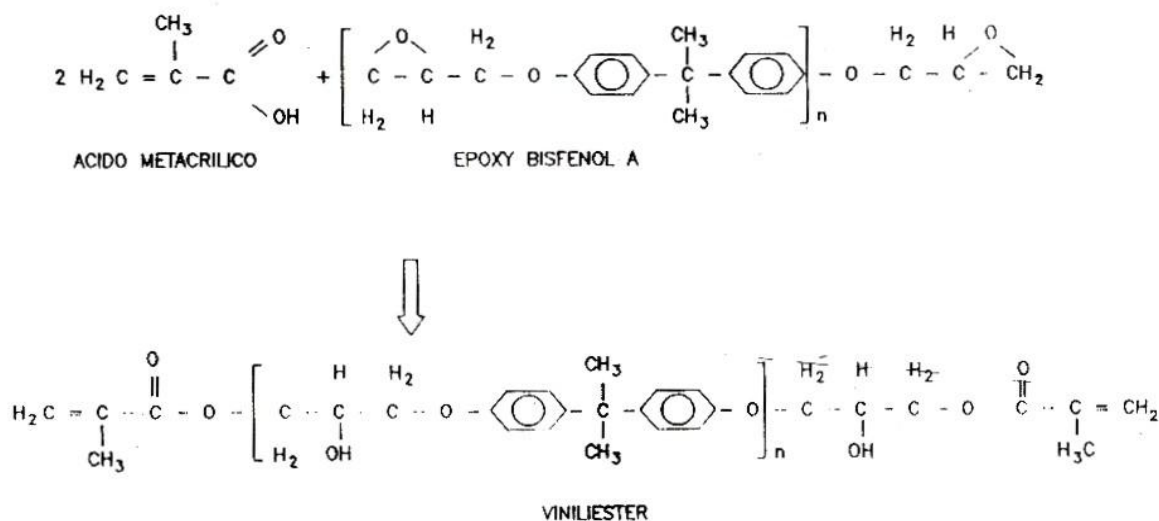


Figura 9

As resinas viniléster têm os grupos éster e vinílico localizados nas extremidades das moléculas. Essas resinas são muito usadas em aplicações industriais, porque combinam alto HDT com grande tenacidade.

As resinas viniléster podem ser feitas a partir de epóxi derivados do bisfenol A ou do bisfenol F. Os ácidos insaturados (vinílicos) usados para modificar a base epóxi e dar reatividade à resina são principalmente o acrílico e o metacrílico. As resinas feitas com ácido metacrílico são preferidas, porque o grupo metila presente nele protege o grupo éster contra a ação da água e de solventes polares. As moléculas das resinas viniléster têm

apenas dois pontos reativos, um em cada extremidade. A interligação dessas insaturações é feita como a dos poliésteres, através de pontes de estireno.

As insaturações presentes apenas nas extremidades das moléculas traz benefícios consideráveis às resinas viniléster. Um deles é o alto alongamento à ruptura, resultante da grande distância entre as insaturações. Outro é a facilidade de acesso dos radicais livres a essas insaturações, o que favorece a cura. A figura 2.9 mostra a reação entre a base epóxi e o ácido metacrílico. Observe a posição dos grupos éster-vinílicos nas extremidades da molécula.

A presença de grupos hidroxila ao longo da molécula dos vinilésteres traz um benefício e um malefício em relação aos poliésteres. O benefício é o incremento da atração molecular por pontes de hidrogênio, o que aumenta a temperatura de transição vítrea dessas resinas em ambientes secos. O malefício é a alta absorção de água, que reduz essa temperatura de transição vítrea em ambientes aquosos. De qualquer maneira, quando tudo isso é levado em conta, as resinas viniléster ocupam posição de destaque na tecnologia dos compósitos, porque combinam altas temperaturas de distorção térmica com grandes alongamentos na ruptura. Essa combinação não pode ser obtida com resinas poliéster.

As resinas viniléster de uso geral, como a Derakane 411, são feitas reagindo ácido metacrílico com epóxi de bisfenol A. Essas resinas são muito populares nas aplicações industriais em temperaturas até 85°C. As resinas viniléster novolac, como a Derakane 470, são sintetizadas com ácido metacrílico e epóxi derivado do bisfenol F. Elas são mais reativas e por isso têm menor permeabilidade e melhor resistência a solventes e a altas temperaturas que as feitas com epóxi de bisfenol A. As resinas viniléster novolac são muito boas para solventes e ambientes de alto poder de penetração, principalmente em altas temperaturas. Seu alto custo, porém, limita seu uso apenas nas aplicações onde ela é essencial.

A tabela 1 mostra os ingredientes usados para fazer resinas usadas em ambientes agressivos.

<i>Ingredientes</i>	<i>Tipo de resina</i>			
	<i>Poliéster tereftálica</i>	<i>Poliéster isoftálica</i>	<i>Poliéster bisfenólica</i>	<i>viniléster</i>
<i>Ácido saturado</i>	<i>Tereftálico</i>	<i>Isoftálico</i>	-----	-----
<i>Ácido insaturado</i>	<i>Maleico</i>	<i>Maleico</i>	<i>Fumárico</i>	<i>Metacrílico</i>
<i>Glicol</i>	<i>Propileno glicol</i>	<i>Propileno glicol</i>	<i>Bisfenol A</i>	-----
<i>Monômero</i>	<i>Estireno</i>	<i>Estireno</i>	<i>Estireno</i>	<i>Estireno</i>
<i>Outros</i>	-----	-----	-----	<i>Epóxi</i>

Tabela 1

As resinas são classificadas conforme os ingredientes usados em sua síntese. Todas são diluídas em estireno e curam na temperatura ambiente quando ativadas com MEKP + Cobalto ou com BPO +DMA.

Capítulo 3

Gelcoats

1 . Introdução. Na grande maioria das aplicações as peças de compósitos são “moldadas na cor”, isto é, elas saem do molde com as superfícies lisas e coloridas e sem precisar de pintura posterior. Esse acabamento externo, liso e colorido, é dado pelos gelcoats, A importância cosmética dos gelcoats é tão grande que, mesmo nas poucas vezes em que as peças de compósito são pintadas, a pintura é aplicada sobre eles.

As principais diferenças entre as pinturas convencionais e os gelcoats são:

- *Os gelcoats têm espessura entre 0,30 mm e 0,50 mm, contra 0,06 mm a 0,10 mm para as pinturas. As camadas de gelcoat são no mínimo 3 vezes mais espessas que os filmes de tinta.*
- *Para igual cobertura e mesmo efeito tintoreal, o teor de pigmentos das tintas deve ser maior que o dos gelcoats. Isso é consequência da diferença de espessura citada antes.*
- *Os gelcoats são aplicados nos moldes. As tintas são aplicadas nas peças.*
- *Os gelcoats podem ser lixados sem risco de expor o substrato. As tintas têm pequena espessura e não podem ser lixadas. As tintas podem ser polidas, mas não lixadas.*
- *Os gelcoats são feitos com resina poliéster insaturada. As tintas são feitas com outros polímeros.*
- *As tintas geralmente secam por evaporação de solventes. Os gelcoats secam por reação química entre o solvente (estireno) e a resina poliéster.*

Portanto, podemos definir os gelcoats como camadas de resina sem reforço de fibras de vidro, geralmente pigmentadas, e que formam as superfícies de acabamento das peças. Eles são classificados conforme suas funções em:

- *Os gelcoats de acabamento são aplicados sobre moldes para formar as superfícies lisas e coloridas das peças. Eles usam pigmentos de alta qualidade para dar excelente acabamento às peças.*
- *Os gelcoat primers também são aplicados sobre moldes para prover uma base ou fundo para receber pintura posterior. Eles são caracterizados pelo alto teor de carga, ausência de pigmento e facilidade de lixamento.*
- *Os gelcoats de cobertura, ao contrário dos dois anteriores, são aplicados sobre peças e não sobre moldes. Os gelcoats de cobertura são conhecidos também como topcoats e são usados para proteger e dar acabamento à superfície áspera das peças. Os topcoats contem altos teores de parafina, porque curam expostos ao ar.*

Os gelcoats de acabamento substituem e dispensam as pinturas e devem ser aplicados sobre moldes de superfícies polidas, lisas e brilhantes. Os que servem apenas de fundo para pintura e não têm função estética, podem ser aplicados sobre moldes foscos. Afinal, eles vão ser lixados antes de receber a pintura de acabamento. Ambos são aplicados no

molde e não na peça. Ambos curam em contato com a superfície do molde e por isso dão acabamento liso e sem inibição da cura.

Os topcoats são aplicados na peça. Eles curam sem contato com moldes e expostos ao ar. É por isso que eles devem ser parafinados para minimizar inibição da cura. Além disso, a superfície deles fica enrugada, com aparência de casca de laranja. A superfície pode ser alisada às custas de intenso lixamento e polimento.

2 . Aplicação. A aplicação dos gelcoats de fundo (primers) e dos topcoats não requer muita atenção, porque eles não precisam ter bom acabamento. A preocupação com aplicação é exclusiva dos gelcoats de acabamento que, para ter aparência uniforme, devem ser aplicados com pistola. Excepcionalmente, se o local da laminação for confinado ou de difícil acesso para pistolas, ou se a peça não exigir acabamento esmerado, a aplicação pode ser feita com rolo ou com pincel. Muitos problemas podem ser evitados se o laminador tomar alguns cuidados na aplicação do gelcoat de acabamento. Por exemplo:

A aplicação manual feita com rolo deve ser feita em duas demãos, esperando o tempo de toque da primeira antes de aplicar a segunda. A aplicação com pistola pode ser feita em uma demão, úmido sobre úmido, de preferência com várias passadas rápidas, para evitar oclusão de ar. A espessura final, após a cura e a inevitável evaporação de parte do estireno, deve ficar entre 0,3 mm e 0,5 mm. As camadas mais espessas que 0,5 mm são quebradiças e podem trincar. As mais finas que 0,3 mm são suscetíveis a enrugamento e retratamento (print through) das fibras de reforço.

Se a primeira camada do laminado estrutural, aquela aplicada diretamente sobre os gelcoat de acabamento, tiver tempo de gel muito longo, ou se ela for aplicada antes do gelcoat atingir o tempo de toque, o estireno contido nela pode atacar e enrugar o gelcoat. O laminado estrutural deve ser aplicado depois do tempo de gel, para evitar que o estireno ataque a resina do gelcoat. E, pela mesma razão, a resina da primeira lâmina estrutural não deve ter tempo de gel muito longo.

Para evitar ondas e estrias, a gelcoateadeira não deve ficar muito próxima do molde. A aplicação deve ser feita com a menor distância possível, para evitar overspray (material que cai fora do molde) e poluição ambiental causada por atomização excessiva.

Os laminados que ficam em contato permanente com água, como cascos de barcos e piscinas, podem desenvolver bolhas de água na interface entre o gelcoat e a primeira lâmina estrutural. Essas bolhas são formadas pelo acúmulo de água em pequenas falhas de laminação presentes nessa interface. Se essas falhas tiverem substâncias solúveis em água, como excesso de glicol proveniente do catalisador ou da resina, a água pode difundir pelo gelcoat e gerar altas pressões osmóticas que formam as bolhas. Esse fenômeno é de ocorrência lenta e só é percebido após imersão prolongada. As bolhas de origem osmótica podem ser minimizadas atacando suas causas principais, que são os glicóis livres e as falhas de laminação. Isso pode ser feito com laminação esmerada, usando resinas e catalisadores isentos de substâncias hidrossolúveis.

3 – Fabricação de gelcoats. Os gelcoats são feitos com resinas poliéster, solventes reativos, agentes tixotrópicos, catalisadores, aceleradores e outros ingredientes. Vamos falar sobre essas matérias-primas e suas funções.

3.1 Resinas. As mais usadas são as ortoftálicas e as isoftálicas de reatividade média. As resinas bisfenólicas ou vinil éster são usadas apenas em gelcoats para fazer moldes. As resinas ortoftálicas feitas com propileno glicol são usadas para fazer gelcoats usados em ambientes não aquosos. As isoftálicas, também feitas com propileno glicol, têm melhor desempenho que as ortoftálicas quando expostas às intempéries, ou em altas temperaturas, ou em contato permanente com água. Os gelcoats isoftálicos são preferencialmente usados para fazer barcos e piscinas.

As resinas mais reativas são melhores que as de menor reatividade para manter o brilho de gelcoats em contato com água e expostos ao sol. O problema é que o incremento de reatividade da resina aumenta também a suscetibilidade a trincas. Na prática, os gelcoats de uso geral são feitos com resina de reatividade média, ou com blendas de resinas de alta reatividade e resina flexível. Fazendo isso, as peças perdem um pouco de brilho e de resistência às intempéries, mas ficam menos suscetíveis a trincas.

Os gelcoats para moldes devem ter boa estabilidade térmica e alta resistência a solventes. Geralmente eles são feitos com resinas vinil éster Novolac ou isoftálicas de alta reatividade. Essas resinas resistem bem ao ataque do estireno e deformam pouco em altas temperaturas. Outra opção são as resinas poliéster bisfenólicas.

3.2 Catalisador e acelerador. O sistema formado pela dupla MEKP - Cobalto é muito bom para curar camadas de pequena espessura, como as de gelcoats. O sistema BPO-DMA não é usado para curar gelcoats, porque o DMA afeta a cor original e não têm boa resistência às intempéries. Além disso, esse sistema sofre forte inibição do ar quando cura camadas finas, como as de gelcoats.

Os gelcoats são responsáveis pela aparência das peças no curto e no longo prazo. Esse desempenho é afetado pela resina, pelos pigmentos e pelo catalisador. Os catalisadores com excesso de água aumentam a viscosidade do gelcoat e podem formar porosidades formadas por microbolhas de ar ocluído. Os catalisadores com excesso de glicol ou de outras substâncias solúveis em água, podem formar bolhas osmóticas. E aqueles com excesso de água oxigenada podem gerar porosidade. Em vista disso, os gelcoats devem ser curados unicamente com catalisadores de primeira linha.

Os catalisadores usados para curar gelcoats devem ter pouca água residual, pouca água oxigenada e nenhum glicol.

Os gelcoats isoftálicos têm baixa acidez e são particularmente suscetíveis à formação de gases quando curados com catalisadores ricos em água oxigenada. É por isso que eles desenvolvem muita porosidade quando curados com os catalisadores de uso geral, que não causam esse problema quando usados para curar gelcoats de alta acidez, como os

ortofálticos. Essa é uma causa de frustração para os transformadores, que não entendem porque gelcoats isofálticos desenvolvem porosidade e os ortofálticos não. A causa é a baixa acidez das resinas isofálticas, que as tornam suscetíveis a geração de gases e de porosidade quando curadas com catalisadores de uso geral ricos em água oxigenada. A solução é usar catalisador com baixo teor de água oxigenada.

3.3 Cargas, Pigmentos e Corantes. Os pigmentos são formados por aglomerados de partículas sólidas de alto índice de refração e insolúveis em resinas. Por ter alto índice de refração, eles impedem a passagem da luz e tornam os laminados opacos. Alguns pigmentos têm grupos de átomos cromóforos que dão cor aos laminados. Portanto, os pigmentos servem para dar cor e opacidade aos laminados.

Os pigmentos podem ser orgânicos ou inorgânicos, sintéticos ou naturais. Eles são usados na indústria de compósitos principalmente para dar cor e opacidade aos gelcoats. O mais usado é o bióxido de titânio, um pigmento inorgânico branco com alto índice de refração e excepcional poder de cobertura. Entre os orgânicos, os mais usados são o azul de ftalocianina e o negro de fumo. A escolha do pigmento deve ser fundamentada nas seguintes propriedades:

- *Estabilidade térmica. Capacidade de resistir altas temperaturas sem deteriorar*
- *Solidez às intempéries. Capacidade de resistir a ação dos raios UV*
- *Influência na estabilidade e na cura. Os pigmentos devem ter pouco efeito na vida útil do gelcoat, no tempo de gel e no progresso da cura.*
- *Poder de cobertura. Os pigmentos devem ter altos índices de refração, para dar opacidade aos gelcoats.*
- *Poder de tingimento. Também conhecido como poder tintorial, mede a eficiência dos pigmentos em dar cor aos gelcoats.*

Os pigmentos devem ser moídos para quebrar os aglomerados e dispersar suas partículas antes de ser adicionados na resina. Essa moagem é na maioria das vezes feita em moinhos de três rolos, usando como veículo uma base de poliéster sem estireno. A pasta obtida assim, com a base de poliéster e o pigmento moído, é conhecida como pasta não reativa. De fato, ela é reativa, porque a base de poliéster contém ácido maleico que é insaturado e reativo. A moagem dos pigmentos aumenta seu poder de cobertura e seu poder tintorial, além de melhorar o brilho das peças.

As cargas também são partículas sólidas e insolúveis na resina, mas diferem dos pigmentos em dois aspectos. O primeiro está relacionado ao índice de refração, que é muito baixo nas cargas e as torna ineficientes para dar opacidade aos laminados. O segundo é que as cargas não têm grupos cromóforos e por isso não dão cor. As cargas mais usadas são o carbonato de cálcio precipitado e o talco, que servem para controlar a reologia e reduzir custos.

As cargas também reduzem o coeficiente de dilatação térmica. Os laminados planos e finos empenam menos se feitos com gelcoats contendo altos teores de carga. Um ponto que merece atenção é o aumento do peso específico. Como os gelcoats são vendidos por

peso e aplicados por metro quadrado, esse é um ponto relevante para o comprador e que deve ser considerado também pelo laminador para manter a espessura dentro dos limites desejados.

Como as cargas não servem para colorir ou opacificar gelcoats, elas podem ter partículas maiores que as dos pigmentos e não precisam ser moídas. Basta que elas sejam dispersas na resina usando dispersores de disco. Os moinhos de 3 rolos ou de bolas são usados para moer cargas apenas se for desejado aumentar o brilho da peça.

Os corantes têm grupos cromóforos e podem dar cor aos gelcoats mas, ao contrário dos pigmentos, eles são solúveis na resina e não dispersam a luz. As peças feitas com corantes não ficam opacas. Portanto, os corantes servem para fazer laminados coloridos e transparentes. Essa propriedade é usada para fazer telhas e domos translúcidos.

A tabela 1 realça as diferenças entre cargas, corantes e pigmentos

	<i>Carga</i>	<i>Corante</i>	<i>Pigmento orgânico</i>	<i>Pigmento inorgânico</i>
<i>Índice de refração</i>	<i>Baixo</i>	<i>-</i>	<i>Alto</i>	<i>Muito alto</i>
<i>Poder tintoreal (cor)</i>	<i>Não tem</i>	<i>Sim</i>	<i>Muito bom</i>	<i>Bom</i>
<i>Solubilidade Na resina</i>	<i>Insolúvel</i>	<i>Solúvel</i>	<i>Insolúvel</i>	<i>Insolúvel</i>
<i>Opacidade (poder de cobertura)</i>	<i>Não</i>	<i>Não</i>	<i>Bom</i>	<i>Muito bom</i>
<i>Tamanho das partículas</i>	<i>Muito grandes</i>	<i>-</i>	<i>Pequenas</i>	<i>Grandes</i>
<i>Uso principal</i>	<i>Pouco usadas em gelcoats</i>	<i>Pouco usados em gelcoats</i>	<i>Muito usados para colorir gelcoats</i>	<i>Muito usados para opacificar gelcoats.</i>
<i>Modo de dispersão</i>	<i>Dispersor de alto cisalhamento</i>	<i>Misturador de hélice</i>	<i>Moinho de três rolos</i>	<i>Moinho de três rolos</i>

Tabela 1. Mostra as diferenças entre pigmentos, corantes e cargas.

3.4 Solventes. Os solventes usados para fazer gelcoats podem ser classificados em duas categorias:

- *Os não reativos, como a acetona e o thinner. Esses solventes não interligam com a resina, sendo eventualmente expelidos, podendo deixar os gelcoats porosos e com altos índices de vazios. Algumas vezes os gelcoats formulados para aplicação manual são diluídos com 3% a 5% de acetona para baixar a viscosidade e permitir aplicação com pistola. Essa diluição é*

feita pelo transformador no momento da aplicação. Ela deve ser feita apenas em casos de extrema necessidade e na esperança que a acetona evapore antes do jato atingir o molde.

- *Os reativos, como o estireno e o metacrilato de metila. Esses solventes copolimerizam com a resina e, ao contrário dos não reativos, devem ter baixa taxa de evaporação. O mais usado nessa categoria é o nosso muito conhecido monômero de estireno. O transformador pode adicionar pequenas quantidades de estireno para ajustar a viscosidade em dias muito frios. Essa adição, porém, deve ser feita sabendo que excesso de estireno pode causar problemas ambientais e no desempenho do gelcoat.*

Nos tempos antigos, quando os gelcoats eram fornecidos com alta viscosidade para aplicação manual, os laminadores eram obrigados a adicionar acetona para fazer aplicação com pistola. Hoje essa prática é desnecessária, porque os fabricantes fornecem produtos de baixa viscosidade para aplicação com pistola e de alta viscosidade para aplicação manual, com rolo. Isso elimina problemas poluição e desconforto no ambiente de trabalho, e também a porosidade deixada pela acetona que não evapora antes do jato de material atingir o molde.

3.5 Agentes tixotrópicos. Os gelcoats devem ter viscosidade baixa para facilitar a aplicação, o espalhamento e o nivelamento. Também devem ter viscosidade alta para evitar floculação dos pigmentos e para não escorrer em paredes inclinadas. Portanto, eles devem atender duas exigências conflitantes:

- *Ter viscosidade baixa durante a aplicação*
- *Ter viscosidade alta antes e depois da aplicação.*

Essas exigências conflitantes são atendidas pelos agentes tixotrópicos. Esses agentes são formados por partículas sólidas de alta polaridade que formam retículos tridimensionais com as moléculas de poliéster. Esses retículos aumentam a viscosidade do gelcoat em repouso, isto é, antes e depois dele ser aplicado. Mas, durante a aplicação a agitação rompe o retículo e o material retoma sua baixa viscosidade residual. Assim, os agentes tixotrópicos atuam de modo a dar viscosidade alta antes e após a aplicação e baixa durante a aplicação. Esse é um mecanismo simples e interessante.

O índice tixotrópico é definido como a relação entre as viscosidades medidas com viscosímetro Brookfield em baixa e em alta rotação.

$$IT = \frac{visc(6rpm)}{visc(60rpm)}$$

Por exemplo, um gelcoat com viscosidade 3000 cps medida a 6 rpm e 1000 cps medida a 60 rpm, tem índice tixotrópico

$$IT = \frac{3000}{1000} = 3$$

O índice de tixotropia relaciona as viscosidades dos gelcoats em repouso (baixa agitação) e durante a aplicação (alta agitação). Ele mede a capacidade das camadas de gelcoat permanecerem sem escorrimento quando aplicadas em superfícies inclinadas. É claro que o escorrimento depende também da espessura da camada.

3.6 Desaerantes. Os desaerantes são aditivos que facilitam a remoção do ar encapsulado nos gelcoats. Eles são muito úteis para reduzir a porosidade e os buracos de alfinete que algumas vezes aparecem na superfície de peças feitas com gelcoat.

3.7 Supressores de estireno. Esses aditivos reduzem a evaporação do estireno presente nas resinas de laminação e nos gelcoats. Eles são muito úteis nos processos de laminação manual e com pistola, porque reduzem as perdas de estireno por evaporação e aumentam o conforto no ambiente de trabalho.

3.8 Niveladores. A superfície do gelcoat que cura em contato com moldes é lisa e brilhante. A outra superfície, que cura sem contato com moldes, fica enrugada e parecida com casca de laranja. Esse enrugamento pode ser transferido para a superfície lisa e prejudicar o acabamento das peças. Os aditivos niveladores são adicionados para reduzir essa aparência enrugada e acentuar a lisura da superfície.

3.9 Umectantes. São usados para facilitar a dispersão dos pigmentos e reduzir a viscosidade de formulações com altos teores de cargas.

3.10 Absorvedores de UV. Esses aditivos dissipam a energia das radiações ultravioleta e impedem que elas deteriorem a resina. A eficácia deles é limitada a 3 anos de uso contínuo. Após esse período, a proteção das peças pode ser feita com pintura adequada para uso exterior.

4 . Formulação. Nesta seção apresentamos algumas formulações básicas para dar ao leitor uma idéia da composição dos gelcoats. Essas formulações incluem os ingredientes básicos como a resina poliéster, o estireno, o agente tixotrópico (aerosil), a carga (talco), o absorvedor de UV (tinuvin) e o pigmento branco (dióxido de titânio).

Gelcoat branco com carga

<i>Resina poliéster de reatividade média</i>	<i>78,3 %</i>
<i>Aerosil 200 ou 300</i>	<i>1,6 %</i>
<i>Talco branco micronizado</i>	<i>16,5 %</i>
<i>Tinuvin P</i>	<i>0,16 %</i>
<i>Bióxido de titânico rutilo</i>	<i>3,5 %</i>
<i>Estireno</i>	<i>(*)</i>

() O estireno é adicionado por último, para acertar a viscosidade para 2500 cps (aplicação a pistola) ou 5 000 cps (aplicação manual).*

Gelcoat branco sem carga

<i>Resina poliéster de reatividade média</i>	<i>93,5 %</i>
<i>Aerosil 200 ou 300</i>	<i>2,0%</i>
<i>Tinuvin P</i>	<i>0,2%</i>
<i>Bióxido de titânico rutilo</i>	<i>4,3%</i>
<i>Estireno</i>	<i>(*)</i>

() O teor de estireno varia para dar viscosidade de 2500 cps (aplicação a pistola) ou 5000 cps (aplicação manual com rolo).*

Gelcoat incolor com carga

<i>Resina poliéster de reatividade média</i>	<i>79,0 %</i>
<i>Aerosil 200 ou 300</i>	<i>1,5 %</i>
<i>Tinuvin P</i>	<i>0,15 %</i>
<i>Talco micronizado</i>	<i>19,35 %</i>
<i>Estireno</i>	<i>variável</i>

Gelcoat incolor sem carga

<i>Resina poliéster de reatividade média</i>	<i>97,8 %</i>
<i>Aerosil 200 ou 300</i>	<i>2,0%</i>
<i>Tinuvin P</i>	<i>0,2%</i>
<i>Estireno</i>	<i>variável</i>

Pasta não reativa sem carga (*)

Com pigmentos inorgânicos

<i>Resina poliéster sem estireno</i>	<i>30%</i>
<i>Bióxido de titânio em pó</i>	<i>70%</i>

Com pigmentos orgânicos

<i>Resina poliéster sem estireno</i>	<i>90%</i>
<i>Pigmento orgânico em pó</i>	<i>10%</i>

() Valores sugeridos. Os teores reais dependem das dimensões das partículas, da viscosidade do poliéster, do pigmento e da viscosidade final desejada para a pasta. As pastas não reativas são feitas com resina poliéster sem estireno e tem viscosidade entre 3.000 e 3.500 cps.*

5 . Pastas não reativas. Os pigmentos devem ser dispersos em resina não reativa (sem estireno) usando moinho de 3 rolos. Na impossibilidade de usar resina não reativa, a dispersão pode ser feita em resina flexível. O moinho deve ser refrigerado para manter inalterada a viscosidade da base de moagem.

A dispersão dos pigmentos deve ser feita em moinhos de alto cisalhamento, como os de três rolos. Os rolos giram com velocidades diferentes, N₁, N₂ e N₃. O material a ser moído

é colocado entre os rolos 1 e 2. A diferença de velocidade tangencial entre eles submete a base de moagem a enormes forças de cisalhamento que quebram os aglomerados do pigmento. Parte do material que passa entre os rolos 1 e 2 fica aderida ao rolo 1, e é moída outra vez. Outra parte é captada pelo rolo 2 e é moída entre ele e o rolo 3, onde o processo é repetido com parte do material voltando à entrada por aderir ao rolo 2 e assim sucessivamente.

O grau de dispersão depende das velocidades de rotação e das distâncias entre os rolos. Aumentando a velocidade N_1 em relação a N_2 , aumentamos a quantidade de material que permanece aderida ao rolo 1 e que é realimentada para a moagem. O mesmo acontece com a velocidade N_2 em relação a N_3 . Quanto maior a diferença entre essas velocidades, melhor será a dispersão dos pigmentos. Igual raciocínio é válido para as distâncias entre os rolos. Quanto mais comprimidos os rolos, melhor é a dispersão.

O material moído é recolhido na calha de saída e deve ter grau de dispersão 7 na escala Hegman.

Os moinhos de 3 rolos são eficientes para moer bases de alta viscosidade e baixo teor de voláteis. Por isso eles são usados para moer pastas com altos teores de pigmento em base de poliéster sem estireno. Essas pastas são chamadas de não reativas porque não contém estireno. Mas, de fato elas são reativas, porque são sintetizadas com ácido maleico.

As pastas não reativas são comercializadas com 60% a 75% de pigmentos inorgânicos, ou com 10% a 15% de pigmentos orgânicos. Essa diferença de teores é explicada porque os pigmentos inorgânicos são mais pesados e têm partículas maiores que os orgânicos. Para o transformador, é melhor comprar os pigmentos pré-dispersos em pasta do que fazer a dispersão ele mesmo. As pastas não reativas são fornecidas prontas para uso e podem ser adicionados diretamente na resina ou no gelcoat, dispensando os aborrecimentos associados com a operação de moagem.

6 . Fabricação de gelcoats. A seguir mostramos como adicionar e misturar cargas, pastas e demais aditivos na resina base de gelcoat.

- *Os ingredientes sólidos, como o agente tixotrópico e as cargas, devem ser misturados na resina, com dispersores de alto cisalhamento (tipo Cowles)*
- *Os pigmentos em pasta podem ser misturados usando misturadores de hélice.*
- *Os ingredientes líquidos também podem ser misturados usando misturadores de hélice.*
- *Adicione estireno suficiente para obter a viscosidade desejada.*
- *Adicione o acelerador de cobalto.*

O acelerador (naftenato ou octoato de cobalto) geralmente é adicionado pouco antes da aplicação, para manter o tempo de gel sob controle. Os gelcoats pré-acelerados são pouco usados, porque os altos teores de agente tixotrópico contido neles absorvem o cobalto e retardam o tempo de gel. Isso é conhecido como drift do tempo de gel.

7 . Problemas na aplicação de gelcoats. Os gelcoats são materiais complexos, que apresentam muitos problemas na aplicação. De fato, a grande maioria dos problemas de laminação de compósitos têm origem nesses produtos. Esses problemas são tratados sistematicamente no capítulo 11.

CAPÍTULO 4

CURA DE RESINAS

1 – Introdução. As resinas poliéster e vinil éster têm altos pesos moleculares, sendo sólidas na temperatura ambiente. Porém, quando diluídas em estireno elas ficam líquidas, e é nesse estado que elas são usadas para impregnar fibras de vidro. As resinas processadas no estado líquido assumem o estado sólido imediatamente após impregnar as fibras de vidro. Essa transformação de líquido para sólido, conhecida como cura, acontece sem pressão e na temperatura do ambiente.

Este capítulo trata da cura de resinas poliéster e viniléster. Depois de curadas, essas resinas originalmente líquidas se transformam em sólidos insolúveis, infusíveis e altamente resistentes ao ataque de produtos agressivos. O grau de cura tem grande influência no desempenho das resinas em aplicações industriais. A vida química de equipamentos de compósitos está intimamente ligada à permeabilidade e ao grau de cura da resina. Este capítulo descreve os mecanismos que controlam o processo de cura. O conhecimento desses mecanismos é útil para o fabricante melhorar o grau de cura e alongar a vida química de seus equipamentos. Informações completas sobre o processo de cura podem ser obtidas no livro “Cura e Pós-cura de Resinas Poliéster e Viniléster”.

Vamos, então, iniciar a discussão dos mecanismos que governam o processo de cura das resinas poliéster e viniléster.

2 – Os sistemas de cura. A cura acontece quando insaturações presentes nas moléculas da resina são destruídas ou interligadas por estireno. Esse processo pode ocorrer na temperatura ambiente, quando o sistema resina-estireno é ativado por catalisadores e aceleradores. No processo de cura, as insaturações do estireno reagem e interligam com as da resina, formando um retículo tridimensional em que as moléculas se ligam umas às outras. Ao contrário das tintas, que secam por evaporação de solventes, a cura das resinas ocorre por interligação molecular.

A cura transforma resinas líquidas em sólidos insolúveis e infusíveis. Os solventes podem penetrar no espaço inter-molecular das resinas curadas e aumentar seu volume (as resinas incham quando absorvem solventes), porém nenhum solvente é capaz de solubilizar resinas curadas. Da mesma maneira, aumentando a temperatura podemos queimar, mas nunca fundir a resina. As resinas depois de curadas são insolúveis e infusíveis.

A cura, ou interligação, acontece sem liberar materiais voláteis, como o estireno. O processo de interligação é ativado por radicais livres que abrem as duplas ligações presentes no estireno e no poliéster. Depois de abertas, essas duplas ligações reagem entre si para interligar as moléculas e transformar a massa líquida em sólido infusível e insolúvel. O estireno tem duas funções. Primeiro, ele serve de solvente para liquefazer a resina. Segundo, ele reage com ela para formar a estrutura molecular tridimensional típica de polímeros termofixos curados.

Algumas resinas são feitas com baixo peso molecular para se manter no estado líquido sem diluição com estireno. A ausência de estireno reduz a velocidade de cura (interligação) dessas resinas e permite que elas sejam usadas como veículo para fazer pastas pigmentadas – pastas não-reativas – com excepcional estabilidade e longos tempos de armazenamento. De fato, essas pastas são reativas, porque contêm insaturações que retomam a reatividade típica dos poliésteres imediatamente após ativadas.

Os mecanismos de cura das resinas poliéster são idênticos aos das resinas viniléster. Eles podem seguir três rotas distintas.

Decomposição térmica - Nesse caso a temperatura da massa resina-estireno deve ser suficiente para quebrar as insaturações $C = C$ reativas e iniciar o processo de interligação. A taxa de interligação e a velocidade da cura aumentam com a temperatura. Esse processo de cura é muito lento e caro e por isso não tem uso comercial. Porém, ele explica porque as resinas devem ser armazenadas em baixas temperaturas.

Radiação eletromagnética - Radiações UV liberam radicais livres em substâncias foto sensíveis e iniciam a cura. Esse processo é pouco usado comercialmente, porque radiações UV tem pequeno poder de penetração em resinas, limitando seu uso apenas para curar laminados de pequena espessura.

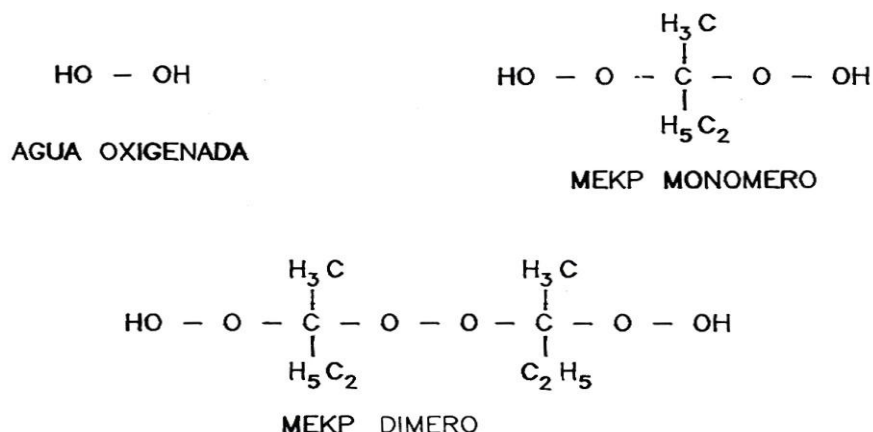
Decomposição de catalisadores - Os catalisadores são substâncias que facilmente se decompõem em radicais livres. A decomposição pode acontecer em altas temperaturas (cura a quente) ou na temperatura ambiente, pela ação de aceleradores. A grande maioria dos laminados comerciais é curada na temperatura ambiente por radicais livres provenientes de catalisadores em presença de aceleradores.

O peróxido de benzoíla (BPO) e o peróxido de metil etil cetona (MEKP) são os catalisadores mais usados para fazer cura a frio. Vamos aproveitar o momento para esclarecer dois pontos. O primeiro é que o termo “catalisador” está sendo abandonado em favor do mais apropriado “iniciador”. O segundo é que “cura a frio” quer dizer “cura sem aquecimento externo”. A liberação de calor no processo de cura a frio pode ser muito alta e produzir altas temperaturas. Portanto, algumas vezes a cura a frio acontece em altas temperaturas.

As moléculas de peróxidos são caracterizadas pela presença do grupo $O - O$ (peróxido) e $O - OH$ (hidroperóxido), que são instáveis e se decompõem com facilidade em radicais livres. A figura 1 mostra uma molécula de peróxido decomposta em dois radicais livres.

O peróxido de benzoíla pode ser fornecido em pó, com alto grau de pureza (98%) ou em pasta, plastificado com 50% de dibutilftalato. O BPO é representado neste livro como BPO – 50, para indicar que ele tem 50% de espécies ativas. O peróxido de metil etil cetona é fornecido em solução (líquido) com 33% de espécies ativas, sendo por isso representado como MEKP-33.

O MEKP é disponível comercialmente como uma mistura de peróxidos e de hidroperóxidos. O quadro abaixo mostra os principais constituintes do peróxido de metil etil cetona (MEKP).



As três espécies ativas do MEKP. Os produtos comerciais têm 33% dessas espécies ativas, sendo por isso representados como MEKP-33. Observe que as moléculas de água oxigenada e de MEKP monômero contêm apenas grupos hidroperóxidos (– O – OH). Apenas o MEKP dîmero contém grupos peróxido (O – O) na molécula.

Radicais livres são átomos ou grupos de átomos altamente reativos por terem um ou mais elétrons desemparelhados. A figura 1 mostra que as moléculas dos peróxidos se decompõem em dois radicais livres. Esses radicais livres são muito reativos e abrem as insaturações do poliéster ou do estireno, gerando outros radicais livres que fazem a mesma coisa, numa reação em cadeia. Os radicais livres liberados pelo peróxido são consumidos quando se ligam à resina ou ao estireno. Mas a reação em cadeia iniciada por eles segue abrindo as insaturações do sistema, e interligando as moléculas de resina através de pontes de estireno.

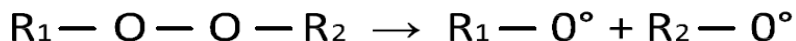


Figura 1

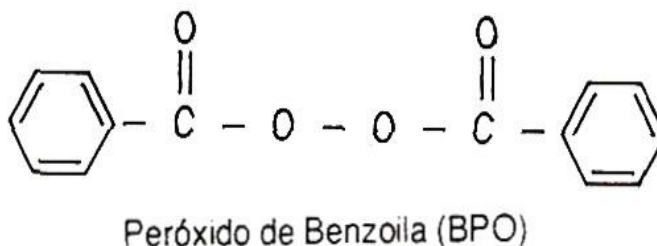
Mostra a molécula de peróxido decomposta em dois radicais livres. Esses radicais livres são muito reativos e abrem as insaturações das resinas e do estireno, iniciando a reação em cadeia que transforma o sistema do estado líquido ao estado sólido.

Esse processo consome os radicais livres liberados pelos peróxidos e consome também as insaturações do sistema poliéster-estireno. Simultaneamente, a reação em cadeia citada antes propaga a interligação e avança a cura. Essa reação em cadeia cessa quando dois radicais livres colidem e se anulam mutuamente, ou quando a resina atinge um grau de interligação muito alto, suficiente para restringir as movimentações moleculares. A perda

de movimentação molecular da resina é conhecida como vitrificação. A vitrificação restringe a movimentação molecular e cessa a propagação da cura.

Para decompor com rapidez na temperatura ambiente, os peróxidos e os hidroperóxidos devem ser ativados por substâncias conhecidas como promotores ou aceleradores. Os aceleradores mais usados são as aminas terciárias e os sais de cobalto. As aminas terciárias – DMA (dimetil anilina) e DEA (dietil anilina) – atuam nos peróxidos, enquanto os sais de cobalto atuam nos hidroperóxidos. As aminas (DMA e DEA) são usadas como aceleradores do peróxido de benzoíla, formando com ele o sistema de cura conhecido como sistema BPO-DMA. Já o peróxido de metil etil cetona (MEKP), que é constituído em grande parte por hidroperóxidos, é usado em parelha com sais de cobalto, com os quais forma a popularíssima dupla MEKP-Cobalto.

O termo catalisador aplicado ao BPO e ao MEKP não é correto, porque essas substâncias são consumidas durante a cura da resina. Existe uma tendência na literatura de substituir o termo errado “catalisador” pelo correto “iniciador”. Da mesma maneira os aceleradores, que ativam os “iniciadores” e promovem o surgimento dos radicais livres, são chamados modernamente de “promotores”. Porém os termos “catalisador” e “acelerador”, estão consagrados pelo uso e ainda são largamente empregados na indústria dos compósitos.



A molécula do peróxido de benzoíla tem apenas 1 ingrediente ativo. Este peróxido é decomposto na temperatura ambiente por aminas aromáticas terciárias como o DMA e o DEA. Observe que o BPO contém apenas um grupo peróxido O – O por molécula.

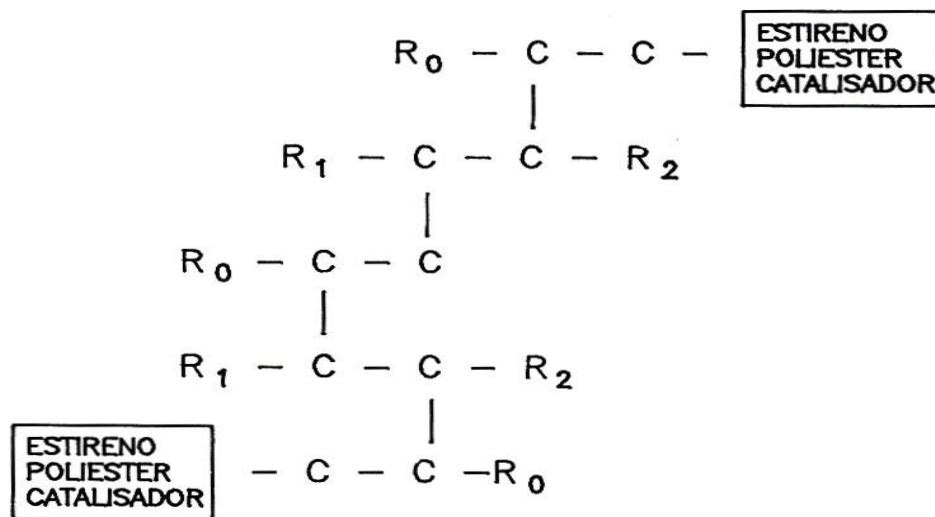


Diagrama que mostra as interligações produzidas pelas ligações cruzadas. O estireno (representado como R_0) interliga as moléculas de poliéster (representadas como R_1 e R_2) formando o retículo tridimensional que cura a resina. Essa é uma reação em cadeia, onde as insaturações consumidas geram outras que propagam a cura.

Os radicais livres são gerados pela decomposição de iniciadores. Na temperatura ambiente, essa decomposição é causada pelos promotores. Os primeiros radicais livres são consumidos pelo inibidor presente na resina e não interligam suas moléculas. Quanto maior o teor de inibidor, maior é a quantidade de radicais livres que ele anula antes de ser consumido e permitir o início da interligação. Portanto, existe um intervalo de tempo entre a ativação da resina e o início da cura, no qual os radicais livres são consumidos pelo inibidor. Esse intervalo, conhecido como “tempo de gel”, é evidente nos diagramas que mostram a evolução da temperatura durante a cura de resinas.

Os diagramas de cura mostram que a temperatura não varia durante alguns minutos (10, 15 ou mais minutos), dependendo dos teores de catalisador e acelerador, do sistema de inibição e da temperatura da resina. Durante esse intervalo, o inibidor consome os radicais livres e a resina permanece líquida, com a mesma viscosidade original. Tudo se passa como se nada se passasse. Porém, quando o inibidor é consumido, a temperatura começa a subir e a resina líquida passa a exibir consistência gelatinosa. Nesse ponto, dizemos que ela atingiu o “tempo de gel”. Como a quantidade de inibidor é adicionada pelo fabricante da resina, o tempo de gel é acertado no processo de laminação ajustando os teores de catalisador e de acelerador. São raros os casos em que o transformador adiciona quantidades extras de inibidor.

O tempo de gel é imposto pelo processo e não pode ser arbitrado pelo transformador. O processo exige que a resina permaneça líquida até a impregnação das fibras e o assentamento do material no molde. Por exemplo, nos processos de laminação manual ou por enrolamento, nos quais a resina é colocada em banheira ou vasilhame antes de ser transferida para o molde, o tempo de gel deve ser longo. Isso deve ser assim para dar tempo de fazer a laminação antes do início da cura. Por outro lado, nos processos como

laminação com pistola ou hoop-chop, onde a resina é aplicada diretamente no molde, o tempo de gel pode ser curto. O tempo de gel é determinado pelo processo.

O tempo de gel é o parâmetro mais importante nos processos de cura. Os sistemas de cura devem ser comparados para iguais tempos de gel. Não se deve comparar, por exemplo, os sistemas de MEKP com os de BPO com base em iguais teores desses iniciadores. Essa comparação, baseada em iguais quantidades de catalisador, não tem sentido. Os sistemas de cura devem ser comparados para iguais tempos de gel.

Existem diferenças marcantes entre os sistemas BPO-DMA e MEKP-Cobalto. Na figura 2 temos 2 diagramas “tempo x temperatura” típicos de resinas curadas com esses sistemas. Observe que, para iguais tempos de gel, o sistema BPO-DMA é mais rápido que o sistema MEKP-Co. O pico exotérmico ocorre mais cedo e é mais alto para a resina curada com BPO-DMA que com MEKP-Cobalto. Essas diferenças são importantes e devem ser levadas em conta na escolha do sistema que desenvolve melhor interligação. Esse tópico será retomado mais adiante.

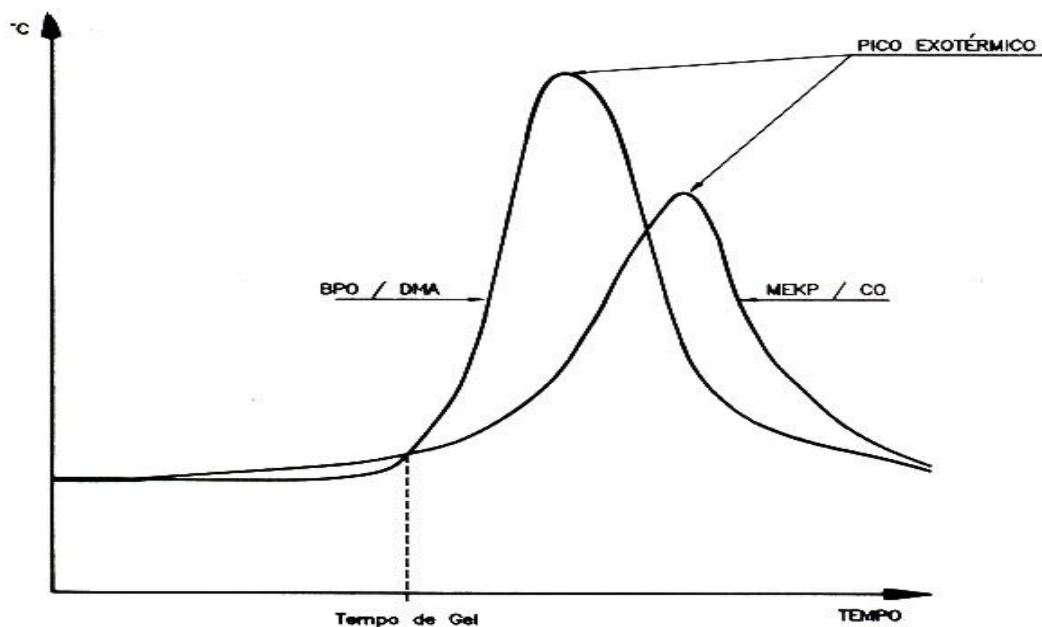


Figura 2

Diagramas de cura com BPO-DMA e MEKP-Co. Para o mesmo tempo de gel, o sistema BPO-DMA é mais rápido, libera mais calor e avança mais o grau de cura da resina que o sistema MEKP-Co. No curto prazo as resinas curadas com BPO-DMA têm grau de cura mais elevado que as curadas com MEKP-Cobalto. Porém, o sistema MEKP-Cobalto segue ativo por longo tempo e produz melhores resultados em longo prazo.

3 - Grau de cura e grau de interligação. Existe uma diferença sutil entre grau de cura e grau de interligação. O grau de cura é obtido dividindo o número de insaturações $C = C$ reagidas pelo total de insaturações disponíveis na massa.

$$[\text{grau de cura}] = \frac{[C = C \text{ convertidas}]}{[C = C \text{ totais}]}$$

As insaturações podem ser convertidas por interligação com estireno ou podem ser aniquiladas ao reagir com excesso de radicais livres provenientes do catalisador. A interligação com estireno aumenta o HDT e reduz a permeabilidade da resina, o que é desejável para equipamentos que trabalham em ambientes agressivos. A aniquilação das insaturações por excesso de radicais livres não é desejável, porque aumenta a permeabilidade e reduz o HDT da resina. O grau de cura relaciona as insaturações convertidas com o total disponível, sem fazer referência ao modo de conversão. Os fabricantes e usuários de equipamentos de compósitos têm interesse em curar seus equipamentos por interligação com estireno.

O grau de interligação é definido como a relação entre as insaturações interligadas via estireno e o total de insaturações disponíveis.

$$[\text{grau de interligação}] = \frac{[C = C \text{ interligadas}]}{[C = C \text{ totais}]}$$

O grau de cura pode ser estimado medindo o teor de estireno residual ou a exotermia residual por calorimetria diferencial de varredura (DSC). O grau de interligação não pode ser medido diretamente, mas é indicado pela dureza Barcol ou pela temperatura de transição vítrea medida pelo método conhecido como DMA – Dynamic Mechanical Analysis. Quanto maior o grau de interligação da resina, menor é a permeabilidade e maior é a durabilidade dos laminados expostos a produtos agressivos.

Os radicais livres oriundos do catalisador rompem as insaturações do estireno e se unem a elas. Ao fazer isso eles formam outros radicais livres que podem ter dois destinos. Aqueles que se ligam às insaturações da resina propagam a cura via interligação, o que é desejável. Os que encontram outros radicais livres são aniquilados e isso interrompe a propagação da cura, o que não é desejado. Para evitar isso, a cura não deve ser feita com excesso de catalisador. Os catalisadores dosados em excesso liberam enormes quantidades de radicais livres que se aniquilam mutuamente sem interligar a resina. A cura feita com excesso de catalisadores é muito rápida, libera grande quantidade de calor e produz laminados com baixo teor de estireno residual. Porém, o desempenho dos laminados é insatisfatório, porque o baixo grau de interligação deixa a resina borrachosa e muito permeável.

Por outro lado, se o teor de catalisador for muito baixo, a quantidade de radicais livres pode ser insuficiente para completar a cura.

O mesmo ocorre com o acelerador. Existem, portanto, intervalos ótimos para os teores de catalisador e de acelerador. O fabricante deve ajustar os tempos de gel fazendo a dosagem do catalisador e do acelerador dentro desses intervalos. Os teores máximos e mínimos de catalisador e de acelerador, tomando como referência a resina, são mostrados no quadro abaixo

	<i>Sistema BPO-DMA</i>		<i>Sistema MEKP-Cobalto</i>	
	<i>BPO-50</i>	<i>DMA-100</i>	<i>MEKP-33</i>	<i>Co-6</i>
<i>Teor mínimo (%)</i>	2,0	0,1	1,0	0,1
<i>Teor máximo (%)</i>	6,0	0,3	3,0	1,0

Mostra os teores máximos e mínimos de catalisador e de acelerador para curar resina viniléster. A interligação ocorre bem quando a resina é ativada dentro desses intervalos.

Os graus de interligação e de cura são relacionados, mas indicam coisas bem diferentes. Uma resina pode ter alto grau de cura e baixa interligação, mas a situação oposta não é possível. Altos graus de interligação sempre correspondem a altos graus de cura. Os graus de cura e de interligação dependem do sistema de cura, da espessura do laminado, da temperatura da resina, do tipo de resina e da maneira como é feita a pós-cura. Esse tópico será retomado mais adiante.

Nota: O cobalto forma um complexo de baixa atividade em presença de água, o que alonga o tempo de gel e retarda a cura. Para que isso aconteça é necessário que a água tenha contato com o cobalto, como é o caso da água presente na resina, nas fibras, nas cargas e no MEKP. A umidade do ar não tem influência na cura, exceto se o intervalo entre a aplicação de lâminas subseqüentes for muito longo e ocorrer condensação na lâmina anterior antes da aplicação da seguinte.

4 - Como medir a cura. O grau de cura pode ser medido pelo teor de estireno residual ou pela exotermia residual. O que segue é uma descrição sucinta do significado dessas medições.

Estireno Residual - Nem todas as moléculas de estireno reagem com as insaturações do poliéster. Algumas ficam soltas, sem ligar com a resina e participar da cura. Essas moléculas livres são conhecidas como estireno residual e atuam como plastificante, aumentando a permeabilidade e reduzindo a temperatura de termo distorção (HDT) da resina. Assim, o estireno residual pode ser usado como indicador do grau de cura da resina. Quanto menor a quantidade de estireno residual, mais avançado é o estágio da cura.

Na temperatura ambiente o estireno residual decresce lentamente, indicando que o grau de cura pouco aumenta com o tempo. Um exemplo típico é apresentado a seguir para uma placa de resina mantida a 25°C.

<i>Teor de estireno ao ser iniciada a cura</i>	35%
<i>Estireno residual após 1 semana</i>	5,0%
<i>Estireno residual após 3 meses</i>	4,0%
<i>Estireno residual após 6 meses</i>	3,5%

Observe que, na temperatura ambiente, a cura prossegue lentamente e o estireno residual praticamente se estabiliza 3 meses após a laminação. Por outro lado, se a amostra for aquecida e a temperatura ultrapassar a transição vítrea da resina, a redução do estireno livre acontece rapidamente, como veremos mais adiante ao falar da pós-cura.

O estireno residual contamina os produtos armazenados ou transportados pelos equipamentos de compósitos. Para evitar isso, os laminados para contato com alimentos ou água potável devem ter baixo teor de estireno livre.

Exotermia residual – O calor liberado na conversão das duplas ligações é proporcional à quantidade de insaturações convertidas. Assim, o grau de cura de uma amostra pode ser determinado comparando o calor residual com o calor total liberado para curar plenamente a mesma quantidade dessa resina.

A figura 3 mostra as quantidades de calor liberadas por amostras de resina. A área 2 mede o calor liberado para cura completa e deve ser informada pelo fabricante. A área 1 mede o calor liberado para completar a cura da amostra parcialmente curada. Entendido isso, o grau de cura da amostra é:

$$[\text{grau de cura}] = 1 - \frac{[\text{area 1}]}{[\text{area 2}]}$$

O ensaio de calorimetria diferencial de varredura (em inglês DSC - Differential Scanning Calorimetry) usa a equação acima para medir o grau de cura das resinas. A amostra para fazer o ensaio é muito pequena e pode ser extraída por raspagem da superfície do laminado. O ensaio DSC é simples e fácil de ser realizado, sendo muito conveniente para medir o grau de cura de resinas extraídas de laminados.

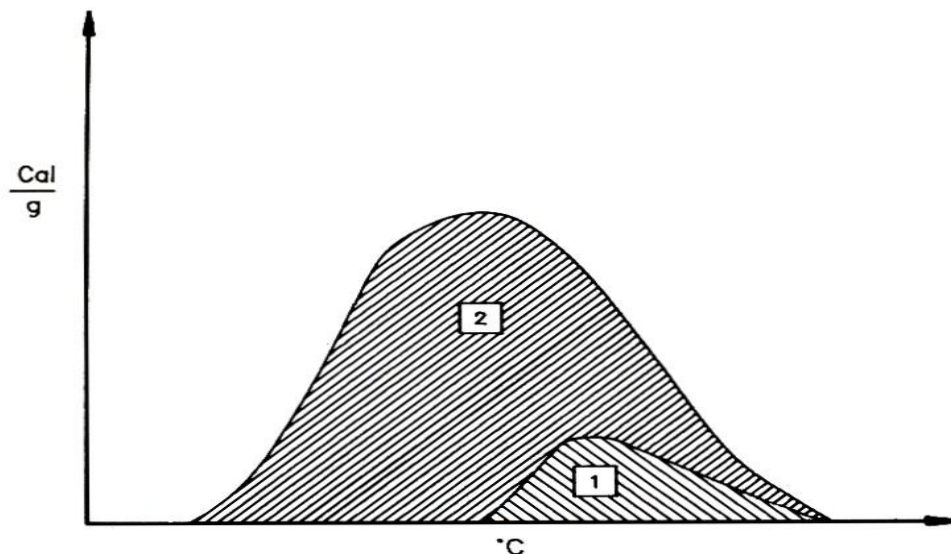


Figura 3

A área 1 corresponde ao calor liberado para completar a cura. A área 2 corresponde ao calor liberado para cura completa.

5 - Como medir a interligação. O grau de interligação tem influência marcante na vida química de equipamentos. Altos graus de interligação implicam em lenta penetração do ambiente agressivo e longa vida química. Os usuários têm interesse em medir o grau de interligação da resina em seus equipamentos.

Infelizmente, o grau de interligação não pode ser medido de maneira direta, como o grau de cura. Isso é assim porque é impossível saber, das insaturações $C = C$ convertidas, quantas reagiram formando ligações cruzadas e quantas foram aniquiladas de outras maneiras. O grau de interligação deve ser medido de maneira indireta, avaliando as propriedades da resina que são influenciadas por ele. Entre essas propriedades, as mais importantes são a resistência a solventes, a dureza e a retenção do módulo de elasticidade em altas temperaturas.

Vejamos os métodos usados para indicar o grau de interligação.

Dureza Barcol – A dureza Barcol é medida pela resistência oferecida pela resina à penetração de uma agulha padronizada submetida a uma força também padronizada. A medição é feita com o durômetro Barcol modelo GYZJ 934-1. Quanto maior o grau de interligação, menor é a penetração da agulha e maior é a dureza medida. A medição é feita apertando a agulha na superfície do laminado. A dureza é indicada no mostrador do aparelho. Devido a sua simplicidade e facilidade de execução, a dureza Barcol é sem dúvida o método mais usado para medir o grau de interligação.

Sensibilidade à acetona – As resinas que curam expostas ao ar não interligam de maneira adequada por duas razões: primeiro, porque parte do estireno evapora sem participar da polimerização e segundo, porque o oxigênio do ar bloqueia a propagação dos radicais livres. Esses dois eventos inibem a interligação da resina nas superfícies que curam exposta ao ar. A inibição da interligação pode ser detectada observando se a superfície do laminado fica pegajosa quando esfregada com acetona. A superfície que fica pegajosa ao ser esfregada com acetona não está interligada o suficiente, isto é, teve sua cura inibida.

A inibição superficial pode ser minimizada adicionando parafina à resina do topcoat. A parafina forma uma barreira superficial que reduz a evaporação do estireno e dificulta a penetração do oxigênio.

Temperatura de transição vítrea – Os radicais livres do catalisador devem colidir com as insaturações da resina e do estireno para propagar a interligação. Essa colisão é favorecida pela vibração e movimentação das moléculas e é gradualmente reduzida à medida que a interligação prossegue. Eventualmente as moléculas da resina “congelam” e ficam imobilizadas, e isso dificulta a progressão da cura. Quando isso acontece, dizemos que a resina vitrificou. A vitrificação define a temperatura de transição vítrea e pode ser

representada como T_{ga} , onde o subscrito “a” indica que a cura foi feita na temperatura do ambiente, sem pós-cura.

O estado de vitrificação pode ser rompido aquecendo a resina acima do T_{ga} . Acima do T_{ga} , as moléculas retomam a movimentação e a cura é reiniciada. A cura prossegue e o grau de interligação avança até alcançar outro patamar de vitrificação, quando o processo é novamente interrompido. Aumentando mais uma vez a temperatura acima do novo ponto de transição vítrea, a movimentação molecular é mais uma vez ativada e a cura é retomada até o próximo estado de vitrificação. Essa sequência se repete até a resina alcançar seu estado de cura plena, quando incrementos de temperatura não aumentam o grau de interligação. Nesse ponto a resina atinge o máximo grau de interligação e a temperatura na qual isso acontece é conhecida como máxima temperatura de transição vítrea - T_{gmax} . Os fabricantes de resinas reportam o T_{gmax} simplesmente como T_g .

A figura 4 mostra a retenção do módulo de elasticidade de um laminado com cura plena com a de outro curado na temperatura ambiente. Observe que no ponto de transição vítrea as vibrações moleculares são retomadas e o módulo sofre queda brusca. Essa queda brusca pode ser medida em um ensaio conhecido como DMA (Dynamic Mechanical Analysis). O ensaio DMA identifica a temperatura de transição vítrea pela queda brusca no módulo. O grau de interligação é calculado pela relação

$$\left[\frac{\text{Grau de interligação}}{\text{interligação}} \right] = \frac{T_{ga}}{T_{gmax}}$$

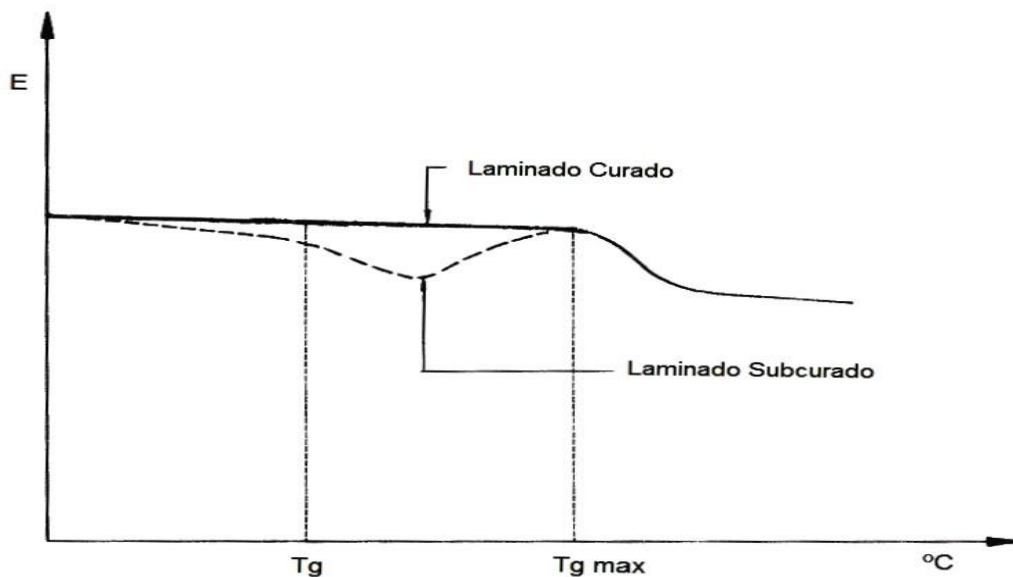


Figura 4

A temperatura de transição vítrea aumenta com o grau de interligação. A T_{gmax} é alcançada quando a resina atinge interligação plena. A T_{gmax} é citada na literatura simplesmente como T_g .

A relação entre o grau de interligação e o grau de cura pode ser vista na figura 5. Observe que, para o mesmo grau de cura, a resina pode ter diferentes graus de interligação.

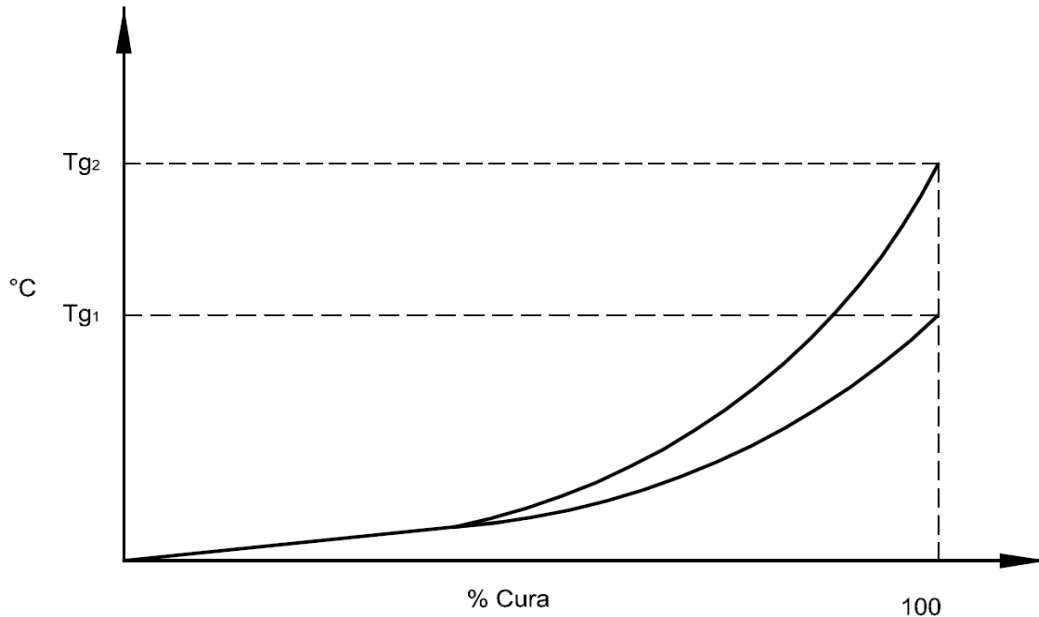


Figura 5

Relação entre o grau de cura e o grau de interligação. Não existe correspondência biunívoca entre cura e interligação. O mesmo grau de cura produz distintos graus de interligação.

6 – Temperatura de termo distorção (HDT). A temperatura de termo distorção (em Inglês Heat Distortion Temperature) é determinada em corpos de prova imersos em óleo e ensaiados como vigas carregadas no centro com carga P conhecida. Veja a figura 6. O ensaio é executado aumentando gradualmente a temperatura do óleo e observando o aumento da flecha. Este ensaio se baseia no fato citado antes que a queda do módulo é acentuada quando a temperatura passa pela transição vítrea. A queda do módulo, percebida pelo aumento brusco na deflexão do corpo de prova, é usada para indicar a passagem pela transição vítrea. A temperatura de termodistorção (HDT) é definida como aquela em que a flecha aumenta 0,25 mm em relação ao valor original. O HDT é um ensaio simples e rápido que serve para estimar o T_{gmax} . Os valores do HDT obtidos em corpos de prova feitos de resina pura (sem fibras de vidro) são muito próximos aos do T_{gmax} .

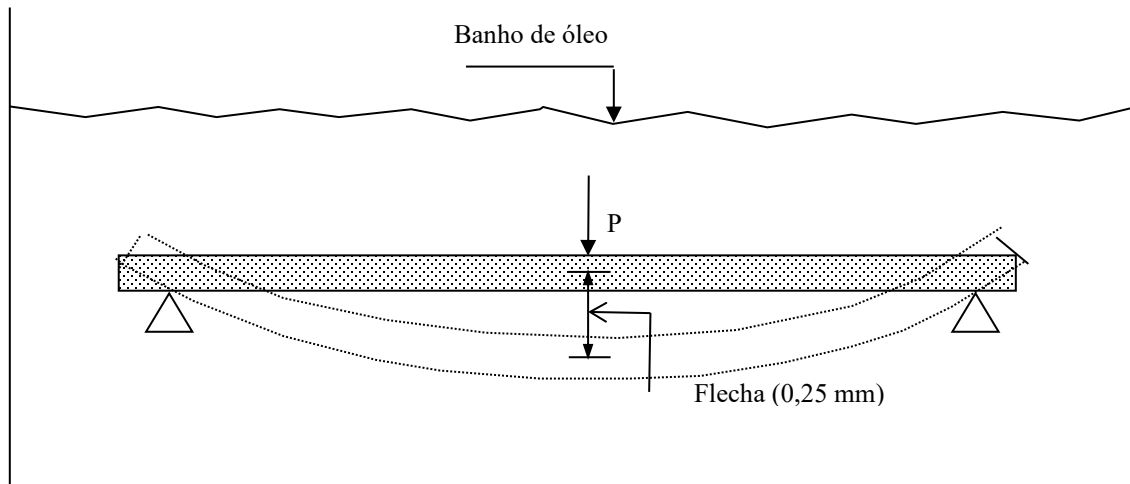


Figura 6

O ensaio para determinar o HDT é feito em corpos de prova de resina pura, sem fibras de vidro. O corpo de prova é mantido sob carga constante enquanto imerso em banho de óleo de temperatura variável. O HDT é definido como a temperatura em que a flecha no centro do vão atinge 0,25 mm.

O ensaio para medir o HDT não tem muita sensibilidade e por isso deve ser feito apenas em corpos de prova sem fibras de vidro. As fibras devem ser evitadas, porque mascaram os resultados. Esse é um grande limitador, que infelizmente impede o uso desse ensaio simples e barato para medir o grau de interligação de laminados. O mesmo não ocorre com a temperatura de transição vítrea, que pode ser medida em corpos de prova extraídos de equipamentos para dar o grau de interligação.

O ensaio para medir o HDT é simples de ser feito e o resultado obtido dá uma boa aproximação para o Tgmax. Os fabricantes de resina geralmente citam apenas o HDT de seus produtos. Na prática o HDT pode ser suposto igual ao Tgmax. Veja a figura 7.

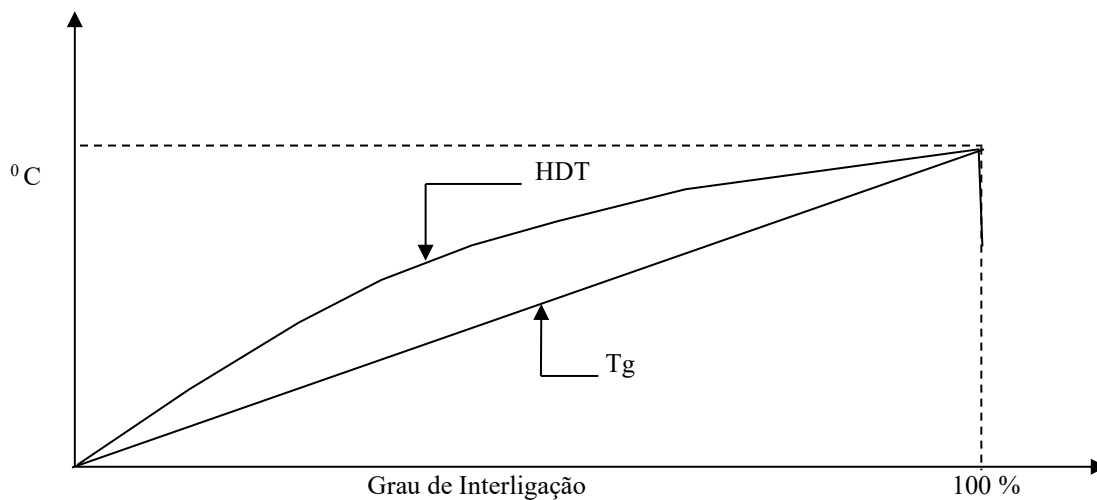


Figura 7

Mostra a variação do HDT e do Tg em função do grau de interligação. O HDT é ligeiramente maior que o Tg, por ser afetado por outros fatores além do grau de interligação.

7 - Pós-cura. Os laminados curados na temperatura do ambiente raramente atingem o máximo grau de interligação. Como regra geral, podemos dizer que o Tga de resinas curadas na temperatura ambiente é sempre menor que o Tgmax. A exceção a essa regra é encontrada nos laminados de grande espessura, que retêm o calor liberado na cura e produzem altos valores para o Tga. Em outras palavras, os laminados de grande espessura podem liberar e reter calor em quantidade suficiente para dar interligação plena, sem pós-cura. Porém, isso não acontece na maioria das vezes. Como regra, a interligação máxima é obtida apenas com pós-cura.

A pós-cura é feita submetendo o laminado a altas temperaturas por períodos de tempo determinados. A temperatura e a duração da pós-cura determinam o resultado que é obtido. Isso é fácil de entender, porque a mobilidade molecular necessária para sustentar a propagação da interligação, aumenta com a temperatura. Imagine a resina sob temperatura acima de seu Tgmax. Nessa condição, ela não vitrifica e mantém a mobilidade molecular necessária para atingir cura plena em curto espaço de tempo. Imagine agora a mesma resina mantida na temperatura do ambiente. Nessa condição ela vitrifica, perde a mobilidade molecular e a cura evolui lentamente, por difusão dos catalisadores, dos aceleradores e do estireno.

Uma pergunta recorrente sobre a cura feita na temperatura ambiente diz respeito à evolução da interligação. Essa é uma pergunta pertinente e que tem valor prático. A pergunta é:

Supondo que a cura ocorra na temperatura ambiente, o que acontece após o laminado dissipar o calor liberado? A interligação aumenta com o tempo ou permanece estacionada?

A resposta a essa pergunta depende do sistema de cura e do HDT da resina.

- *Nas resinas ativadas com MEKP-Cobalto, a interligação aumenta lentamente na temperatura ambiente e eventualmente atinge valores próximos ao da cura plena. Se a resina tiver baixo HDT (digamos 60C), a interligação avança rapidamente e pode ser completada em curto prazo. Se a resina tiver alto HDT (digamos 110C), a interligação pode atingir 80% da cura plena depois de 1 ano na temperatura ambiente, mas segue muito lenta depois disso. Mas, apesar da lentidão, a cura ativada com MEKP-Cobalto eventualmente atinge a máxima interligação. Isso acontece por duas razões. A primeira é que o cobalto não é consumido no processo de cura e permanece ativo no sistema. A segunda é que a molécula do*

MEKP tem dois tipos de grupos ativos, dos quais um permanece disponível para sustentar a evolução da cura.

- *Nas resinas ativadas com BPO-DMA a interligação avança com rapidez nos primeiros 15 a 30 dias e depois estabiliza. Isso acontece por duas razões. A primeira é que – ao contrário do cobalto – o DMA é capturado e imobilizado pela resina no processo de cura. A segunda é que o BPO – ao contrário do MEKP – tem apenas um grupo ativo, que é destruído no processo de cura.*

Na prática, a cura plena das resinas ativadas com o sistema MEKP-Cobalto, só é conseguida com pós-cura. Para a maioria das aplicações, os compósitos não precisam ter interligação máxima. As exceções são os ambientes muito oxidantes, ou muito penetrantes, nos quais a vida química pode ser alongada significativamente se a resina for pós-curada. Por outro lado, em ambientes benignos, como ácidos diluídos, bases fracas e outros, a pós-cura pode ser dispensada.

A vibração molecular da resina e a velocidade de difusão das moléculas participantes do processo de cura aumentam com a temperatura. Portanto, fica claro que a duração da pós-cura depende do Tgmax (HDT) da resina e da temperatura. Se a temperatura de pós-cura for igual ou ligeiramente superior ao HDT, a vibração molecular é intensa e a pós-cura não precisa exceder 2 horas. As resinas de alto HDT, como a Derakane 470, exigem altas temperaturas de pós-cura para dar interligação plena em 2 horas. Isso pode ser um problema. Nesses casos, os fabricantes preferem usar temperaturas mais baixas e alongar a duração da pós-cura. A tabela 1 mostra as temperaturas e a duração da pós-cura em função do HDT da resina.

<i>Duração da pós-cura (horas)</i>				
<i>Temperatura de pós-cura (°C)</i>	<i>HDT da resina (°C)</i>			
	<i>65</i>	<i>85</i>	<i>100</i>	<i>130</i>
<i>40</i>	-----	-----	-----	-----
<i>50</i>	<i>12</i>	-----	-----	-----
<i>60</i>	<i>6</i>	<i>12</i>	-----	-----
<i>70</i>	<i>2</i>	<i>8</i>	<i>15</i>	-----
<i>80</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>12</i>	<i>20</i>
<i>100</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>15</i>
<i>130</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>

Tabela 1

Mostra a temperatura e a duração da pós-cura para dar interligação satisfatória. A interligação plena requer temperaturas iguais ou maiores que o HDT da resina.

7.1 - Como fazer a pós-cura. As recomendações seguintes são úteis para pós-curar equipamentos de compósitos.

- *A temperatura e a duração da pós-cura devem ser como indica a tabela 1. Melhores resultados são obtidos se a temperatura de pós-cura for 10°C acima do HDT.*

- Se a temperatura de pós-cura for superior ao HDT, a duração não precisa exceder 2 horas.
- A pós-cura pode ser feita com o equipamento em uso, pela temperatura do processo. Isso é possível, porque a velocidade de penetração do ambiente agressivo é muito pequena e dá tempo para o equipamento pós-curar em uso sem ser deteriorado. Mas, como a temperatura de trabalho é sempre inferior ao HDT, esse procedimento não produz cura plena.
- Os equipamentos curados com o sistema BPO-DMA devem ser pós-curados imediatamente após a laminação ou, no mais tardar, 15 dias depois. Porém, se a cura for feita com 250 a 500 ppm de DMA e 25.000 a 30.000 ppm de BPO, a pós-cura pode ser feita até 6 meses após a laminação.
- Os equipamentos curados com o sistema MEKP-Cobalto podem ser pós-curados a qualquer momento. Como regra, o sistema MEKP-Cobalto deve ser preferido para os laminados que precisem ser pós-curados.
- Existem aplicações (hipoclorito de sódio, por exemplo) que exigem o sistema de cura BPO-DMA. Nesses casos os teores de DMA e BPO, bem como o tempo de espera para fazer a pós-cura, devem ser obedecidos.
- Para evitar contaminação do material armazenado (alimentos), os equipamentos pós-curados devem ser lavados com vapor. O banho de vapor deve ser feito na parte interna do equipamento, depois da pós-cura.
- A pós-cura pode ser feita com ar seco ou vapor.
- Geralmente o processo de pós-cura aquece apenas a resina da barreira de corrosão. Porém, para assegurar o máximo de vida química, a resina do laminado estrutural também deve ser pós-curada. Isso é difícil de ser obtido. O sistema de cura MEKP-Cobalto segue curando a resina de modo que, quando a barreira de corrosão for consumida, o laminado estrutural poderá estar bem curado. Este é mais um argumento a favor do sistema MEKP-Cobalto.

7.2 – Vida química e pós-cura de equipamentos. A permeabilidade é uma propriedade de sistemas resina-solvente, definida apenas para produtos não reativos, como água e outros. Os produtos químicos usados industrialmente reagem com a resina e para eles é mais adequado falar em “penetração” ou “profundidade de penetração” e evitar o termo permeabilidade.

É impossível tabelar a velocidade de penetração de ambientes agressivos em laminados. Podemos, no entanto, tirar algumas conclusões úteis sobre a influência da resina na vida química. Por exemplo, podemos afirmar com certeza que a vida química aumenta se a resina tiver alta reatividade e alto grau de interligação. Isso significa que a pós-cura tem grande importância na vida funcional. Essa afirmação é válida para qualquer ambiente e nos leva diretamente à tabela 2.

<i>Tipo de resina</i>	<i>Efeito da pós-cura na vida química de equipamentos</i>
<i>Isoftálica ou tereftálica de baixa reatividade</i>	<i>Essas resinas curam bem na temperatura ambiente e, dependendo da espessura do laminado, podem atingir cura plena sem pós-cura. A pós-cura é fácil, mas mesmo pós-curadas, essas resinas têm vida química curta.</i>

<i>Isoftálica ou tereftálica de média reatividade</i>	<i>Essas resinas são difíceis de curar na temperatura ambiente e podem exigir pós-cura para interligar plenamente. Mesmo pós-curadas elas têm vida química curta.</i>
<i>Isoftálica ou tereftálica de alta reatividade</i>	<i>As resinas de alta reatividade são muito difíceis de curar na temperatura ambiente e exigem pós-cura para dar interligação plena. Quando pós-curadas elas podem ser usadas em ambientes pouco agressivos, como alguns solventes e ácidos diluídos.</i>
<i>Bisfenólica</i>	<i>Essas resinas são muito difíceis de curar e exigem pós-cura para atingir interligação plena. Elas têm vida química longa em ambientes de alta agressividade como cloro, dióxido de cloro, bases e ácidos em altas temperaturas.</i>
<i>Viniléster de bisfenol A</i>	<i>As resinas viniléster de bisfenol A são mais fáceis de curar que as bisfenólicas e, dependendo da espessura do laminado, podem atingir cura plena sem pós-cura. A regra geral, porém, é que elas devam ser pós-curadas para trabalhar em ambientes muito agressivos.</i>
<i>Viniléster novolac</i>	<i>As resinas viniléster novolac são difíceis de curar e exigem pós-cura para atingir interligação plena. Elas são usadas em ambientes de alta agressividade como cloro, dióxido de cloro e ácidos em altas temperaturas. Ao contrário das bisfenólicas, elas não devem ser usadas em ambientes alcalinos.</i>

Tabela 2

Efeito da pós-cura na vida funcional de laminados em ambientes agressivos. O grau de interligação é decisivo para a vida química de compósitos em ambientes agressivos. As resinas de maior reatividade exigem pós-cura com tempos mais longos e temperaturas mais altas que as menos reativas.

Capítulo 5

Laminação manual

1 – Introdução. O processo de laminação manual é muito simples e requer pouco investimento. É um processo extremamente versátil, usado para fazer peças grandes ou pequenas, de geometrias simples ou complexas. Por usar reforços de mantas e tecidos, esse processo permite excelente controle dos teores de vidro, sendo por isso preferido para fazer peças de pequena espessura. Mas, sua grande versatilidade permite também fazer laminados de grandes dimensões e grandes espessuras, como tanques para processo ou armazenagem de produtos químicos, ou cascos de embarcações. A laminação manual é ideal para fazer reparos no campo, onde pode ser difícil ou impossível disponibilizar equipamentos acionados por ar comprimido. Ela é usada também em ambientes confinados.

2 – Equipamentos. Os equipamentos usados para fazer laminação manual custam pouco e podem ser facilmente encontrados no mercado. Os mais usados são:

- *Roletes de polietileno ou de alumínio, disponíveis com diferentes diâmetros e comprimentos, com ranhuras axiais ou circunferenciais. Os roletes servem para compactar as lâminas e eliminar bolhas de ar.*
- *Pistola de pintura para aplicar gelcoat. O gelcoat pode ser aplicado com pincéis ou com rolos, mas melhores resultados são obtidos com pistola. As pistolas usadas para aplicar tintas podem ser facilmente adaptadas para aplicar gelcoats.*
- *Durômetro, para medir o grau de cura da resina ou do gelcoat.*
- *Dosadores, para medir pequenas quantidades de catalisadores ou de aceleradores*
- *Medidores de espessura, para laminados e gelcoats. Esses medidores são inseridos e retirados dos laminados antes da resina curar.*
- *Outros. Além desses equipamentos específicos também são usados pincéis, misturadores, baldes, tesouras, facas, espátulas, balança, compressor de ar, lixadeiras, discos de corte, furadeiras, etc.*

3 – Moldes. Os moldes usados nos processos de laminação manual podem ser feitos de madeira, de gesso, de espuma rígida, de concreto, ou de compósitos. Os feitos de compósitos oferecem grandes vantagens de custo/desempenho e são os mais usados. Detalhes sobre a construção desses moldes podem ser encontrados no capítulo 6.

4 – Desmoldantes. Os desmoldantes são aplicados na superfície do molde antes da laminação, para impedir que as peças colem nele. Os processos de laminação em moldes abertos usam desmoldantes externos, como as tradicionais ceras e o álcool polivinílico. Os desmoldantes poliméricos, também conhecidos como semi-permanentes, têm sido muito usados recentemente. Vamos falar um pouco sobre cada um deles.

- *O álcool polivinílico, também conhecido como PVAL, é comercializado em solução aquosa. Ele é aplicado na superfície do molde com esponja, rolo, pincel ou pistola. A água evapora e deixa no molde um filme ou película fina de álcool polivinílico, que tem boa elasticidade e é insolúvel em estireno. Esse filme cobre a superfície do molde e atua como desmoldante, mas é rompido no processo de desmoldagem, sendo por isso reaplicado após cada moldagem. O álcool polivinílico é solúvel em água e pode ser facilmente removido para limpar os moldes.*
- *A cera desmoldante é feita diluindo parafina, cera de abelha e cera de carnaúba em solventes. Sua aplicação é feita com esponja ou estopa. Depois de aplicada, os solventes dela evaporam e a superfície do molde fica coberta com um resíduo de cera que impede a colagem da peça. Esse resíduo é parcialmente solúvel em estireno, sendo atacado por ele. A intensidade desse ataque depende da composição da cera e do tempo que o estireno líquido fica em contato com ela. Além de ser atacada por estireno, a cera tem baixa resistência ao desgaste, sendo parcialmente consumida no processo de desmoldagem. As ceras devem, por isso, ser reaplicadas em intervalos regulares. Ao contrário do PVAL, a cera não forma filme na superfície dos moldes e requer várias demãos para assegurar plena cobertura.*
- *Os desmoldantes semi-permanentes são feitos de polímeros que reagem com a superfície do molde, formando nela um filme de alta resistência ao desgaste e ao ataque do estireno. Antes de receber esses desmoldantes, a superfície do molde deve estar completamente limpa para que os polímeros possam reagir com ela. A limpeza do molde deve ser feita com limpadores especiais, que são fornecidos juntos com o produto. Ao contrário das ceras, os desmoldantes semi-permanentes têm alta resistência ao desgaste e ao ataque do estireno, e possibilitam fazer várias desmoldagens sem reaplicações. É por isso que eles são chamados de semi-permanentes.*

O álcool polivinílico difere da cera em um ponto importante. Ao contrário delas, ele forma filme contínuo, sem pontos descobertos na superfície do molde. A cera não forma filme e pode deixar locais sem cobertura. É por isso que o álcool polivinílico é aplicado em uma demão, enquanto a cera exige várias demãos para assegurar cobertura plena do molde. É curioso notar que a espessura final da camada de cera não depende do número de demãos. As múltiplas demãos servem para assegurar cobertura plena e não para aumentar a espessura da camada.

A cera e o álcool polivinílico são desmoldantes clássicos, usados desde os primórdios da indústria dos compósitos. Nenhum deles é permanente, e por isso devem ser reaplicados com frequência. O filme de álcool é destruído na desmoldagem e deve ser reaplicado todas as vezes que for feita uma nova peça. A cera não forma filme, mas é gradualmente consumida no processo, quando parte dela transfere para a peça. O álcool polivinílico não tem permanência e deve ser aplicado todas as vezes antes de iniciar a laminação. A cera tem permanência um pouco maior e pode permitir várias desmoldagens entre aplicações.

Os desmoldantes semi-permanentes formam uma cobertura polimérica sobre a superfície do molde, insolúvel em estireno e com boa resistência ao desgaste. Esses desmoldantes aderem na superfície do molde e não transferem para as peças. É por isso que eles permitem um grande número de desmoldagens sem reaplicação. Ao contrário da cera, eles não contaminam a superfície das peças nem formam no molde aquela detestável

crosta ou casca que precisa ser lixada periodicamente. Os desmoldantes semi-permanentes dispensam reaplicações frequentes, reduzem os custos de limpeza, aumentam a vida do molde e facilitam a preparação das peças a ser pintadas.

O PVAL é infalível e deve ser usado sempre para tirar as primeiras peças em moldes novos ou reformados. Ele não é usado em produção por ser destruído na desmoldagem e precisar ser reaplicado para cada peça produzida. Mas, na tiragem das primeiras peças em moldes novos, ele é sempre usado, por ser infalível.

Dos três desmoldantes citados, a cera é o mais usado nos processos de molde aberto. Depois de aplicadas elas devem ser polidas para obter peças com superfícies brilhantes. Atualmente existe uma forte tendência a substituir as ceras pelos desmoldantes semi-permanentes.

5 – Gelcoats. Os gelcoats formam as camadas externas que dão acabamento liso, brilhante e colorido às peças. Eles são aplicados nos moldes depois da secagem do desmoldante. A aplicação pode ser feita com pincel, com rolo de pintor ou de preferência com pistola. Mesmo no processo de laminação manual, os gelcoats devem preferencialmente ser aplicados com pistola. Os pincéis e rolos deixam marcas e estrias que prejudicam o acabamento das peças. As aplicações feitas com pistola têm boa uniformidade e bom acabamento.

A camada de gelcoat seco, depois da cura e evaporação do estireno, deve ter espessura entre 0,3 mm e 0,5 mm.

Os gelcoats precisam ter altos índices de tixotropia, porque são aplicados em camadas espessas e não tem fibras de vidro para reduzir a tendência de escorrimento. Isso torna necessário o uso de altos teores de sílica tixotrópica, que cria dificuldades para o fornecimento de gelcoats pré-acelerados. A sílica pirogênica usada para dar tixotropia adsorve lentamente o cobalto, afetando o tempo de gel após longos tempos de armazenagem. O cobalto adsorvido deixa de atuar como promotor da polimerização e o tempo de gel fica mais longo. O alongamento do tempo de gel reduz a vida de armazenagem dos gelcoats pré-acelerados.

Existem outras causas para o desvio do tempo do gel. Entre elas podemos citar a tendência natural do cobalto divalente Co^{+2} se transformar em cobalto trivalente Co^{+3} , que é menos reativo. Para evitar desvios no tempo de gel, os gelcoats são muitas vezes fornecidos sem cobalto. Nesses casos, se o gelcoat não for fornecido pré-acelerado, a primeira coisa a fazer antes de iniciar a laminação, é adicionar cobalto nele. A mistura do cobalto é feita com batedores de hélice. O cobalto é difícil de misturar nas resinas poliéster e pode deixar grumos sem dispersão. Se a temperatura for muito baixa, ele deve ser pré-misturado em estireno antes da adição.

Depois de acelerado, o gelcoat deve ser catalisado com MEKP. Se a aplicação for feita com pistolas gelcoateadeiras, a dosagem e mistura do MEKP é feita automaticamente pelo próprio equipamento. Se for feita com rolos, ou pincel, ou com pistola de caneco, o

MEKP deve ser adicionado manualmente apenas no material a ser usado de imediato. Ao contrário do cobalto, o MEKP mistura com facilidade nas resinas. O processo de cura tem início imediatamente após a adição do MEKP.

Supondo aplicação com pistola, a perda de estireno por evaporação (veja detalhes no capítulo 16) pode chegar a 25% do peso do gelcoat. Portanto, para obter espessuras secas entre 0,3 mm e 0,5 mm é necessário aplicar entre 500 e 800 gramas de gelcoat por metro quadrado. A aplicação deve ser feita em passadas finas para minimizar porosidade causada por oclusão de ar.

O gelcoat deve permanecer no molde até atingir um estágio de cura conhecido como "ponto de toque", quando ele não manchar os dedos do operador ao ser tocado. O ponto de toque indica cura suficiente para resistir o ataque do estireno contido na resina de laminação. Se a laminação for iniciada antes do tempo de toque, o estireno ataca e enruga o gelcoat. O ponto de toque é determinado na prática "tocando" o gelcoat com a ponta do dedo. Se o dedo ficar manchado, o tempo de toque ainda não foi atingido.

6 – As lâminas estruturais. Nos processos de laminação manual, a resina líquida impregna as fibras de vidro no molde, sem usar pistolas laminadoras. Ao contrário do gelcoat, a resina de laminação geralmente é fornecida pré-acelerada com cobalto, de modo que o laminador precisa apenas adicionar o catalisador para ativa-la. Se a resina não for pré-acelerada, é necessário acrescentar o cobalto e isso deve ser feito seguindo o mesmo procedimento descrito para acelerar gelcoats. Inicialmente uma grande quantidade de resina é acelerada e depois pequenas quantidades dela é retirada para ser catalisada e usada de imediato. Exatamente como no caso de gelcoats.

As fibras de vidro usadas na laminação manual são fornecidas em rolos de mantas ou tecidos. Essas fibras são cortadas na geometria das peças antes de ser colocadas no molde. O corte pode ser feito com facas ou tesouras, para facilitar o manuseio e a conformação no molde.

As laminas estruturais são aplicadas sobre o gelcoat, depois dele atingir o tempo de toque. O procedimento padrão consiste em banhar a superfície do gelcoat com resina antes de aplicar a primeira camada de manta. Esse banho de resina antes de colocar as fibras ajuda a minimizar oclusão de ar. O assentamento das fibras e a remoção de ar são feitos enquanto a resina estiver líquida, usando pincéis ou roletes. Durante a laminação, a resina é continuamente aplicada, sempre a mão, usando pincéis para transferi-la de baldes ao molde e roletes para ajudar no assentamento das fibras e na remoção do ar ocluído.

Depois de laminar a primeira lâmina, o mesmo procedimento é repetido para a segunda, isto é, o banho inicial de resina seguido de aplicação da manta e de rolagem. Dessa maneira são aplicadas várias lâminas de fibras e resina até ser atingida a espessura final desejada. Como regra geral, as lâminas de manta M450 acrescentam 1,05 mm à espessura. As lâminas de tecido T600 e T800 acrescentam 0,85 mm cada uma.

Fotos de laminação manual

As lâminas estruturais devem ser feitas com resina ativada para cura na temperatura do ambiente. As resinas para laminação manual podem ser ou não pré-aceleradas. Caso não sejam, a primeira coisa a fazer é adicionar cobalto em uma grande quantidade de resina, como feito para gelcoats. Depois de aceleradas, as resinas são catalisadas em pequenas quantidades por vez, para evitar perdas.

Para facilitar a remoção do ar, a resina deve ser aplicada antes da manta. A aplicação é feita com pincel ou com rolo de pintor. A manta é colocada manualmente, sobre a resina líquida. As bolhas de ar são removidas com roletes ou pincéis.

A primeira camada de manta deve ser laminada com esmero. A roletagem deve ter início no centro da peça, daí prosseguindo para as bordas. Os roletes são muito úteis para eliminar ar em laminados feitos com manta.

As fibras de reforço devem ser acomodadas nas reentrâncias e saliências do molde. Muitas vezes as fibras tendem a se afastar dos cantos vivos, deixando espaço vazio entre o laminado e o gelcoat. Esses espaços vazios geram imensas bolhas de ar e devem ser corrigidos antes da resina gelar.

As falhas de laminação que ocorrem entre o gelcoat e a primeira lâmina estrutural causam grandes aborrecimentos e altos custos de retrabalho. Uma maneira de reduzi-las consiste em esperar a cura da primeira camada estrutural antes de laminar as seguintes. Essa precaução retarda o processo, mas serve dois propósitos. Primeiro, ela impede que a roletagem da segunda lâmina desloque a primeira de seu íntimo contato com o gelcoat. Segundo, ela permite localizar e remover eventuais falhas antes de prosseguir com a laminação.

A primeira lâmina deve ser cuidadosamente inspecionada para localizar e reparar as falhas antes de prosseguir com a laminação. Essas falhas devem ser localizadas e reparadas nesse momento, com a peça no molde. Os reparos podem ser executados com resina misturada com fibras de vidros moídas ou então com massa plástica. Notar que estamos falando aqui de reparos feitos com a peça no molde, na superfície não visível do gelcoat. Notar que apenas a primeira lâmina requer esses cuidados. As lâminas subsequentes podem ser aplicadas imediatamente sobre a antecedente, sem esperar pela cura, até ser atingida a espessura final desejada.

Esses cuidados evitam a formação de bolhas de grandes magnitudes, mas não impedem a presença de porosidades no gelcoat ou de defeitos menores, que afetam as peças pintadas que passam por estufa. Esses defeitos menores são de difícil visualização e devem ser reparados na superfície visível do gelcoat, depois da desmoldagem. A melhor maneira de visualizar esses pequenos defeitos superficiais antes de fazer a pintura é passando chama de gás sobre a superfície visível do gelcoat. A chama estoura as porosidades superficiais, que, dessa maneira ficam visíveis e podem ser reparadas antes de fazer a pintura.

Na grande maioria das aplicações, a espessura das peças laminadas manualmente não passa de 3,3 mm (0,3 mm para o gelcoat e 3,0 mm para o laminado estrutural). Essa espessura é pequena e não gera picos exotérmicos muito elevados. Porém, se espessuras excederem 6,0 mm, a exotermia pode gerar picos de temperatura muito altos que reduzem a durabilidade dos moldes, marcam a superfície das peças e causam empenamentos. Para evitar esses problemas, os laminados espessos devem ser feitos em estágios, construindo 5 lâminas e esperando elas esfriarem antes de prosseguir com as demais. Como vimos no capítulo 4, a adição de 200 a 400 ppm de naftenato de cobre também ajuda a reduzir as altas temperaturas de pico exotérmico.

As lâminas de tecidos podem ser compactadas com roletes ou com raspadores flexíveis. Os raspadores são parecidos com limpadores de pára-brisa e são usados para remover excessos de resina, que causam distorções e ondulações no laminado. Os raspadores podem ser usados também para eliminar excesso de resina em mantas e reduzir a ondulação superficial das peças.

7 – Laminação manual com roving. As mantas e os tecidos usados para fazer laminação manual são difíceis de assentar nos cantos dos moldes e custam mais que o roving usado para laminar com pistola. Existe, portanto interesse em usar roving em substituição às mantas e aos tecidos. Existem no mercado vários modelos de cortadores pneumáticos que permitem o uso de roving na laminação manual. Esses cortadores, ou picotadores, manuais cortam e espalham as fibras contínuas nos moldes, onde elas são impregnadas pela resina. A resina também é aplicada manualmente, usando baldes, rolos ou pincéis, da mesma maneira que se faz para as mantas e os tecidos. Os picotadores manuais permitem ao laminador combinar os benefícios do roving (baixo custo e fácil conformação) com a versatilidade da laminação manual.

8 – Resina aplicada com pistola. Nessa variante do processo manual, a resina é atirada no molde com pistola, ao invés de colocada manualmente com rolos de pintor. As mantas e os tecidos são aplicados manualmente, sendo o processo caracterizado como laminação manual.

Essa variante do processo manual pode ser conveniente por reduzir as perdas de resina nos baldes e evitar respingos. Além disso, ela permite que a resina seja catalisada para cura rápida, reduzindo o ciclo de moldagem. A pistola para aplicar a resina pode ser equipada com injetor de catalisador ou então usar sistemas simples de caneco invertido.

Os equipamentos com injeção de catalisador usam resinas pré-aceleradas, sendo o tempo de gel ajustado variando a dosagem do catalisador. Esses equipamentos têm 3 reservatórios, um para a resina pré-acelerada, outro para o catalisador e o terceiro para o solvente de limpeza. A resina e o catalisador misturam na pistola, antes de serem atirados no molde. A mistura pode ser feita interna ou externamente na pistola. A mistura externa dispensa o uso de solvente para limpeza.

9 – Rebarbação. As rebarbas são eliminadas passando faca ou espátula ao longo do perímetro da peça, antes da resina atingir um grau de cura muito avançado. Os moldes usados para laminação manual geralmente são construídos com uma lamina de aço embutida nas bordas, para facilitar a passagem da faca ou espátula. Essa rebarbação grosseira pode ser insuficiente para acertar as arestas de peças que exijam acabamento esmerado. Para essas peças, as arestas devem passar por um acerto fino com lixadeiras. Se a resina atingir um grau de cura muito avançado, a rebarbação deve ser feita depois da desmoldagem, usando discos de corte.

10 – Nervuras As nervuras servem para enrijecer as peças, sendo acrescentadas depois da cura do laminado. Elas podem ser laminadas diretamente nas peças ou pré-moldadas para colagem posterior.

A laminação direta nas peças é feita sobre fôrmas de espuma rígida de poliuretano ou de cascas finas (2 a 3 mm) de compósitos com a geometria desejada. Essas fôrmas são colocadas sobre o laminado, sendo em seguida cobertas com as lâminas necessárias para dar a rigidez desejada.

As nervuras pré-moldadas, como indicado pelo nome, são construídas com geometria idêntica à das peças e coladas nelas. Elas são geralmente feitas de perfis de aço e são usadas para enrijecer moldes ou em aplicações que exijam grandes inércias, difíceis de serem obtidas com nervuras de compósitos. Elas são usadas também quando é desejado peças com acabamento primoroso e sem marcação pelo desenho das nervuras.

Mais detalhes sobre o dimensionamento e a aplicação de nervuras podem ser encontrados no livro sobre cálculo de tanque e também no capítulo 6, que trata da construção de moldes abertos para laminação manual ou com pistola.

11 – Estufa de cura. Depois de ser laminada, rebarbada e nervurada, a peça é deixada para curar no molde. A cura pode ser acelerada com estufas aquecidas com resistências ou com circulação de ar quente. As de ar quente são melhores que as de resistência, porque aquecem a peça de maneira uniforme. Para evitar danos aos moldes, a temperatura da estufa não deve exceder 50°C. Essa estufa de cura não deve ser confundida com as usadas para fazer pós-cura, que usam temperaturas mais elevadas.

12 – Desmoldagem. A desmoldagem é feita injetando ar comprimido ou inserindo cunhas macias de polietileno entre a peça e o molde. As peças que não exigem bom acabamento podem ser desmoldadas assim que esfriarem e puderem resistir aos esforços da operação de desmoldagem. A desmoldagem prematura causa perda de brilho,

empenamento e marcação na superfície das peças. Para ter bom acabamento, as peças devem permanecer no molde até a cura plena.

13 – Acabamento nas duas faces. Apenas uma das superfícies da peça, aquela em contato com o molde, tem bom acabamento, liso e brilhante. Para obter peças com duas superfícies lisas, a laminação deve ser feita em duas metades, sobre molde e contra-molde.

14 – Construção sanduiche. Muitas vezes pode ser necessário, ou conveniente, usar materiais de núcleo para aumentar a rigidez ou reduzir o peso das peças. Os materiais de núcleo devem ser envolvidos por pelo menos uma lâmina de manta M450. Os mais usados são madeira balsa, madeira compensada e espuma rígida de poliuretano.

15 – Tempo de espera entre a laminação de camadas. Ao abordar esse assunto temos que distinguir entre a espera para laminar sobre gelcoats e sobre as lâminas estruturais. Vamos começar pelo gelcoat.

O tempo mínimo de espera entre a aplicação do gelcoat e a laminação da primeira lâmina estrutural deve ser igual ao tempo de toque. Se a laminação for feita antes do tempo de toque, o gelcoat não resiste ao ataque do estireno e enruga. O reparo desse enrugamento é difícil e oneroso. Quanto mais longo o tempo de espera para laminar a primeira lâmina estrutural, mais o gelcoat é capaz de resistir ao ataque do estireno e menor é o enrugamento e a ondulação.

Assim, para obter gelcoats lisos e sem ondulações, é melhor esperar longos intervalos de tempo antes de aplicar a primeira lâmina estrutural. Acontece, porém, que se essa espera for muito longa duas coisas indesejáveis podem acontecer.

- *O laminado estrutural pode descolar do gelcoat.*
- *O gelcoat pode separar do molde. Essa separação exige remoção e reaplicação do gelcoat. Um caso especial de separação acontece durante a cura do laminado estrutural e só é notado depois da peça ser desmoldada. Esse problema, conhecido como deslocamento, é difícil de ser reparado e causa grande aborrecimento aos laminadores.*

Portanto, existe uma janela de tempo para laminar sobre gelcoats. O tempo mínimo de espera é determinado pelo ponto de toque, para evitar enrugamento. O tempo máximo não fica bem definido, porém quanto mais longo ele for, menor será a ondulação da superfície e maior será a probabilidade de delaminação por falta de aderência e também de deslocamento. Vamos arriscar uma quantificação desses tempos de espera para laminar sobre gelcoats.

• <i>Tempo de espera mínimo</i>	<i>tempo de toque</i>
• <i>Tempo ótimo, admitindo ondulações</i>	<i>1 a 2 horas</i>
• <i>Tempo sugerido para minimizar ondulações</i>	<i>4 a 6 horas</i>
• <i>Tempo máximo, para evitar deslocamento e delaminação</i>	<i>24 horas</i>

A tabela acima nos diz que a laminação da primeira lâmina estrutural pode ser iniciada imediatamente após ser atingido o tempo de toque, digamos 30 minutos depois de aplicar o gelcoat. Porém, se desejarmos uma superfície lisa e sem ondulações, é melhor esperar, 4 a 6 horas depois de aplicar o gelcoat. Se o tempo de espera passar de 24 horas, o gelcoat pode apresentar problemas de deslocamento ou dificuldade de aderência ao laminado estrutural.

Para o laminado estrutural não existe a possibilidade de enrugamento e por isso não se fala em tempo de toque. A regra para laminados estruturais é aplicar imediatamente as lâminas, úmido-sobre-úmido, para ganhar produtividade. Isso deve ser feito com cautela para minimizar a incidência de empenamento, desenho de fibras e ondulações resultantes das altas temperaturas de pico. Os laminados que exigem excepcional acabamento superficial, como os de moldes, devem ser feitos com longos tempos de espera entre a laminação das camadas.

Deve ser lembrado que:

- *Laminados muito espessos devem ser feitos em estágios, para evitar altas temperaturas que podem danificar o laminado e o molde.*
- *A qualquer momento é possível laminar tiras ou pedaços de manta ou de tecido em locais que necessitem maiores espessuras.*
- *Excesso de resina dá origem a ondulações superficiais, observáveis com luz refletida no gelcoat. Se necessário, use raspadores e esponjas de espuma flexível para remover excessos de resina.*
- *A peça nunca deve ser desmoldada antes esfriar. Desmoldagens prematuras causam empenamentos e pioram o acabamento.*

Capítulo 6

Laminação com pistola

1 – Introdução. A diferença entre os processos de laminação manual e a pistola está no modo de aplicação do gelcoat, das fibras de vidro e da resina. No processo manual, esses materiais são aplicados nos moldes com as mãos, enquanto que com pistola isso é feito usando máquinas gelcoateadoras e laminadoras.

As gelcoateadoras dosam e misturam o gelcoat com o catalisador antes de aplicá-los no molde. Dessa maneira é possível aumentar a produtividade do processo e melhorar a qualidade superficial das peças em relação à laminação manual.

As laminadoras servem múltiplas funções. Elas cortam as fibras contínuas, dosam e misturam o catalisador com a resina e fazem a aspersão simultânea deles. A produtividade das máquinas laminadoras é muito superior à da laminação manual.

Em geral as peças feitas com pistola custam menos que as feitas manualmente, por duas razões: Em primeiro lugar, porque as fibras contínuas (roving) custam menos que as mantas; e em segundo lugar porque a laminação com pistola tem maior produtividade que a manual. Essas diferenças são mais evidentes em peças grandes e de geometrias complexas.

Os moldes, equipamentos auxiliares de corte e manuseio, desmoldantes e demais produtos auxiliares são os mesmos usados para laminação manual e discutidos na parte 2 deste capítulo.

2 – Resinas e gelcoats para laminação com pistola. Para ser usadas em laminação com pistola, as resinas e os gelcoats devem ser pré-acelerados, isto é, devem ser fornecidas contendo cobalto. Como vimos em capítulo anterior, os gelcoats são formulados com altos teores de sílica pirogênica, que adsorvem gradualmente o cobalto, reduzindo sua eficiência e alongando o tempo de gel. Os gelcoats contendo altos teores de sílica coloidal geralmente são fornecidos sem acelerador de cobalto, para evitar desvios imprevisíveis no tempo de gel. Para assegurar estabilidade do tempo de gel, o acelerador de cobalto deve ser adicionado ao gelcoat pelo transformador, antes de iniciar a laminação. Os fabricantes de gelcoats geralmente atenuam esse problema substituindo parte da sílica pirogênica por argilas organofílicas, que não adsorvem cobalto e não afetam o tempo de gel.

Comparadas aos gelcoats, as resinas usadas para fazer as lâminas estruturais têm menor índice tixotrópico e podem ser pré-aceleradas sem grandes prejuízos no tempo de gel, mesmo se armazenadas por longos períodos.

Da mesma maneira que no processo manual, a laminação com pistola pode ser feita com vários tipos de gelcosts e de resinas. A escolha do produto mais apropriado leva em conta o custo e o desempenho desejado para a peça. Vamos primeiro falar dos tipos de gelcoats.

- *Os ortoftálicos tem baixo custo e são preferidos para uso em ambientes secos e que não exigem grande retenção de brilho em presença de radiação UV ou de produtos químicos.*
- *Os isoftálicos são usados em ambientes úmidos ou moderadamente agressivos.*
- *Os iso-NPG são usados apenas se a aplicação exigir alta retenção de brilho, como é o caso dos cascos de barcos.*
- *Os feitos de resinas vinil éster, DCPD, bisfenólicas, etc, não são produzidos comercialmente e seu uso é praticamente inexistente.*

Os gelcoats geralmente são feitos com resinas nobres, ao passo que as lâminas estruturais usam resinas de custo mais baixo. A única observação a ser feita neste caso é que, se a aplicação envolver impacto, ou cargas cíclicas, a resina de laminação deve ter alta tenacidade (alto alongamento na ruptura), para evitar o desenvolvimento de trincas no gelcoat. É sabido que as trincas no gelcoat são controladas pela resina usada nas lâminas estruturais do laminado.

Exemplo 1. *Um fabricante de barcos observa a ocorrência de trincas no casco, nas posições das nervuras. Essas trincas aparecem apenas no gelcoat. Os laminados estruturais contem fibras que impedem o crescimento de trincas visíveis a olho nu.*

É desejado evitar a formação dessas trincas no gelcoat.

A primeira sugestão, que nos ocorre de imediato, é fazer o gelcoat com resina de maior tenacidade. Isso de nada adianta. As trincas aparecem da mesma maneira.

A solução para esse caso é usar resina de alta tenacidade na lâmina estrutural que tem contato direto com o gelcoat. As trincas que aparecem no gelcoat têm origem nessa lâmina estrutural.

As resinas ortoftálicas são as mais usadas nas lâminas estruturais de estruturas feitas com pistola. As resinas de PET e de DCPD também são muito usadas. As resinas isoftálicas são usadas quase que unicamente para fazer gelcoats. Da mesma maneira, as bisfenólicas e as vinil éster são mais usadas para laminação manual ou filament winding na construção de equipamentos usados em ambientes agressivos.

Dependendo da aplicação, as resinas usadas para laminação manual, com pistola ou por filament winding, podem ser formuladas para ser retardantes de chama, ou resistentes aos raios ultravioleta, etc.

Os gelcoats e resinas usados para laminação com pistola têm menor viscosidade e são ativados para cura mais rápida que os usados para laminação manual.

3 – Equipamentos. Além dos equipamentos mencionados na parte 2 deste capítulo para laminação manual, o processo de laminação com pistola requer um pequeno investimento em máquinas e numa boa fonte de ar comprimido.

As máquinas gelcoateadoras diferem das laminadoras por não terem cortadores de fibras e também por terem bicos maiores para acomodar a alta viscosidade dos gelcoats. Fora isso, não existe diferença essencial entre esses equipamentos. Daqui para frente, para facilitar a apresentação do assunto, vamos falar apenas em laminadoras e resinas, lembrando que tudo que for dito para elas vale também para gelcoateadoras e gelcoats.

Essas máquinas de laminação são acionadas por ar comprimido, que movimenta as bombas da resina e do catalisador e o motor do cortador das fibras. A velocidade do motor que corta as fibras, assim como a vazão da bomba de resina, podem ser ajustadas variando a pressão do ar comprimido. A vazão de vidro pode ser aumentada usando roving de tex mais alto ou alimentando a máquina com duas bobinas, ou então aumentando a pressão do ar que aciona o cortador. Da mesma maneira, a vazão de resina, pode ser aumentada usando bico de maior diâmetro ou ajustando o suprimento de ar.

A vazão de resina deve ser ajustada antes de iniciar a laminação, em função da vazão de vidro. Esse ajuste é feito trocando o bico da pistola e mantendo a pressão do ar no nível mais baixo possível. A pressão do ar deve ser mantida baixa para evitar atomização excessiva, que causa grande perda de estireno, além de criar desconforto no ambiente de trabalho.

Nas máquinas dotadas de braço escravo, o teor de catalisador é acertado ajustando o curso do pistão da bomba de catalisador. O braço escravo nada mais é que uma barra de ligação entre os pistões das bombas de resina e de catalisador, de modo que cada batida da bomba de resina também gera uma batida da bomba de catalisador. A quantidade de catalisador bombeada por batida é acertada ajustando o curso do pistão da bomba de MEKP. Esse ajuste é feito fixando a posição do pistão da bomba do catalisador no braço escravo, que tem marcadas nele as posições correspondentes aos teores desejados. O braço escravo assegura que a dosagem do catalisador seja sempre constante e não varie em relação à resina ou ao gelcoat.

Vamos recapitular o funcionamento das máquinas laminadoras modernas. A resina é bombeada até a pistola por bombas pneumáticas. A vazão da resina deve ser ajustada em função do tex do roving e do teor de resina desejado. Esse ajuste deve ser feito trocando o bico da pistola e mantendo a pressão de ar na bomba no nível mais baixo possível. A vazão do catalisador é fixada pela posição do cursor no braço escravo. Uma vez fixada essa posição, o teor de catalisador não muda. O catalisador é bombeado até a pistola onde ele mistura de duas maneiras com a resina.

- *Mistura externa. Esse modo de mistura dispensa o uso de solvente para limpar o bico da pistola.*

- *Nas máquinas com mistura interna, o catalisador e a resina misturam dentro da pistola, antes de ser atirados no molde.*

As máquinas de mistura externa funcionam bem, mas as de mistura dão melhores resultados. As máquinas gelcoateadoras geralmente fazem mistura interna.

As pistolas com mistura interna devem ser limpas imediatamente após o uso, para evitar entupimento da câmara de mistura e do bico. Ao sair da pistola a resina (ou gelcoat) pode ser atomizada com ar comprimido ou com pressão hidráulica, sem ar. A atomização sem ar é preferida, porque minimiza a porosidade no laminado e libera menos estireno no ambiente de trabalho. Recentemente (1998) foi introduzido um novo sistema que aplica a resina sem atomização. Esse sistema, conhecido como “flow-chop”, tem emissão de estireno extremamente baixa, como a laminação manual. O capítulo 16 tem mais detalhes sobre medição e controle da emissão de estireno nos processos de molde aberto.

As laminadoras e as gelcoateadoras modernas (2001) são feitas exclusivamente com atomização hidráulica (airless) e braço escravo. As máquinas antigas, com atomização a ar, deixaram de ser produzidas e devem desaparecer em futuro próximo. Quanto ao modo de mistura do catalisador, é possível escolher entre a conveniência da mistura externa e a melhor qualidade da interna. Para aplicar gelcoats, a preferência parece ser para mistura interna.

4 – O Processo. A laminação com pistola tem muito em comum com a manual. São usados os mesmos moldes, os mesmos desmoldantes e muitas das limitações de um processo se aplicam também ao outro.

A laminação com pistola começa com a aplicação de desmoldante nos moldes, da mesma maneira que no processo manual. Em seguida vem o gelcoat, que é aplicado com gelcoateadoras dotadas de braço escravo, e atomização airless. Na parte 2 deste capítulo dissemos que para obter melhor acabamento de superfície, o gelcoat deve ser aplicado com pistola, mesmo nos processos manuais. A diferença é que na aplicação manual são usadas pistolas de caneco, usadas para tinta, em lugar das sofisticadas gelcoateadoras descritas nesta parte 3. Porém, muito do que dissemos sobre os gelcoats para laminação com pistola vale também para a laminação manual.

A resina e o gelcoat usados para laminação com pistola podem ser aquecidos para acelerar e melhor controlar o processo. Esse aquecimento é recomendado principalmente para regiões frias no período de inverno.

O gelcoat deve ser aplicado em várias passadas, para dar cobertura com camadas finas que facilitem a remoção do ar de atomização. Essa fase do processo é crítica, sendo responsável pela grande maioria dos defeitos e problemas encontrados na laminação com pistola. O capítulo 14 trata desses problemas.

As lâminas estruturais podem ser aplicadas imediatamente após o gelcoat atingir o tempo de toque. A laminação é feita sobre moldes limpos e com os cantos vivos devidamente massados. O operador deve confirmar que o catalisador está sendo atomizado antes de iniciar a laminação.

A laminação é iniciada cobrindo o gelcoat com resina antes da primeira lâmina estrutural. Essa base de resina serve para segurar as fibras de vidro e evitar que elas caiam quando aplicadas em paredes inclinadas. Serve também para molhar as fibras de baixo para cima, facilitando a remoção do ar. A primeira lâmina deve ser assentada no molde com esmero, para evitar falhas de laminação sobre o gelcoat. Essas falhas, como veremos no capítulo 9, são pré-condições para a formação de bolhas de água em piscinas e cascos de embarcações. Além disso, elas causam sérios transtornos e retrabalho nas peças que passam por estufa depois de pintadas. Para evitar retrabalho, principalmente em peças a ser pintadas, recomendamos que a segunda lâmina estrutural seja aplicada depois da cura da primeira, para evitar deslocamentos causados pela roletagem. Essa observação vale também para a laminação manual.

Na maioria das vezes, a laminação é iniciada pela parte mais baixa do molde, com passagens horizontais da pistola. O operador deve direcionar o jato de modo que as faixas horizontais cubram aproximadamente um terço da largura da faixa aplicada pela passada anterior, até cobrir todo o molde com uma lâmina de 2,0 a 2,5 kg/m², que corresponde a 1,3 a 1,7 mm de espessura. Essa lâmina deve ser roletada imediatamente após ser aplicada, para eliminar o ar e assentar as fibras, antes da resina gelar.

A segunda lâmina estrutural é aplicada como a primeira, porém com passadas verticais da pistola. E assim sucessivamente, sendo aplicadas tantas lâminas (sempre uma perpendicular à outra) quantas necessárias para a espessura desejada. Para efeito de planejamento, a espessura média das lâminas aplicadas com pistola pode ser considerada igual a 1,5 mm. Assim, uma peça de 3,3 mm de espessura total requer a aplicação de uma camada de gelcoat (0,3 mm), e duas lâminas de fibras e resina aplicadas com pistola.

A roletagem deve ser feita imediatamente após a aplicação de cada lâmina. Se a superfície laminada for muito grande, a roletagem deve ser iniciada antes de terminar a aplicação da lâmina. Essa é a maneira correta de trabalhar, sem esperar muito entre a aplicação da lâmina estrutural e a roletagem. Alguns laminadores, para ganhar tempo, aplicam duas ou três lâminas antes de iniciar a roletagem. Este procedimento não é recomendado, porque a grande quantidade de material dificulta a remoção do ar dessas camadas espessas, e o laminado fica cheio de bolhas, algumas de grande magnitude. Além disso, esse procedimento pode levar a queda do material aplicado em paredes inclinadas.

As peças muito espessas devem ser laminadas em estágios de 6,0 mm, para evitar altos picos de temperatura que causam empenamentos, tensões residuais, mau acabamento e danificam os moldes. Como regra geral, não se deve aplicar mais que 4 lâminas estruturais sem intervalo, sob pena de incorrer nos problemas citados. Assim, a laminação deve ser interrompida depois de aplicar 4 lâminas, ou 6,0 mm de espessura. Após o

resfriamento desses 6,0 mm, a laminação pode ser retomada, aplicando mais 6,0 mm, esperando o resfriamento, etc, até ser atingida a espessura final desejada. A máxima espessura aplicada de uma só vez depende da reatividade da resina, do teor de catalisador e do inibidor. Depende também do teor de resina no laminado e da temperatura do ambiente. Os 6,0 mm aqui mencionados representam uma recomendação de ordem geral, para chamar atenção para o problema.

Os laminadores têm por hábito banhar as lâminas recém aplicadas com resina, antes de iniciar a roletagem. Essa prática deve ser evitada, porque a quantidade de resina foi acertada antes pela calibração da laminadora e qualquer resina aplicada depois é excesso desnecessário que representa desperdício. Além disso, essa resina aplicada por cima da lâmina forma um filme superficial que dificulta a remoção do ar.

5 – Rebarbação. As rebarbas devem ser eliminadas no molde, da mesma maneira que dissemos para a laminação manual. Essa operação é feita com faca ou espátula, quando a resina passar por um estágio de cura que permita o corte. A rebarbação é feita simplesmente passando faca ou espátula ao longo da linha de corte previamente construída no molde para esse fim. O corte das rebarbas no molde é muito prático e conveniente, mas as bordas da peça ficam irregulares, sem precisão. O acerto final das bordas que requeiram precisão deve ser feito com lixadeira, depois da desmoldagem.

Se a rebarba não for eliminada no molde, a resina avança na cura a ponto de não mais ser cortada com faca. Nesses casos a rebarbação deve ser feita nas peças curadas, com discos de corte. Os discos de corte são necessários todas as vezes que a rebarbação for feita depois da resina estar completamente curada.

As operações de corte e lixamento devem ser feitas com água, para impedir geração de pó e manter as ferramentas resfriadas.

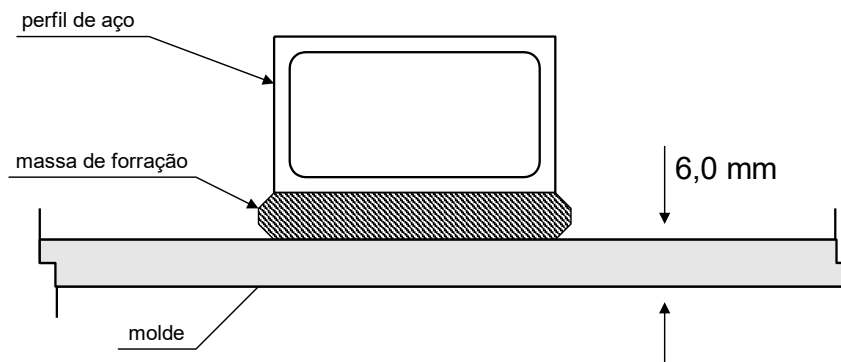
6 – Nervuração. As peças de compósitos geralmente têm pequenas espessuras e precisam ser nervuradas para não ficar muito flexíveis. As nervuras permitem fazer peças de grandes dimensões, leves, rígidas e de baixo custo. A largura, a altura e a distância entre as nervuras devem ser determinados em função das dimensões e da geometria da peça. Por exemplo, peças grandes exigem nervuras maiores que as pequenas. Peças de curvatura pouco acentuada exigem nervuras mais próximas que as de grande curvatura.

As nervuras podem ser laminadas diretamente na peça, sobre fôrmas de espuma rígida de poliuretano, ou meia-canais obtidas cortando axialmente tubos de papelão ou de PVC. Muitas vezes são usadas cascas de pequena espessura (2,0 mm) pré-moldadas com resina e fibras picadas. Essas fôrmas são posicionadas sobre as peças, acompanhando as curvaturas dela.

Algumas vezes são usadas nervuras pré-moldadas, de aço ou de madeira, que são revestidas com resina e fibras, ficando encapsuladas no laminado. É evidente que para igual geometria, as nervuras metálicas são muito mais rígidas que as laminadas diretamente.

As nervuras têm forte tendência a marcar gelcoats, o que é fácil de entender quando lembramos que os laminados encolhem ao curar e repuxam a peça. Esse repuxo marca o gelcoat e pode ser minimizado de várias maneiras, como descrito em seguida.

- **Nervuras pré-moldadas.** - As nervuras metálicas pré-moldadas são feitas em separado e depois coladas na peça. O ajuste é feito sobre forro de massa de baixo encolhimento, feita misturando 1 parte de resina com 4 partes de areia malha 40. O ajuste é feito interpondo essa massa entre a peça e a nervura, antes de comprimir manualmente um contra o outro. O excesso de massa expulso na compressão deve ser removido antes de curar. Essa massa deve ser aplicada em grande quantidade para assegurar contato integral e uniforme da nervura com a superfície. Essa massa tem baixo encolhimento e praticamente não marca gelcoats. A fixação final das nervuras é feita com tiras de manta fina, com 225 g/m². As nervuras pré-moldadas podem ser fixadas também usando adesivos estruturais que dispensam o uso da camada de manta M225 e asseguram absoluta ausência de encolhimento e marcação.



A figura mostra a massa de forração inserida entre nervura de aço e o laminado. Essa massa pode ser feita com 4 partes de areia e uma de resina, ou com material elastomérico (borracha).

- **Nervuras laminadas diretamente na peça.** Para minimizar as marcações no gelcoat, a área de contato dessas nervuras com as peças deve ser a mais larga possível. Além disso, essas nervuras devem ser laminadas após a cura plena do laminado estrutural. A resina usada para laminar as nervuras deve ser catalisada e acelerada para cura lenta, para evitar altas temperaturas e o encolhimento associado a elas. Na construção de moldes, as nervuras devem ser construídas esperando pela cura da lâmina anterior antes de aplicar a seguinte.

Áreas extensas e planas podem ser enrijecidas sem nervuras, com sanduíches de placas de espuma rígida de poliuretano cobertas com uma lâmina de manta M450. O material de núcleo deve ser colocado na peça após a cura do laminado estrutural e deve ser totalmente coberto pela lâmina de M450. As placas de espuma devem ser aplicadas sobre resina líquida. As placas devem ter as bordas chanfradas para evitar transições bruscas de

espessura. Essa técnica de enrijecimento evita marcações no gelcoat e serve também para minimizar empenamento de áreas planas.

7 – Cura. Para evitar deformações excessivas, as peças devem permanecer no molde até a cura plena. Empenamentos e deformações podem ocorrer se a peça for retirada do molde prematuramente, antes de suficientemente curadas. O grau de cura pode ser estimado medindo a dureza Barcol. O fabricante deve conhecer, para a resina usada, a dureza que corresponde à cura satisfatória.

As peças laminadas devem curar no molde. Algumas são curadas em estufa, outras na temperatura do ambiente. Se a cura for feita na temperatura do ambiente, é possível moldar duas e até quatro peças por molde por turno. O ciclo de moldagem depende do tamanho e complexidade da peça, do sistema de cura e também da temperatura do ambiente. Se a cura for feita em estufa, o ciclo de moldagem pode ser reduzido substancialmente. As estufas usadas, de ar quente ou de Infra-Vermelho, devem manter a temperatura abaixo de 50°C para evitar danos aos moldes. Para evitar empenamento, a desmoldagem deve ser feita depois da peça esfriar. Se for necessário fazer a desmoldagem antes da peça esfriar, para liberar os moldes, ela deve esfriar em gabarito. Para evitar deformação, a peça deve ficar plenamente apoiada até esfriar.

8 – Desmoldagem. A desmoldagem deve ser feita com cuidado para não danificar a peça ou o molde. Algumas vezes é conveniente moldar alças temporárias na peça, que servem de pontos de agarre. As alças são descartadas em seguida.

A desmoldagem pode ser facilitada inserindo cunhas de polietileno ou de madeira entre o molde e a peça. As cunhas devem ser feitas de material macio para não arranhar a peça ou o molde.

A grande maioria dos moldes são feitos com bicos para inserção de ar comprimido. Realmente o ar comprimido é muito útil e facilita a desmoldagem. Porém, seu emprego pode causar grandes deformações em áreas planas, que podem trincar se a desmoldagem for feita antes da cura plena do laminado. A grande pressão do ar – talvez 80 a 100 psi – pode deformar e trincar a peça.

9 –Acabamento nas duas faces. As peças laminadas com pistola têm acabamento liso e brilhante apenas nas superfícies que curam em contato com os moldes. As outras faces, que curam expostas ao ar, têm acabamento áspero. Essa limitação dos processos de molde aberto, pode ser resolvida usando uma técnica de laminação especial.

Para obter bom acabamento nas duas faces da peça, é necessário construir um molde e um contra-molde. A técnica de laminação consiste em aplicar gelcoat e parte do laminado estrutural no molde e também no contra-molde. Em seguida, e sem esperar pela cura da resina, as duas faces ásperas são cobertas com uma massa feita de poliéster e 5% de aerosil ou cabosil. Essa massa serve para colar as duas partes, quando o molde e o contra-molde são juntados e apertados um no outro. As duas metades do laminado curam sob pressão e ficam bem coladas. Depois da cura, o molde e o contra-molde são retirados deixando a peça com acabamento liso e brilhante, em gelcoat, nas duas faces. Essa

técnica é aplicável apenas a peças pequenas, devido a dificuldade de manusear e apertar moldes de grandes dimensões.

Apêndice 1

Comparando os processos de laminação

Em termos de sofisticação, a laminação com pistola representa um passo além da laminação manual. O que segue é uma comparação entre esses processos.

Moldes. Os dois processos usam essencialmente os mesmos moldes. A única diferença é que usados para laminação com pistola geralmente têm uma aba lateral para coletar o material aplicado nas bordas e impedir que ele caia no chão como “overspray”. Fora isso, que é uma particularidade não essencial, os moldes são iguais em tudo. Os dois processos usam moldes simples e baratos, que viabilizam a produção de peças grandes e complexas em baixas escalas.

Produtividade. Em geral a laminação com pistola é mais produtiva que a manual. As laminadoras e gelcoateadoras aplicam grandes quantidades de material por minuto e como a catalisação é feita imediatamente antes da roletagem, o tempo de gel pode ser encurtado. Além disso, o ligante das mantas demora para dissolver no estireno da resina e isso retarda a conformação delas no molde, aumentando o tempo de roletagem. As fibras picadas de roving não têm ligante e, ao contrario das mantas, molham e conformam com facilidade. Esse é o caso geral, mas existem as exceções. Por exemplo, peças grandes e desenvolvíveis, ou de pequena espessura, ou muito pequenas, podem ser feitas em menos tempo usando processo de laminação manual.

Portabilidade. Esta é a grande vantagem da laminação manual. Como ela pode ser feita sem máquinas laminadoras, ela dispensa o uso de ar comprimido e pode ser executada em qualquer lugar. Revestimentos e reparos no campo são feitos manualmente.

Peças complexas. A complexidade da peça esta relacionada com a produtividade. Já dissemos que em geral a laminação com pistola é melhor que a manual para fazer peças complexas e com curvas reversas.

Tamanho das peças. A laminação com pistola é mais adequada para fazer peças grandes. É claro que existem exceções. Se a peça for desenvolvível e tiver superfícies planas que facilitem a aplicação das mantas, essa situação pode ser invertida.

Matérias primas. Em essência, os dois processos usam as mesmas resinas e gelcoats. A grande diferença está nas fibras de vidro. A laminação manual é feita com mantas e tecidos, que custam muito mais que os rovings.

Alfaiataria. As perdas de alfaiataria que acontecem quando a manta é cortada para acompanhar o perímetro da peça, pode ser muito grande em alguns casos. Essa perda não existe quando a laminação é feita com roving.

Evaporação de estireno. A evaporação de estireno é maior na laminação com pistola que no processo manual. O capítulo 16 trata desse assunto com detalhes.

Perda de resina. Essa perda é maior na laminação manual que na feita com pistola, principalmente porque a resina catalisada gela no vasilhame de aplicação. Como na laminação com pistola a resina é catalisada imediatamente antes de ser atirada no molde, esse tipo de perda não existe.

Ambientes confinados. Essa é outra grande vantagem da laminação manual. A menor evaporação de estireno facilita o trabalho em ambientes confinados.

Controle de espessura. Na laminação manual esse controle é feito contando o número de lâminas de mantas e de tecidos. Cada manta M450 acrescenta 1,05 mm à espessura. Os tecidos T600 e T800 acrescentam apenas 0,85 mm por lâmina. Na laminação com pistola o controle é mais difícil de ser feito e requer a inserção de medidores de espessura nos laminados antes da resina gelar.

Investimento. A laminação com pistola requer investimento em um bom sistema de ar comprimido e em máquinas laminadoras e gelcoateadoras. Os demais investimentos são iguais nos dois casos.

Superfícies. Os dois processos dão uma superfície áspera e outra lisa. As diferenças entre as superfícies lisas, e que podem ser atribuídas aos processos, são muito sutis e difíceis de quantificar. Se o gelcoat da laminação manual for aplicado realmente com as mãos, usando rolos ou pincéis, o acabamento fica estriado e irregular. Mas, em geral a aplicação do gelcoat no processo manual é feita com pistolas de caneco, de modo que não se percebe qualquer diferença entre uma peça feita a mão e outra com pistola.

As diferenças perceptíveis são muito sutis e se devem essencialmente a duas causas. A primeira é o desenho ou retratação das fibras. Como as mechas do roving usado para laminar com pistola são mais grossas (tex mais alto) que as das mantas, as peças feitas com pistola têm maior tendência a apresentar desenho, ou retratação das fibras na superfície lisa. A segunda é a ondulação da superfície. Essa ondulação acontece porque as irregularidades da espessura da peça e da distribuição de resina retratam na superfície do gelcoat. Como os laminados feitos com pistola são menos regulares na espessura e na distribuição de resina, eles devem ter superfícies mais onduladas. Fora isso, as duas superfícies são iguais.

Mão de obra. Em termos de custo, ou produtividade, a laminação com pistola é melhor que a manual. Em termos de dependência da habilidade dos laminadores, a laminação manual facilita o controle da espessura, mas está mais sujeita a erros de dosagem do

catalisador. Os dois processos são intensivos em mão de obra e por isso são usados apenas para baixas ou médias escalas de produção.

Qualidade. Nos dois casos a qualidade depende da habilidade dos laminadores, mas a laminação com pistola é agravada pela grande dependência na habilidade do operador da laminadora.

Apêndice 2

Boas práticas para laminação com pistola

Muitos problemas encontrados na laminação com pistola podem ser atribuídos à operação ou manutenção inadequada das laminadoras. A operação adequada influi principalmente no corte e na aplicação das fibras de vidro. Pequenos cuidados na calibração, manutenção e montagem das laminadoras facilitam o trabalho do operador, melhoram a qualidade do laminado e aumentam a eficiência da laminação.

Os comentários que seguem chamam a atenção para os principais problemas encontrados no processamento das fibras de vidro na laminação com pistola.

O roving deve deslizar livre e desimpedido ao longo do braço da laminadora. Para isso são necessários olhais limpos e em número suficiente para evitar a formação de laços que podem causar embaraçamento. Um olhal cromado, ou de latão, com 8 cm de diâmetro, deve ser colocado imediatamente acima da bobina de roving. Este olhal evita a movimentação do roving de um lado para outro, reduz a separação das mechas e minimiza o embaraçamento. Os olhais de cerâmica devem estar limpos e em boas condições. Use um olhal o para cada bobina de roving. Nunca passe dois rovings por um mesmo olhal. Olhais limpos e isentos de trincas ou lascamentos minimizam o atrito e reduzem a formação de penugem.

Não use mais que 6 olhais. Excesso de atrito causa quebra de filamentos e forma penugem. Por outro lado, um número insuficiente de olhais deixa o roving livre para movimentar de um lado para outro, aumentando a separação das mechas e a possibilidade de embaraçamento.

Evite respingos de resina na bobina de roving. Essa contaminação pode causar embaraçamento quando o roving for desenrolado.

O embaraçamento das fibras pode ser reduzido diminuindo a velocidade de puxamento. Isso pode ser feito trabalhando com duas bobinas de roving ou usando bobinas de maior tex. Além disso, os olhais devem estar sempre limpos, em bom estado e igualmente espaçados ao longo do trajeto do roving.

Para facilitar o corte das fibras de vidro, o rolo e as lâminas do cortador devem estar em boas condições. Os rolos gastos e com marcas de lâminas devem ser substituídos. Os rolos devem ter dureza entre 50 e 60 Shore A. Se a dureza for muito alta fica difícil partir o motor pneumático. Se muito baixa, ocorre aquecimento excessivo e dificuldade de corte. Os rolos podem ser de borracha ou de poliuretano.

As lâminas do cortador devem ser examinadas regularmente e substituídas quando gastas.

O rotor porta-lâminas deve ser posicionado de maneira correta. O rolo de corte deve encostar nele sem aperto e sem folga.

Elettricidade estática é um problema raro no clima úmido do Brasil. Porém, se a umidade relativa do ar cair abaixo de 40%, a eletricidade estática pode ser um problema. O ideal é trabalhar com umidade relativa (23°C) maior que 50%. Se a eletricidade estática incomodar, aterre a pistola. O aterramento pode ser feito conectando a pistola a tubulação metálica. A geração de eletricidade estática pode ser diminuída reduzindo o número de lâminas no cortador. Isso, porém pode prejudicar o assentamento e a dispersão das fibras.

Use rolo branco. Os rolos pretos têm negro de fumo e desenvolvem mais eletricidade estática.

As lâminas, assim como os rolos de corte, devem ser substituídas quando gastas. Lâminas ou rolos gastos aumentam o atrito e geram eletricidade estática, além de dificultar o corte e o espalhamento das fibras. As laminadoras têm três orifícios para alimentar o roving no cortador. Esses orifícios devem ser usados em rodízio para assegurar desgaste uniforme do rolo e das lâminas.

Se as fibras entupirem a saída da pistola, aumente a pressão de ar no soprador do cortador. Tome cuidado para não usar excesso de ar. Se a pressão for muito alta, as mechas desfibram e afetam o assentamento das fibras.

Ajuste o cortador para que as fibras picadas encontrem o jato de resina no centro do leque. Os rovings para laminação com pistola têm boa dispersão e bom assentamento no molde. Para otimizar a dispersão, as fibras picadas devem encontrar o jato de resina no centro do leque. A dispersão das fibras pode ser melhorada ajustando o ponto de encontro delas com o jato de resina. Em geral as fibras devem encontrar o jato de resina 5 a 10 cm depois do bico da pistola.

A válvula que controla o ar do soprador na câmara de corte deve ser ajustada para evitar entupimento e melhorar a dispersão das fibras. Se pouco aberta, o fluxo de ar é pequeno e a dispersão insatisfatória. Se muito aberta, o excesso de ar pode desfibrar as mechas e formar montinhos de fibras no molde, que são difíceis de roletar, deixando o laminado com péssima aparência. Esses montinhos podem ser causados também por lâminas ou borrachas gastas e borrachas muito macias.

Quanto menor o comprimento das fibras, melhor é o espalhamento. As fibras longas formam leque estreito que não espalham bem e formam montinhos difíceis de roletar e impregnar. Lembrar que as fibras muito curtas aumentam a incidência de eletricidade estática.

Eventualmente pode ser encontrada uma ou outra bobina de roving com má dispersão, causada por excesso de tratamento superficial nas mechas. Essas mechas não espalham depois do corte e caem formando “palitos” no molde. Nesses casos, depois de reclamar com o fabricante, pode ser conveniente instalar barras paralelas para separar as mechas coladas.

A laminadora deve ser calibrada ajustando a pressão de ar na bomba da resina e no cortador das fibras. Mudanças na viscosidade da resina ou no tex do roving alteram a relação vidro/resina no laminado. Por isso a laminadora deve ser calibrada sempre que ocorrer variações importantes na temperatura. A calibração é feita coletando simultaneamente durante 15 segundos as fibras e a resina em dois sacos plásticos. Depois dessa coleta, o conteúdo de cada saco é pesado para determinar a relação vidro/resina.

A aparência do laminado pode ser melhorada atentando em três fatores.

- *O teor de vidro deve ficar entre 35% e 25%.*
- *A resina deve ser agitada para manter sua viscosidade e índice tixotrópico*
- *As fibras devem ser bem dispersas.*

Se o laminado tiver aparência seca, o teor de vidro pode estar muito alto. Troque o bico da resina por outro maior, ou reduza a velocidade do cortador. A pressão na bomba de resina também pode ser aumentada, mas isso aumenta a poluição do ambiente de trabalho.

Se o laminado ficar muito molhado, aumente o teor de vidro. Isso pode ser feito aumentando a velocidade do cortador ou usando um bico de resina de menor diâmetro.

Se o pico exotérmico for muito alto, o laminado fica com as fibras brancas. A temperatura de pico pode ser reduzida usando resina menos reativa, reduzindo o teor de MEKP, ou adicionando naftenato de cobre na resina. Outra coisa a fazer é evitar a laminação de espessuras maiores que 6 mm de uma vez.

Se o laminado escorrer em paredes inclinadas:

- *Aumente o teor de vidro*
- *Agite a resina para ativar o agente tixotrópico*
- *Reduza a quantidade de material aplicada por demão*

- *Rolete o laminado imediatamente após a aplicação de cada demão*

No Brasil, é muito comum os laminadores fazerem laminação seca, com baixo teor de resina e depois compensar isso aplicando resina pura, que molha o laminado. Essa prática causa dois problemas e deve ser evitada. O primeiro problema é que as fibras secas ficam arrepiadas e não assentam bem no molde. Outro problema é que a cobertura de resina forma uma barreira que dificulta a saída de ar do laminado. O ar ocluído é difícil de perceber e pode causar bolhas de grandes dimensões quando a peça for colocada ao sol ou passar em estufa.

Os cantos dos moldes devem ter raios maiores que 6 mm. Para melhorar a conformação em cantos vivos, corte as fibras em comprimentos pequenos, principalmente na primeira lâmina, sobre o gelcoat. Fibras menores conformam melhor, espalham bem, e geram menos perdas com rebarbas. Por outro lado, elas desgastam mais o cortador e podem gerar eletricidade estática.

Os cantos devem ser enchidos com massa feitas com fibras de vidro moídas e resina, ou então com roving contínuo (sem picar) embebido em resina e aplicado ao longo do canto.

O motor pneumático do cortador deve ser lubrificado após 8 horas de uso. Use 5 gotas de óleo 3 em 1.

Apêndice 3

Uso de calcita em laminados feitos com pistola

A principal motivação para usar cargas em laminados é de natureza econômica. As cargas, de baixo custo, substituem a resina e as fibras, de custo maior. Além do aspecto econômico, as cargas modificam algumas propriedades dos laminados. Por exemplo:

- *Reduzem a translucidez*
- *Reduzem empenamentos*
- *Reduzem o pico exotérmico*
- *Reduzem o coeficiente de dilatação térmica*
- *Aumentam a rigidez*
- *Podem aumentar ou diminuir o peso*
- *Podem melhorar ou piorar o acabamento*
- *Podem retardar a propagação de chamas.*
- *Reduzem a vida química pelo efeito Cavalo de Troia*

As cargas mais usadas nos laminados estruturais são a calcita, a alumina hidratada e a sílica. A sílica é uma carga inerte (alta resistência química), de baixa dilatação térmica, muito usada para fazer a camada base de revestimentos anticorrosivos. A alumina

hidratada é usada para retardar a propagação de chamas com baixa liberação de fumaça. A calcita é usada principalmente para reduzir custos de peças laminadas manualmente ou com pistola.

As grandes vantagens da calcita (carbonato de cálcio moído) em relação às outras cargas são seu baixo custo e sua pequena interferência na viscosidade da resina. O fato da calcita ter pequena influência na viscosidade do sistema permite o uso de altos teores que, juntamente com o baixo preço, fazem dela a melhor carga para redução de custos. Infelizmente a calcita tem algumas desvantagens, como resistência química insatisfatória e ligeira solubilidade em água, o que impede seu uso em ambientes corrosivos ou que permaneçam em contato prolongado com água. Nesse último caso, contato com água, os sais solúveis presentes na calcita podem exacerbar o surgimento de bolhas devido ao fenômeno de osmose. Os laminados carregados com calcita devem ser usados apenas em ambientes secos ou que tenham contato intermitente com água.

A calcita pode ser simplesmente misturada na resina usando batedores de hélice. O teor máximo de calcita é determinado pela viscosidade do sistema carga-resina, possível de ser laminado à mão ou com pistola. Este teor máximo é facilmente determinado na prática por tentativa e erro, em função do tipo e da viscosidade inicial da resina, do tamanho e formato das partículas de calcita, da temperatura ambiente e outras variáveis.

Os agentes umectantes permitem usar grandes quantidades de carga com pequeno incremento na viscosidade do sistema. Apesar da calcita ser facilmente misturada à resina com batedores comuns, melhores resultados são obtidos com misturadores de disco, que rompem os aglomerados de partículas, evitando entupimento do bico da pistola.

A resistência dos laminados com carga é menor que a dos sem carga. Isso se deve à redução da quantidade de fibras de vidro para acomodar o uso de carga. Porém, o que realmente interessa na grande maioria dos casos, não é a resistência do laminado, mas a rigidez, que aumenta com o uso de cargas. Assim, do ponto de vista estrutural, não existem grandes restrições ao uso de cargas.

A alumina hidratada e a calcita são misturadas na resina antes de fazer a laminação com pistola. A areia é muito abrasiva e não pode ser misturada na resina antes da laminação com pistola. As resinas contendo alumina hidratada ou calcita têm a viscosidade aumentada e isso muitas vezes dificulta a molhagem das fibras. Quando isso acontece, as ações que seguem podem minimizar esse problema

- *Usar resina de menor viscosidade*
- *Usar aditivos umectantes redutores de viscosidade*
- *Usar pistola com bico maior*
- *Aquecer a resina de laminação.*

A tabela 2 ilustra o uso de calcita em laminados de 3,0 mm de espessura.

	<i>Laminado A Sem calcita</i>	<i>Laminado B Com calcita</i>
<i>Espessura (mm)</i>	3,0	3,0
<i>% de vidro</i>	30 % (1,29kg/m ²)	20 % (0,95 kg/m ²)
<i>% de resina</i>	70 % (3,01 kg/m ²)	48 % (2,29 kg/m ²)
<i>% de calcita</i>	zero	32 % (1,53 kg/m ²)
<i>Densidade (g/cm³)</i>	1,43	1,59
<i>Peso (kg/m²)</i>	4,29	4,77

Tabela 2

Compara laminados de igual espessura com e sem calcita. A redução de custo resulta da substituição de parte das fibras e da resina pela calcita.

Na tabela acima, as densidades e os pesos dos laminados foram calculados pelas expressões:

$$d = \frac{1}{\frac{\%vidro}{2,6} + \frac{\%res.}{1,2} + \frac{\%calc.}{2,1}}$$

$$peso = d \times espessura$$

Onde

3,0 mm é a espessura dos laminados

2,6 g/cm³ é a densidade do vidro

1,2 g/cm³ é a densidade da resina

2,1 g/cm³ é a densidade da calcita

d é a densidade do laminado em g/cm³

No exemplo apresentado, a quantidade de fibras de vidro no laminado com calcita caiu 26%, de 1,29 kg/m² para 0,95 kg/m². A quantidade de resina caiu 24%, de 3,01 kg/m² para 2,29 kg/m². O peso do laminado aumentou 11%, de 4,29 kg/m² para 4,77 kg/m². A espessura dos laminados não foi alterada, permanecendo igual a 3,0 mm nos dois casos.

CAPÍTULO 7

Filament winding

1 – Introdução. Filament winding é um processo de laminação que enrola fibras UD impregnadas com resina em moldes (mandris) cônicos ou cilíndricos. As figuras 1 e 2 ilustram o processo. Podemos observar que as fibras contínuas mergulham numa banheira onde são impregnadas por resina líquida devidamente catalisada e acelerada, antes de passar por um pente para formar um feixe paralelo. Após o pente, o feixe de fibras paralelas é agrupado numa faixa de largura W que é enrolada no molde giratório. A largura W da faixa enrolada é definida por um arco compactador que serve também a importante função de achatar as fibras no molde. O conjunto formado pela banheira, pelo pente e pelo arco compactador é acoplado a um carro com movimento de vai-vem paralelo ao molde. A combinação dos movimentos de rotação do molde com o de translação do carro, faz com que as faixas de largura W descrevam hélices de passo constante.



Figura 1

A foto mostra a aplicação da primeira lâmina helicoidal de fibras UD sobre barreira de corrosão previamente umedecida com resina. Observe que após passar pelo pente, o feixe de fibras é aglutinado no

arco compactador para formar a faixa de largura W que é enrolada no mandril. A qualidade das lâminas UD é determinada pela curvatura e pela distância desse arco ao mandril.

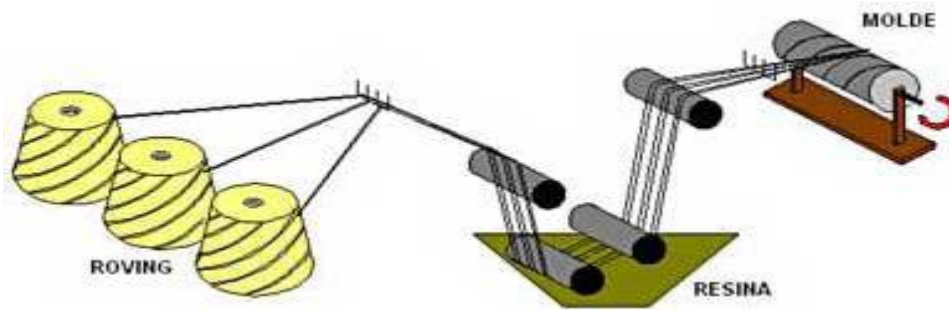


Figura 2

Laminação por enrolamento. As fibras UD são impregnadas com resina antes de ser enroladas no mandril. O desenho mostra o pente, mas não mostra o importante arco compactador.

A figura 2 mostra a banheira e o pente correndo paralelos ao eixo do mandril, com velocidade constante. O mandril gira com velocidade também constante. A figura não mostra o importante arco compactador, que aglutina o feixe de fibras em faixas homogêneas de largura adequada para o enrolamento. O ângulo θ é informado pelo projetista. A largura W da faixa, as velocidades de rotação e de translação, o número de passadas do carro e a quantidade de bobinas de roving, são determinadas pelo fabricante. Note que o ângulo de enrolamento é medido tomando como referência o eixo longitudinal “x” do mandril.

A cobertura completa do mandril (molde) com duas lâminas (uma com ângulo $+\theta$, outra com ângulo $-\theta$) requer “n” idas e “n” retornos do carro. São necessárias, portanto, “2n” passadas do carro para construir duas lâminas. A largura W das faixas deve ser determinada para cobrir o mandril com 2 lâminas em “2n” passadas. No apêndice deste capítulo, vamos descrever este processo de enrolamento, conhecido como laminação cruzada, mostrando com detalhes as equações que o controlam. A figura 3 mostra os detalhes geométricos do processo.

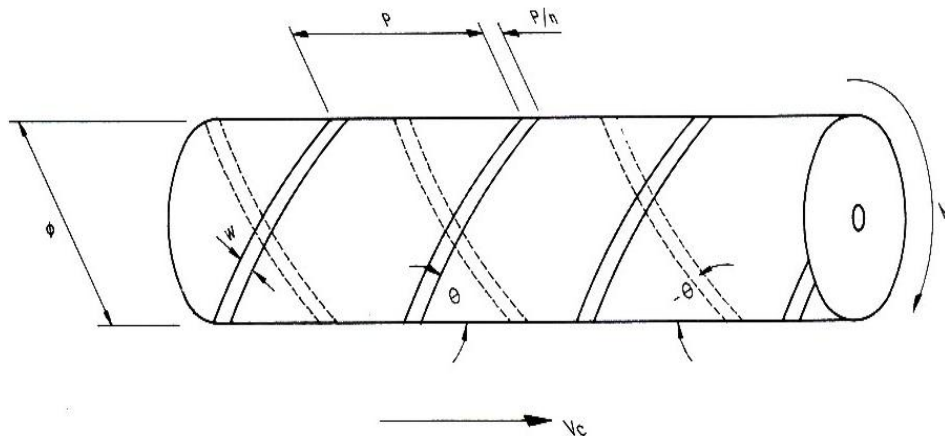


Figura 3

Detalhes geométricos do processo de enrolamento com laminação cruzada. O mandril é completamente coberto por 2 lâminas com “2n” passadas, isto é, “n” idas e “n” retornos do carro. A cobertura completa do mandril implica na aplicação de 2 lâminas, uma com ângulo $+\theta$ e outra com ângulo $-\theta$.

Na primeira passada do carro, as fibras UD descrevem no mandril uma hélice de ângulo $+\theta$. No retorno do carro, elas descrevem outra hélice com ângulo $-\theta$, mostrada pontilhada na figura 3. Essas duas hélices, formadas na ida e no retorno do carro, completam um ciclo. Em seguida o ciclo é repetido com a aplicação de mais duas hélices de ângulo $+\theta$ e $-\theta$. Esse procedimento é executado “n” vezes, até as hélices cobrirem completamente o mandril. Portanto, após “n” idas e “n” voltas do carro, isto é, após “n” ciclos, ou “2n” passadas, o mandril fica completamente coberto com duas lâminas de fibras UD, uma com ângulo $+\theta$ e outra com ângulo $-\theta$.

O laminado descrito na figura 3, com as fibras UD cruzando em ângulos $\pm \theta$, é conhecido como laminado cruzado. Os ângulos de enrolamento usados comercialmente são $\theta = \pm 55$ graus (tubos aéreos sem ancoragem) e $\theta = \pm 70$ graus (tanques, tubos enterrados e tubos aéreos ancorados). Os laminados cruzados feitos com esses ângulos são representados como UD55 e UD70.

O apêndice 2 deste capítulo apresenta as expressões matemáticas que governam o processo de fabricação de laminados cruzados. O parâmetro “n” desempenha um papel muito importante nesses processos, porque ele determina a largura da faixa W. No caso muito especial de “n” ser igual a 1 ($n = 1$), o mandril é coberto com apenas 1 ciclo e o enrolamento é conhecido como circunferencial. O enrolamento circunferencial, portanto, é um caso particular do cruzado, com $n = 1$.

2 - Enrolamento circunferencial (hoop winding). O enrolamento circunferencial é muito simples, pois não exige combinações complexas de engrenagens para acionar o mandril, movimentar o carro e descrever as hélices de ângulos $\pm \theta$ do enrolamento cruzado. A largura das faixas usadas para fazer enrolamento circunferencial depende do ângulo de enrolamento e do diâmetro do cilindro.

$$W = \pi \times D \times \cos\theta$$

Onde W é a largura da faixa, D é o diâmetro do mandril e θ é o ângulo de enrolamento.

A equação acima indica que a largura da faixa pode ficar proibitivamente grande para grandes diâmetros. Por exemplo, um cilindro de diâmetro $D = 2\,000$ mm feito por enrolamento circunferencial com ângulos $\theta = \pm 70^\circ$ exige faixa de largura

$$W = \pi \times 2\,000 \times \cos 70 = 2140 \text{ mm}$$

Essa largura de faixa é muito grande, indicando que os cilindros de grandes diâmetros devem ser feitos com enrolamento cruzado ou pelo processo hoop-chop descrito a seguir.



No processo de enrolamento circunferencial o mandril é coberto com apenas duas passadas do carro, com lâminas de ângulos $\pm \theta$ aplicadas em apenas 1 ciclo. Para manter o ângulo de enrolamento, a largura da faixa varia com o diâmetro do mandril.

3 - Laminação hoop – chop. O enrolamento circunferencial é muito simples, mas impraticável para grandes diâmetros. Nesses casos, o fabricante tem duas alternativas.

- Ele pode fazer o laminado com faixas de largura W pré-definidas para cobrir o mandril com duas lâminas após “ $2n$ ” passadas do carro. Este é o enrolamento cruzado, que exige máquina de laminação sofisticada. A vantagem do enrolamento cruzado é a liberdade de escolher o ângulo de enrolamento.
- Ou então ele faz o enrolamento circunferencial, sem se preocupar com o ângulo das fibras, que é determinado pelo diâmetro do mandril e pela largura da faixa.

Se o fabricante optar pelo enrolamento circunferencial, e se o diâmetro do cilindro for grande, o ângulo de enrolamento pode ficar próximo de 90° . Por exemplo, se o cilindro tiver 2 000 mm de diâmetro e o enrolamento for feito com faixas de largura $W = 200$ mm, o ângulo de enrolamento é

$$W = \pi \times D \times \cos\theta$$

$$200 = \pi \times 2\,000 \times \cos\theta$$

Que resulta em $\theta = 88$ graus

Os laminados de fibras UD com ângulos próximos de 90° têm pouca resistência na direção axial, perpendicular às fibras, podendo sofrer danos no manuseio. Para evitar isso, o fabricante inclui fibras picadas no laminado estrutural. O teor de fibras picadas deve ser estabelecido para dar ao laminado cilíndrico a resistência axial desejada.

Portanto, a aplicação simultânea de fibras picadas e de fibras UD permite construir laminados cilíndricos de grandes diâmetros com enrolamento circunferencial e sem as

complicações do enrolamento cruzado. O processo de laminação que combina fibras picadas e fibras UD é conhecido como “hoop-chop”. No processo hoop-chop, as fibras UD contribuem as propriedades circunferenciais do laminado, enquanto as fibras picadas resistem aos esforços axiais. O processo “hoop-chop” é muito usado para produzir tubos, dutos e tanques de grandes diâmetros.



O processo hoop-chop aplica fibras UD secas, sem resina, na direção circunferencial. Esta foto mostra as fibras picadas e a resina sendo aplicadas com pistola. Este processo é muito usado para fazer tanques, dutos e tubos de grandes diâmetros.

Existe uma variante do processo hoop-chop em que a espessura total do laminado é construída com uma única passada do carro. Ou, como normalmente se faz, mantendo o carro fixo e movimentando o mandril. A velocidade nesse caso deve ser muito baixa, para permitir a construção da espessura total com uma única passada. Esse processo é usado nas máquinas Drostholm de laminação contínua para fazer tubos, tanques e dutos com ou sem núcleo de areia.

As equações que calculam o número N de bobinas de roving e o ângulo θ de lâminas feitas por enrolamento circunferencial com 70% de vidro são

$$N = 13510 \times \frac{t \times W}{TEX}$$

$$W = \pi \times D \times \cos\theta$$

Onde

N é o número de bobinas

t é a espessura da lâmina em mm

TEX é o número de gramas/km do roving

W é a largura da faixa em cm

θ é o ângulo de enrolamento

Exemplo 1. Determinar o número de bobinas e o ângulo de enrolamento para o seguinte enrolamento circunferencial.

São dados:

$D = 2\,000\text{ mm}$ é o diâmetro do cilindro

$t = 0,85\text{ mm}$ é a espessura das lâminas

$W = 300\text{ mm}$ é a largura da faixa

O número de bobinas deve ser

$$N = 13510 \times \frac{t \times W}{\text{TEX}}$$

$$N = 13510 \times \frac{0,85 \times 30}{2200}$$

$N = 157$ bobinas

O ângulo de enrolamento é

$$\cos\theta = \frac{W}{\pi \times D}$$

$$\cos\theta = \frac{300}{\pi \times 2\,000}$$

De onde obtemos

$\theta = 87,3$ graus



Processo hoop-chop de laminação contínua. As fibras UD são enroladas secas. A resina e as fibras picadas caem por gravidade na geratriz superior do mandril. Esse processo aplica também núcleos de areia para fazer tubos enterrados. Cortesia NOV/Polyplaster



O processo hoop-chop de laminação contínua faz tubos de qualquer comprimento. Cortesia NOV/Polyplaster

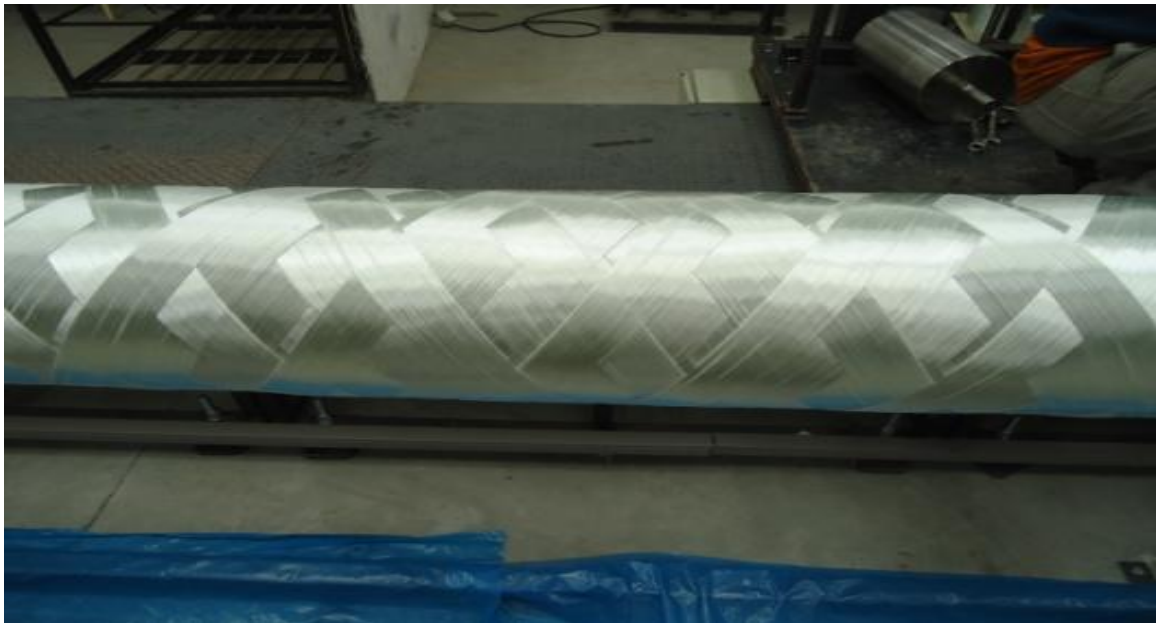
Apêndice 1

$\Theta = \pm 55^\circ$. Um ângulo especial.

Um tópico interessante do processo de enrolamento cruzado é o muito citado ângulo $\theta = \pm 55^\circ$. De onde vem esse ângulo e em que condições ele é aplicável? É isso que vamos ver agora.

O ângulo de enrolamento ótimo para estruturas cilíndricas fechadas, submetidas a pressão interna (vasos de pressão e tubulações aéreas não ancoradas) pode ser determinado por dois critérios.

- O primeiro leva em conta que nesses casos a tensão na direção circunferencial “y” é o dobro da tensão na direção axial “x”. Considerando esse fato – válido apenas para vasos de pressão e para tubos aéreos não ancorados – fica fácil determinar o ângulo de enrolamento ótimo, isto é, aquele no qual a resistência do laminado na direção circunferencial (onde as tensões são duas vezes as axiais) seja exatamente o dobro da resistência na direção axial. Isso leva ao ângulo ótimo $\theta = \pm 55^\circ$.
- O segundo critério considera que a maior resistência do cilindro à infiltração e à exudação é obtida quando a tensão na direção transversal das fibras for minimizada. Esse critério leva ao mesmo ângulo ótimo $\theta = \pm 55^\circ$.



A foto mostra as fibras de vidro UD enroladas com ângulo $\theta = \pm 55$ graus. Para melhor ilustrar o processo, as fibras foram enroladas secas, sem resina. Foto cortesia Fibermaq

Vemos que os dois critérios – resistência e infiltração/exudação – levam ao mesmo ângulo ótimo. A figura 4 mostra a variação das tensões na direção 1 e na direção 2 das lâminas UD de vasos de pressão. Deve ser notado que para $\theta = \pm 55^\circ$ a tensão é máxima na direção 1 das fibras e mínima na direção transversal 2. Esse ângulo $\theta = \pm 55^\circ$ é realmente muito interessante. Ele permite fazer estruturas cilíndricas fechadas com máxima resistência à ruptura e à exudação/infiltração.

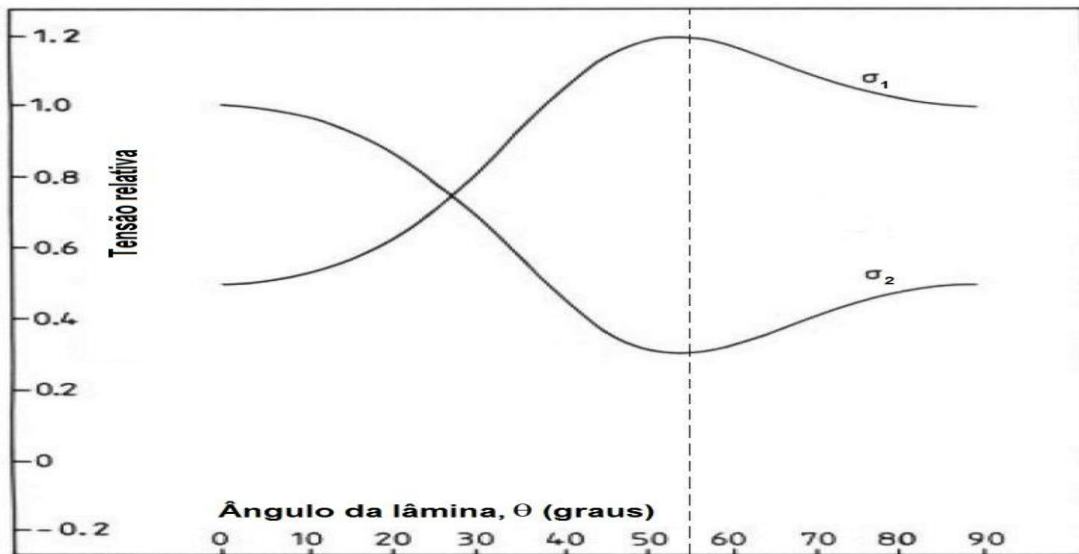


Figura 4

Mostra a variação das tensões nas direções 1 e 2 de lâminas UD em vasos de pressão, em função do ângulo de enrolamento. Observe que para $\theta = \pm 55^\circ$ a tensão é máxima na direção 1 e mínima na direção 2. O ângulo $\theta = \pm 55^\circ$ é adotado para fazer vasos de pressão com máxima resistência à ruptura e à exudação.

Assim, para otimizar o desempenho de laminados cilíndricos sob pressão interna e com as extremidades fechadas, as fibras UD devem ser enroladas fazendo ângulo $\theta = \pm 55^\circ$ com o eixo axial. Lembramos que essa afirmação é válida apenas se o cilindro for fechado e for submetido a pressão interna, como é o caso de vasos de pressão e de tubos aéreos não ancorados.

Se a estrutura cilíndrica for submetida apenas a tensões circunferenciais (reservatórios verticais e tubulações ancoradas), a solicitação axial é zero e o ângulo de enrolamento ótimo é $\theta = 90^\circ$. Nesses casos, as fibras UD deveriam ser enroladas na direção circunferencial, com ângulo o mais próximo possível de 90° . Na prática, porém, os laminados devem ter alguma resistência na direção axial para acomodar solicitações de manuseio, vento e sísmicas. Por isso, nesses casos, a laminação é feita com ângulo $\theta = \pm 70^\circ$ ou pelo processo hoop-chop.



O enrolamento helicoidal pode fazer vasos de pressão sem emendas entre o cilindro e as calotas. Foto cortesia IBCom.

Apêndice 2

Equações para enrolamento cruzado

A figura 5 mostra alguns parâmetros do processo de enrolamento cruzado. Observando a figura, notamos que cada passagem do carro descreve uma hélice que cobre a distância p/n sobre a geratriz do mandril. São necessárias, portanto, n idas e n voltas do carro para completar duas lâminas, uma com ângulo $+\theta$ e outra com ângulo $-\theta$.

Os 16 parâmetros que definem o processo de laminação cruzada são:

- D é o diâmetro do mandril
- H é a altura (comprimento) do cilindro a ser laminado
- V é a velocidade do carro
- Θ é o ângulo de enrolamento
- P é o passo da hélice
- W é a largura da faixa
- RPM indica as rotações do mandril por minuto
- n é o número de passadas do carro para cobrir o mandril com uma lâmina
- t é a espessura da lâmina UD
- N é o número de bobinas de roving

- *TEX* é a densidade linear do roving (g/km)
- *PS* é a velocidade de puxamento do roving (pull speed)
- (*res*) é o teor de resina por peso (geralmente 0,30)
- (*UD*) é o teor de fibras UD por peso (geralmente 0,70)
- ΔT é o tempo para o carro inverter a velocidade
- *T* é o tempo para completar 1 ciclo (1 ida e 1 retorno do carro)

Para derivar as equações que controlam o processo de enrolamento cruzado, vamos imaginar o laminado cilíndrico cortado ao longo de uma geratriz qualquer e planificado, isto é, estendido no plano, como mostra a figura 5.

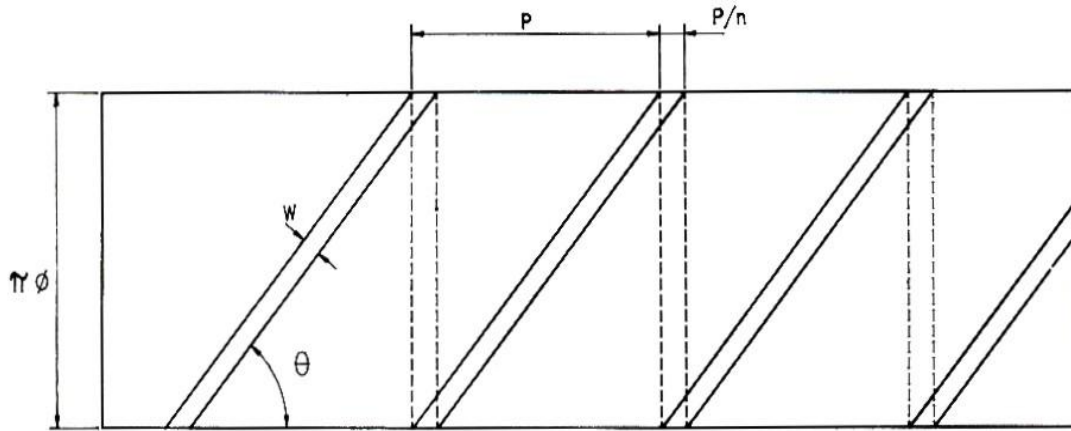


Figura 5

Mostra o laminado planificado. O enrolamento helicoidal é governado por equações matemáticas simples que conectam a geometria do cilindro com os parâmetros do processo.

Inspecionando a figura 5, podemos derivar várias relações entre os parâmetros geométricos do processo. Em seguida apresentamos 4 delas.

$$PS = RPM \times \frac{\pi \times D}{\sin \theta}$$

$$W = \frac{\pi \times D \times \cos \theta}{n}$$

$$P = \frac{n \times W}{\sin \theta}$$

$$V = RPM \times \frac{\pi \times D}{\tan \theta}$$

Essas 4 equações ligam 8 dos 16 parâmetros envolvidos no processo. Elas são sempre válidas e podem ser expressa de várias maneiras, todas levando aos mesmos resultados.

A velocidade de puxamento das fibras, PS, é arbitrada pelo fabricante levando em conta o comprimento da banheira e o tempo necessário para impregnar as fibras. Banheiras longas permitem altas velocidades PS, o que é bom para a produtividade.

O número “n” de passadas do carro também é arbitrado pelo fabricante. A largura W da faixa é inversamente proporcional a “n”. O significado de “n” é fácil de entender. Suponha $n = 5$. Se $n = 5$, são necessárias 5 idas e 5 voltas (5 ciclos, 10 passadas) do carro para completar duas lâminas, uma com ângulo $+\theta$ e outra com ângulo $-\theta$.

Em princípio, “n” pode ter qualquer valor. Mas, para evitar superposição de faixas na reversão do carro, “n” deve ser um número primo, como 1, 2, 3, 5, 7, 11, 13, 17, etc.

Nota: De fato o número “n” não precisa ser necessariamente primo. Mas, se “n” não for primo, o fabricante deve evitar, ao reverter o carro, pular um número de faixas que seja múltiplo de “n”. Por exemplo, se $n = 12$ o fabricante não pode pular 2, 3, 4 ou 6 faixas na reversão do carro. Se isso não for observado, ocorre superposição de faixas num mesmo ciclo. Ao escolher um número primo para “n”, o fabricante tem liberdade de pular qualquer número de faixas. Portanto, recomendamos que “n” seja um número primo.

A largura W da faixa deve cobrir completamente o mandril com duas lâminas após “n” ciclos ou “2n” passadas do carro. Ela NÃO é igual à largura do pente localizado na saída da banheira. A largura W é controlada pelo arco compactador que ajunta o feixe de fibras que sai do pente. As fibras são enroladas depois de compactadas por esse arco, que deve ficar o mais próximo possível do mandril.

O arco compactador tem por função agrupar e achatar as fibras impregnadas para formar faixas densas, homogêneas e de largura W antes da laminação. Essas faixas são enroladas no mandril. Geralmente o compactador tem geometria circular, como o arco mostrado na figura 1. Porém, alguns fabricantes preferem compactar a faixa com duas barras soldadas para formar um “V”. O compactador (barras ou arco) deve ser posicionado bem próximo do mandril, para produzir faixas densas e uniformes de largura W.

As lâminas UD verdadeiras são aquelas compactadas com barras ou com arco. As lâminas UD sem compactação, como as do processo hoop-chop, são conhecidas como pseudo UD. As propriedades mecânicas dessas lâminas são idênticas. A única diferença entre elas está nos alongamentos transversais críticos, que são mais baixos para as pseudo UD. Essa é a razão pela qual os laminados feitos com lâminas UD verdadeiras não usam barreira de corrosão. Por outro lado, os laminados feitos sem o anel de compactação das fibras, com as lâminas pseudo UD, precisam de barreiras de corrosão.

Vamos mostrar a equação para computar o número “N” de bobinas de roving em função da espessura “t” das lâminas e da largura da faixa. Ao contrário das equações anteriores, que traduzem relações geométricas, essa equação depende do teor de vidro nas lâminas. O teor de vidro para lâminas UD é geralmente 70%. Porém, esse teor depende da preferência do fabricante.

A espessura da lâmina UD em mm é dada pela relação

$$t = \frac{\frac{N \times TEX}{W} \times \left(1 + \frac{(res)}{(UD)}\right)}{\frac{3,14}{2,62 - 1,42(UD)}} \times 10^{-4} \text{ mm}$$

O peso das fibras UD por lâmina e por metro quadrado é computado pela relação

$$[peso \text{ UD}] = \frac{N \times \left(\frac{TEX}{1000}\right)}{\frac{W}{100}} = 0,1 \times \frac{N \times TEX}{W} \text{ gramas/m}^2$$

Onde TEX é a densidade linear do roving em g/km, W é a largura da faixa em cm e N é o número de bobinas de roving.

O peso de resina por lâmina e por metro quadrado é

$$[peso \text{ resina}] = [peso \text{ UD}] \times \frac{(res)}{(UD)}$$

O tempo para reversão do carro é computado para evitar lacunas entre as faixas. Para isso, a laminação deve ser retomada após pular um número inteiro “k” de faixas. Isso leva à equação

$$\Delta T = k \times \frac{W}{RPM \times \pi \times D \times \cos \theta}$$

Onde ΔT é o tempo de reversão do carro e k é o número de faixas puladas durante a reversão. A escolha de um número primo para “n” evita a superposição de faixas, qualquer que seja o valor de “k”.

O tempo para completar duas lâminas, após “n” ciclos e “2n” passadas do carro, é

$$T = \left(\frac{H}{V} + 2\Delta T\right) \times 2n$$

Exemplo 2. Ajustar a máquina de enrolamento cruzado para fazer um tanque vertical atendendo às seguintes exigências.

São dados

- $D = 3\,000 \text{ mm}$
- $H = 6 \text{ m}$
- $\theta = \pm 70 \text{ graus}$
- $t = 0,5 \text{ mm}$ (espessura de cada lâmina. O par de lâminas tem espessura 1,0 mm)
- $TEX = 2200 \text{ g/km}$

O ajuste será feito usando as equações derivadas neste apêndice.

Vamos começar pela velocidade de puxamento “PS” do roving. Essa velocidade é definida pelo comprimento da banheira, para assegurar a completa impregnação das fibras. Ela não pode ser muito alta para que as fibras tenham tempo de absorver a resina ao passar na banheira. Vamos arbitrar $PS = 30 \text{ m/min}$.

A velocidade de rotação do mandril é computada para $PS = 30 \text{ m/min}$.

$$PS = RPM \times \frac{\pi \times D}{\sin \theta}$$

$$30 = RPM \times \frac{\pi \times 3}{\sin 70}$$

$RPM = 3$ rotações por minuto

A largura da faixa e o número de passadas “n” são definidos pela equação

$$W = \frac{\pi \times D \times \cos \theta}{n}$$

$$W = \frac{\pi \times 300 \times \cos 70}{n} = \frac{322,2}{n}$$

O valor de “n” (número primo) deve ser escolhido para dar largura de faixa adequada.

n	2	3	5	11	13	17
W (cm)	161,1	107,4	64,4	29,3	24,8	19,0

Podemos escolher $n = 13$ passadas, que resulta em $W = 24,8 \text{ cm}$. A escolha do número primo $n = 13$ elimina a possibilidade de superposição de faixas em um mesmo ciclo.

O passo da hélice é

$$P = \frac{n \times W}{\sin \theta}$$

$$P = \frac{13 \times 24,8}{\sin 70} = 343,1 \text{ cm}$$

O número de passos da hélice em uma passada do carro é

$$\left[\begin{array}{c} \text{Passos de hélice} \\ \text{por passada} \end{array} \right] = \frac{H}{P} = \frac{600}{343,1} = 1,75$$

A velocidade “V” do carro é

$$V = RPM \times \frac{\pi \times D}{\tan \theta}$$

$$V = 3 \times \frac{\pi \times 3}{\tan 70} = 10,3 \text{ m/min}$$

O número “N” de bobinas de roving de TEX 2200 é obtido da equação

$$t = \frac{\frac{N \times \text{TEX}}{W} \times \left(1 + \frac{(\text{res})}{(\text{UD})}\right)}{\frac{3,14}{2,62 - 1,42(\text{UD})}} \times 10^{-4} \text{ mm}$$

Sabendo que a espessura arbitrada para a lâmina é $t = 0,5 \text{ mm}$, e supondo o teor de vidro das lâminas seja $(\text{UD}) = 0,70$, temos

$$0,5 = \frac{\frac{N \times 2200}{24,8} \times \left(1 + \frac{0,30}{0,70}\right)}{\frac{3,14}{2,62 - 1,42 \times 0,70}} \times 10^{-4} \text{ mm}$$

$$N = 76 \text{ bobinas}$$

O peso das fibras UD por lâmina e por metro quadrado é

$$[\text{peso UD}] = 0,1 \times \frac{N \times \text{TEX}}{W} \text{ gramas/m}^2$$

$$[\text{peso UD}] = 0,1 \times \frac{76 \times 2200}{24,8} \text{ gramas/m}^2$$

$$[\text{peso UD}] = 674,2 \text{ gramas/m}^2$$

O peso de resina por lâmina e por metro quadrado é

$$[\text{peso resina}] = [\text{peso UD}] \times \frac{(\text{res})}{(\text{UD})}$$

$$[\text{peso resina}] = 674,2 \times \frac{0,30}{0,70}$$

$$[\text{peso resina}] = 288,9 \text{ gramas/m}^2$$

O tempo de reversão do carro é computado conforme conveniência do fabricante. A expressão para computar o tempo de reversão é

$$\Delta T = k \times \frac{W}{\text{RPM} \times \pi \times D \times \cos \theta}$$

Onde “k” é o número de faixas puladas na reversão do carro. Vamos arbitrar $k = 5$, isto é, vamos pular 5 faixas antes de retomar o enrolamento no sentido oposto.

$$\Delta T = 5 \times \frac{24,8}{3 \times \pi \times 300 \times \cos 70} = 0,13 \text{ minutos}$$

O tempo para enrolar duas lâminas, é

$$T = \left(\frac{H}{V} + 2\Delta T\right) \times 2n$$

$$T = \left(\frac{6}{10,3} + 2 \times 0,13 \right) \times 2 \times 13$$

$$T = (0,58 + 0,26) \times 2 \times 13 = 21,8 \text{ min}$$

Os cálculos indicam um tempo de reversão relativamente longo (0,13 min) em relação ao tempo para uma passada (0,58 min). Talvez o fabricante queira reduzir o tempo de reversão. Para isso ele deve adotar um valor de k menor que 5. Como sabemos, é possível adotar qualquer número k , porque $n = 13$ é um número primo.

Um tanque com altura $H = 6 \text{ m}$ e diâmetro $D = 3000 \text{ mm}$ tem 4,0 mm de espessura estrutural, necessitando 4 pares de lâminas. Isso implica em tempo total de laminação do costado

$$\left[\begin{array}{cc} \text{Tempo} & \text{para} \\ \text{laminar} & \text{costado} \end{array} \right] = 21,8 \times 4 = 87,2 \text{ minutos} \cong 1,5 \text{ horas}$$

Esse tempo pode ser reduzido de três maneiras

- Aumentado o comprimento da banheira (maior velocidade de puxamento das fibras)
- Aumentando o número de bobinas (maior espessura das lâminas)
- Reduzindo o tempo de reversão do carro

Terminamos assim o ajuste da máquina para fazer o enrolamento cruzado. Os valores computados estão na tabela abaixo.

Parâmetro	Valor
D Diâmetro	300 cm
W Largura da faixa	24,8 cm
V Velocidade do carro	10,3 m/min
RPM Rotações do mandril	3 rpm
n Número de passadas	13
θ Ângulo de enrolamento	± 70
P Passo da hélice	343,1 cm
PS Velocidade de puxamento das fibras	30 m/min
N Número de bobinas	76
TEX	2200
(UD) Teor de vidro	70%
(res) Teor de resina	30%

t <i>Espessura de cada lâmina</i>	<i>0,5 mm</i>
<i>Espessura total da estrutura</i>	<i>4,0 mm</i>
<i>Peso de vidro por metro quadrado e por mm de espessura</i>	<i>1,35 kg</i>
<i>Peso de resina por metro quadrado e por mm de espessura</i>	<i>0,58 kg</i>
ΔT <i>Tempo de reversão do carro</i>	<i>0,13 minutos</i>
T <i>Tempo para laminar duas lâminas (1 mm)</i>	<i>21,8 minutos</i>
<i>Tempo para laminar o costado (4 mm)</i>	<i>1,5 horas</i>

Capítulo 8

MOLDES ABERTOS

1 – Introdução. Os moldes usados para laminação manual ou com pistola podem ser feitos de aço - para ter vida longa - ou de madeira - para fazer poucas peças. Porém, na grande maioria das vezes eles são feitos de compósitos, usando vários tipos de resinas e diferentes técnicas de construção. A escolha das resinas e das técnicas de construção leva em conta os aspectos técnicos e econômicos do projeto, e também a rapidez desejada para terminar a feitura do molde.

Este capítulo trata apenas dos moldes de compósitos usados para fazer laminação manual e com pistola. Os tópicos seguintes serão abordados:

- *Regras de projeto*
- *Construção do modelo*
- *Construção do molde*
- *Amaciamento do molde*
- *Desmoldagem*
- *Manutenção e reforma*
- *Modificações*
- *Custo*

2 – Regras de projeto. Os processos de laminação manual ou com pistola são muito simples e não exigem muitas considerações de projeto. Entretanto, o projetista deve levar em conta alguns princípios básicos para aproveitar ao máximo a liberdade de criação e a versatilidade dos compósitos. Por exemplo, os compósitos permitem realizar projetos funcionais e esteticamente atraentes, mas esse benefício deve ser conciliado com a facilidade de laminar, desmoldar, transportar, montar e desmontar as partes integrantes. Além disso, os projetos devem prever também futuras necessidades de manutenção e de eventuais modificações no desenho.

A tabela 1 mostra algumas regras para projetar peças laminadas manualmente ou com pistola. Como pode ser observado, elas são praticamente iguais e os moldes usados para fazer laminação manual servem também para laminar com pistola. O projetista deve ficar atento para os aspectos seguintes:

2.1 – Facilidade de laminação. Os processos que usam moldes abertos são muito usados para fazer peças de grandes dimensões. Nesses casos, o projetista deve levar em conta a facilidade de acesso dos laminadores a todos os pontos da superfície do molde. Alguns moldes podem ser tão grandes a ponto de requerer o uso de andaimes para facilitar a laminação das peças.

<i>Detalhe de projeto</i>	<i>Laminação manual</i>	<i>Laminação com pistola</i>
<i>Raio interno mínimo</i>	<i>6 mm</i>	<i>6 mm</i>
<i>Peças vazadas</i>	<i>sim</i>	<i>sim</i>
<i>Rebarbação no molde</i>	<i>sim</i>	<i>sim</i>
<i>Rebaixos (molde partido)</i>	<i>sim</i>	<i>sim</i>
<i>Ângulo de saída mínimo</i>	<i>2 graus</i>	<i>2 graus</i>

<i>Espessura mínima</i>	<i>0,6 mm</i>	<i>1,5 mm</i>
<i>Espessura máxima</i>	<i>Ilimitada</i>	<i>Ilimitada</i>
<i>Variação de espessura</i>	<i>± 0,5 mm</i>	<i>± 0,5 mm</i>
<i>Incremento de espessura</i>	<i>Sem restrições</i>	<i>Sem restrições</i>
<i>Nervuras integrais</i>	<i>Sim</i>	<i>Sim</i>
<i>Insertos</i>	<i>sim</i>	<i>sim</i>
<i>Véu de superfície</i>	<i>Sim</i>	<i>Sim</i>
<i>Fator limitante do tamanho</i>	<i>Molde</i>	<i>Molde</i>
<i>Encapsulamento de chapas/perfis</i>	<i>Sim</i>	<i>Sim</i>
<i>Ressaltos</i>	<i>Sim</i>	<i>Sim</i>
<i>Costelas</i>	<i>Difícil</i>	<i>difícil</i>
<i>Nervuras coladas</i>	<i>Sim</i>	<i>Sim</i>
<i>Encapsulamento de rótulos</i>	<i>Sim</i>	<i>Sim</i>
<i>Alto relevo</i>	<i>Sim</i>	<i>Sim</i>
<i>Translucidez</i>	<i>Sim</i>	<i>Sim</i>
<i>Teor de vidro típico (por peso)</i>	<i>30% (mantas) ou 45% (tecidos)</i>	<i>30%</i>

Tabela 1

Regras de projeto para laminação manual ou com pistola.

2-2 – Facilidade de desmoldagem. A peça deve ser fácil de desmoldar. O encolhimento da resina no processo de cura pode facilitar ou dificultar a desmoldagem. Nos moldes fêmea, a resina encolhe separando a peça e facilitando a desmoldagem. Nos moldes machos acontece o oposto, e a peça encolhe fechando e apertando o molde. O projetista deve prever e evitar essas situações. Existem vários artifícios para facilitar a desmoldagem, e o projetista deve ficar atento a eles.

2-3 – Formas complexas. Superfícies curvas, difíceis de fazer em metal, são fáceis de moldar em compósitos. O projetista deve aproveitar ao máximo essa facilidade, não apenas para conceber contornos chamativos e atraentes, mas também para obter estruturas rígidas que dispensem ou minimizem o uso de nervuras. As superfícies planas e flexíveis devem ser evitadas e substituídas por formas complexas, que têm melhor aparência e maior rigidez.

2-4 – Distribuição de tensões. Ao contrário dos metais, os compósitos não aliviam tensões em pontos de descontinuidade geométrica. Os metais escoam e aliviam essas tensões, mas os compósitos não têm essa capacidade e podem desenvolver trincas nesses locais. Para minimizar isso, o projetista deve evitar variações bruscas de espessura e de geometria. As mudanças de espessura devem ser feitas com caimento gradual e os cantos vivos devem ser evitados.

2-5 – Emendas. As peças de compósitos devem ser construídas inteiriças, sem emendas. Entretanto, por razões de montagem, transporte, manutenção ou outras, as emendas podem ser inevitáveis. Nesses casos o projetista deve usar sua criatividade para facilitar a montagem e o transporte das partes, sem prejudicar os aspectos estéticos da peça.

3 – Construção do modelo. Os moldes de compósitos podem ser copiados de peças existentes ou construídos sobre modelos feitos de argila, de gesso ou de madeira. Muitas vezes é dito que o modelo deve reproduzir com fidelidade a superfície desejada para a peça. Essa afirmação é válida apenas para o acabamento superficial da peça, não para sua geometria. Se o modelo reproduzir fielmente a geometria da peça, os empenamentos resultantes da cura da resina fazem com que as peças moldadas deixem de reproduzir a geometria original. Assim, se o modelo tiver a geometria “correta”, e copiar com precisão a geometria desejada para a peça, ela provavelmente ficará deformada. Dai concluímos que para obter a geometria “correta” na peça é preciso projetar modelos “deformados”.

A deformação do molde deve ser igual e contrária à da peça. O problema está em conhecer a priori essa deformação, para que ela possa ser compensada no modelo e daí, por cópia, no molde. Esse assunto será abordado no capítulo que trata de empenamento. No momento vamos descrever o processo de construção do modelo e do molde supondo que não exista empenamento.

Os modelos são feitos de madeira, de gesso ou de argila. Em alguns casos eles podem ser construídos a partir de uma peça pré-existente, fazendo nela as modificações e adaptações desejadas. As técnicas de construção de modelos pertencem a atividades desvinculadas da tecnologia dos compósitos, e por isso não serão apresentadas aqui. Este capítulo trata apenas das técnicas usadas para construir moldes de compósitos. A breve descrição que segue trata apenas dos modelos grandes, feitos de madeira.

3-1 – Estrutura do modelo. A estrutura é feita com madeira compensada e serve para:

- *Assegurar as dimensões críticas.*
- *Dar rigidez e manuseabilidade ao modelo.*
- *Servir de base para o entabuamento.*

As pranchas transversais devem ser colocadas nas posições cujas dimensões são especificadas no desenho. Isso assegura a fidelidade dimensional nessas posições. As longitudinais são posicionadas da mesma maneira, ou conforme melhor aprouver ao modelista. Essas pranchas de madeira compensada devem ser cortadas e montadas de modo a acompanhar o contorno desejado para a superfície do modelo.

3-2 – Entabuamento. A superfície do modelo é formada por tábuas fixadas na estrutura. A escolha do entabuamento depende da complexidade dessa superfície. Os modelos de curvaturas simples podem ser feitos pregando tábuas finas e flexíveis na estrutura. Essas tábuas devem ter uma borda côncava e outra convexa para facilitar o encaixe entre elas e reduzir frestas nas juntas. Para minimizar o número de juntas, o entabuamento deve ser feito com tábuas largas.

As superfícies planas podem ser entabuadas com placas de fórmica. As reversas e complexas devem ser modeladas com argila, gesso ou espuma de poliuretano.

3-3 – Aba de contenção. No processo de laminação com pistola, o termo “overspray” é usado para designar o material (fibras e resina) que é aplicado fora do molde e que cai no chão. O material de overspray espalha no chão da fábrica e libera grande quantidade de estireno no ambiente de trabalho. As bordas dos moldes para laminação com pistola devem ter uma aba de contenção para coletar o “overspray” e reduzir a emissão de estireno. A largura da aba de contenção, medida a partir da linha de corte da peça, deve ter 15 a 20 cm.

3-4 – Masseamento. A superfície entabuada reproduz o formato da peça, mas não tem bom acabamento. O acabamento é obtido masseando, lixando e polindo a superfície. Primeiro as frestas são enchidas com massa plástica. Depois a superfície é massada e acertada para contorno. Por fim vem a lixa #120, aplicada com lixadeira orbital. O acerto do contorno e o lixamento devem ser repetidos até a superfície ficar lisa, regular e acompanhar com exatidão o formato desejado. O pó resultante pode ser removido com estopa.

A massa plástica pode ser feita “em casa”, tomando como base a formulação seguinte:

<i>Poliéster rígido</i>	<i>7 partes</i>
<i>Poliéster flexível</i>	<i>3 partes</i>
<i>Talco</i>	<i>10 partes</i>
<i>Estearato de zinco</i>	<i>0,5 partes</i>
<i>Estireno</i>	<i>variável</i>
<i>Acelerador e catalisador</i>	<i>variável</i>

Para evitar que a madeira absorva umidade, o lado não acabado do modelo, isto é, aquele oposto à superfície lisa, deve ser coberto com resina. Os locais para colocação de insertos ou para fixação de outros componentes devem ser marcados no modelo, de onde eles serão transferidos ao molde e depois para as peças. Feito isso, a superfície do modelo está pronta para receber o acabamento final.

3-5 – Acabamento do modelo. As marcas de lixa são eliminadas aplicando uma demão de gelcoat primer parafinado, que deve ser lixado com lixa d'água progredindo de #200 a #600. Depois do lixamento vem o polimento que dá acabamento liso e brilhante à superfície do modelo. O modelo está pronto para receber o selador.

Nota: O massamento e o acabamento com gelcoat primer aumentam as dimensões do modelo em 1 ou 1,5 mm. Isso deve ser levado em conta ao construir a estrutura de madeira.

3-6 – Superfícies especiais. Superfícies com acabamento especial podem ser incorporadas no modelo colando nele materiais que tenham o padrão desejado. Esse padrão é transferido ao molde e dele para as peças. Essas superfícies também devem ser seladas como descrito a seguir.

3-7 – Selador. O selador cobre as micro-porosidades superficiais, que dificultam a desmoldagem. Essas micro-porosidades estão sempre presentes, mesmo quando os gelcoat primers são formulados com agentes desaerantes e aplicados com múltiplas passagens da pistola. Veremos mais adiante que o selador deve ser aplicado também nos moldes.

3-8 – Desmoldante. O desmoldante é aplicado depois do selador. O álcool polivinílico é infalível como desmoldante e por isso é preferido nesses casos. Infelizmente ele não dá acabamento liso e brilhante e por isso é muitas vezes coberto com uma demão de cera. A cera dá o acabamento liso e brilhante, enquanto o álcool polivinílico assegura a desmoldagem. O processo termina com o polimento da cera. Geralmente os modelos são usados para fazer alguns moldes e depois deixados de lado para ser utilizados no futuro.

4 – Construção do molde. Para ter vida longa, os moldes devem atender algumas exigências. Por exemplo:

Devem ter boa estabilidade dimensional para acomodar variações de temperatura e de umidade.

Devem resistir ao ataque do estireno.

Devem aceitar com facilidade eventuais reparos e mudanças de desenho.

Devem ter boa resistência ao “chupamento”.

Nota: Chupamento é o termo usado para descrever a marcação das nervuras na superfície do molde. Mais adiante vamos citar com detalhes as causas desse fenômeno. Essa marcação é conhecida também como “retratamento”, ou simplesmente como “desenho” das nervuras.

Os moldes metálicos atendem bem às exigências de longevidade, mas são pesados e caros. Os de madeira são baratos e resistem bem ao chupamento, mas não têm estabilidade dimensional e têm vida curta. Os moldes metálicos não são usados nos processos de laminação manual ou a pistola. Os de madeira encontram aplicação apenas para fazer poucas peças. Como regra, os moldes para laminação manual ou com pistola são feitos de compósitos.

Os moldes de compósitos são leves, resistem bem ao estireno e têm excelente estabilidade dimensional. Para maior durabilidade eles devem ser feitos com resinas e gelcoats especiais, com alta temperatura de transição vítrea.

Vamos descrever a técnica usada para construir moldes de compósitos.

4-1 – Bico de ar. Os moldes devem ter pelo menos um bico para entrada de ar comprimido, mesmo que sua geometria seja favorável para desmoldagem e à primeira vista isso não pareça necessário. Os bicos são

colocados nos locais mais favoráveis para a desmoldagem, sobre o modelo, antes de aplicar o gelcoat. É melhor prevenir que remediar.

4-2 – Gelcoat. Os gelcoas para moldes devem satisfazer duas exigências que geralmente não são importantes nos usados em peças. Eles devem resistir ao ataque do estireno e devem ter alta estabilidade térmica. A resistência ao estireno é necessária para manter a superfície brilhante sem exigir polimentos freqüentes. A alta estabilidade térmica retarda o surgimento de ondulações superficiais causadas pela alta temperatura desenvolvida na cura das peças.

A resina usada para fazer gelcoats de moldes deve ter alta reatividade e alto peso molecular. Existe atualmente (1999) uma forte tendência a substituir as resinas isoftálicas de alta reatividade por vinil éster Novolac. A resina vinil éster Novolac tem excepcional resistência ao estireno e resiste como nenhuma outra às altas temperaturas.

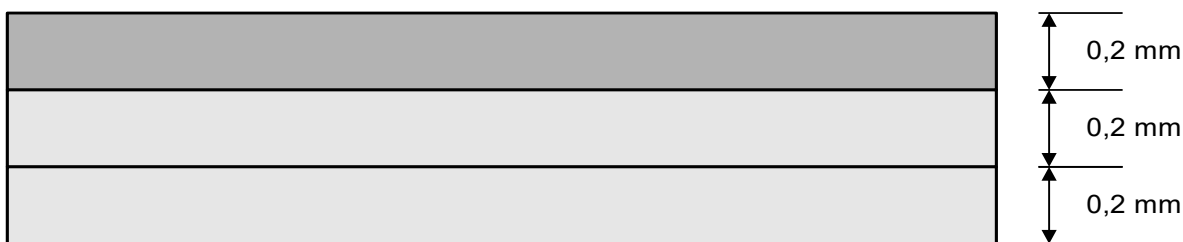
Os gelcoats isoftálicos e vinil éster novolac devem ser catalisados com MEKP's especiais para evitar espumação e porosidade. Detalhes sobre isso podem ser encontrados no livro "Cura e pós-cura de resinas poliéster e viniléster"

Nota: Lembrar que estamos recomendando resina viniléster novolac. As viniléster de bisfenol A não têm boa resistência a solventes nem a altas temperaturas e não devem ser usadas para fazer gelcoats de moldes.

Os gelcoats devem ser aplicados com pistola em duas camadas de cores contrastantes. O contraste de cores serve para avaliar desgaste e facilitar a programação de paradas para manutenção. A primeira camada deve ter baixo teor de pigmento (para não reduzir o brilho) e deve ser aplicada úmido sobre úmido em duas demãos de 0,2 mm cada. As demãos devem ser finas para facilitar o escape do ar. A aplicação úmido sobre úmido evita que o estireno da segunda demão enrugue a primeira.

A segunda camada também tem 0,2 mm de espessura, sendo aplicada em uma demão. Para evitar escorrimento, ela deve ser aplicada depois da primeira curar.

Os gelcoats de moldes são diferentes dos usados em produção e podem exigir enfoque especial. Recomendamos aos operadores fazer um laminado experimental com gelcoat de moldes e 4 camadas de manta M450. Se tudo correr bem, a construção do molde pode ser iniciada.



A figura mostra as duas camadas de gelcoat para moldes. A camada inferior - superfície do molde - é aplicada em duas demãos de 0,2 mm, úmido-sobre-úmido. A superior tem cor contrastante e deve ser aplicada após a cura da inferior.

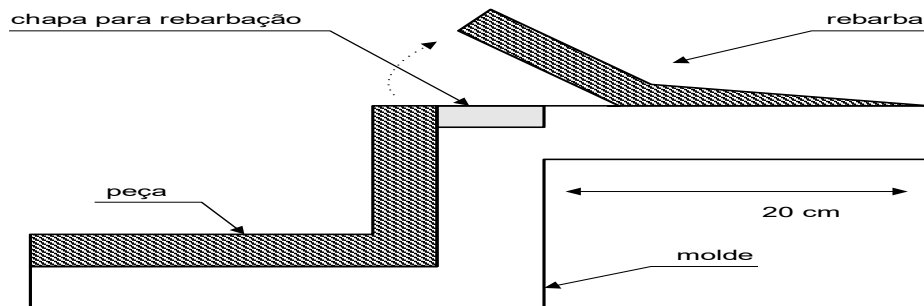
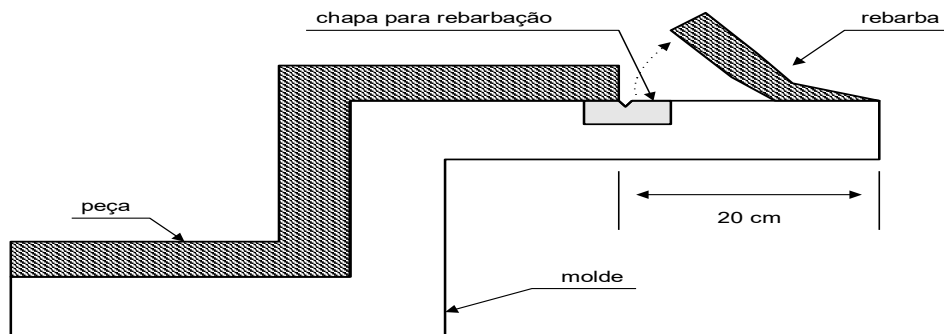
Um estudo recente publicado pela CFA -Composites Fabricators Association- afirma que em média 60% do estireno evapora quando a aplicação é feita com pistola. Considerando que o gelcoat tenha originalmente 40% de estireno, e tomando 60% de 40%, concluímos que ele perde cerca de 25% de seu

peso original. Assim, para compensar essa perda e obter a espessura desejada, é necessário aplicar uma quantidade de gelcoat 35% maior que a que permanece no molde.

4-3 – Arredondamento dos cantos. Os cantos vivos devem ser arredondados depois da cura do gelcoat. O arredondamento é feito com massa feita misturando 1 parte de resina com 4 partes de areia malha 40. Os cantos arredondados facilitam a laminação e minimizam as falhas entre o gelcoat e o laminado estrutural.

4-4 – Chapa de rebarbação. As peças devem ser extraídas dos moldes sem rebarbas e com as dimensões finais, sem necessitar de acertos posteriores. A rebarbação é feita no molde, passando faca ou espátula ao longo da linha de corte, antes da resina atingir um grau avançado de cura. A linha de corte deve ser guiada por chapa de aço inoxidável embutida na borda do molde. O acerto final das bordas da peça (quando necessário) é feito com lixadeira, depois da desmoldagem.

Nos moldes sem aba de contenção, a linha de corte coincide com a borda e a chapa de rebarbação pode ser embutida no laminado. Nos que têm aba de contenção, essa linha não coincide com a borda e a chapa de rebarbação não pode ser embutida. Nesses casos, ela é colocada no modelo, acompanhando a linha de corte, antes de aplicar o gelcoat e prosseguir com a construção do molde. As figuras abaixo ilustram isso.



Mostra as chapas de rebarbação nas abas de contenção.

4-5 – Laminação de moldes. A primeira lâmina deve ser aplicada no mínimo 6 horas depois da cura do gelcoat. Esse longo tempo de espera é necessário para minimizar as ondulações causadas no gelcoat pelo ataque do estireno. A resina usada para fazer moldes deve ter alta temperatura de transição vítrea, para minimizar as deformações que acontecem com o uso. De preferência o laminado estrutural deve ser feito com a mesma resina vinil éster novolac usada para o gelcoat. As resinas bisfenólicas de alta interligação

também podem ser usadas. As resinas vinil éster de bisfenol A não têm boa resistência a altas temperaturas e por isso não servem para fazer moldes.

A laminação de moldes obedece a sequência abaixo:

- *Primeiro é laminada uma manta fina (225 g/m²) com alto teor de vidro, para minimizar ondulações e marcação do desenho das fibras. Algumas vezes são usados tecidos de malha fechada em lugar das mantas de 225 g/m². Esses tecidos permitem obter altos teores de vidro, que é bom para minimizar ondulações. É importante que ele tenha malha bem fechada para não desenhlar na superfície.*
- *A segunda lâmina manta, também com 225 g/m², deve ser aplicada depois da primeira curar. Essa espera é necessária para permitir a inspeção e o reparo de eventuais falhas.*
- *Essas duas lâminas iniciais não podem ter falhas. As bolhas de ar devem ser cortadas e enchidas com massa feita misturando 1 parte de resina com 4 partes de areia malha 40.*
- *O mesmo procedimento é seguido para as lâminas seguintes, até atingir a espessura final mínima de 6 mm.*
- *Apenas as duas primeiras lâminas, que ficam próximas do gelcoat, devem ter gramatura 225 g/m². As demais podem ter 450 g/m². Para evitar empenamento e marcações causados por altas temperaturas, a lâmina anterior deve estar curada antes de aplicar a seguinte.*

Nota sobre o tempo de espera para laminação. Devemos distinguir entre os tempos de espera para laminar sobre gelcoats e os tempos de espera para laminar sobre lâminas estruturais.

A laminação sobre gelcoat nunca deve ser feita antes do tempo de toque, para evitar enrugamento causado por ataque de estireno. Essa espera assegura proteção contra enrugamento, mas não impede ocorrência de ondulações. Para minimizar ondulações, é preciso esperar um pouco mais.

Quanto maior a espera para iniciar a laminação, maior é a resistência do gelcoat ao ataque do estireno e menor é a ocorrência de ondulações. Longos tempos de espera produzem superfícies lisas e sem ondulações. Acontece, porém, que se essa espera for excessiva, o laminado estrutural não adere bem no gelcoat, aumentando o risco de delaminação e deslocamento.

Portanto, existe uma janela de tempo para laminar sobre gelcoats. O tempo mínimo de espera é determinado pelo ponto de toque, para evitar enrugamento. O tempo máximo não é bem definido, mas não deve ser muito longo para reduzir o risco de deslocamento e de delaminação. Vamos arriscar uma quantificação desses tempos de espera.

• Tempo de espera mínimo	tempo de toque
• Tempo ótimo, admitindo um pouco de ondulação	1 a 2 horas
• Tempo sugerido para minimizar ondulações	4 a 6 horas
• Tempo máximo para evitar delaminação e deslocamento	24 horas

A aplicação da primeira lâmina estrutural pode ser iniciada imediatamente após o tempo de toque, digamos 20 a 30 minutos depois de aplicar o gelcoat. Porém, se desejarmos superfície lisa e sem ondulações, é melhor esperar 4 a 6 horas. Se o tempo de espera passar de 24 horas, o laminado estrutural pode ter dificuldade para aderir no gelcoat.

Para o laminado estrutural não existe a possibilidade de enrugamento e por isso não se fala em tempo de toque. As lâminas estruturais de peças podem ser aplicadas umas sobre as outras úmido-sobre-úmido, sem espera ou tempo de choque. No caso de moldes, porém, esses tempos de espera devem ser longos para evitar empenamento e marcação no gelcoat.

4-6 – Pós-cura de moldes. Sabemos que os moldes devem ter boa resistência a solventes e a altas temperaturas. Sabemos também que, para evitar altos picos de temperatura, eles devem ser construídos de maneira lenta e gradual. Acontece que os laminados curados assim, de maneira lenta e gradual, não têm boa resistência a solventes e a altas temperaturas. Para conciliar essa divergência, os moldes devem ser pós-curados depois da laminação. A pós-cura deve ser feita sem tirar o molde do modelo, fazendo aquecimento gradual, digamos de 2 a 5 graus centígrados por minuto. O molde deve permanecer pelo menos 1 hora em temperatura 10°C abaixo da transição vítrea da resina. Depois de pós-curado o molde deve esfriar lentamente. E depois de esfriar ele pode ser nervurado.

4-7 – Nervuração de moldes. Os moldes devem ter espessura maior que 6,0 mm, mas muitas vezes isso não é suficiente para dar a rigidez necessária. Se eles forem pequenos e de geometria complexa, talvez esses 6,0 mm sejam suficientes. Porém, os moldes de grandes dimensões precisam ser enrijecidos com nervuras. As nervuras são particularmente necessárias para fazer moldes de grandes dimensões, que sem elas seriam muito flexíveis ou muito pesados.

As nervuras podem ser laminadas diretamente no molde, sobre formas de espuma ou de papelão, ou de madeira. Essas formas devem acompanhar as curvaturas da superfície. É evidente que para igual geometria, as formas de madeira são mais rígidas que as de espuma ou de papelão, porém a madeira pode absorver umidade e ter pouca estabilidade dimensional.

As nervuras laminadas diretamente sobre moldes têm forte tendência a marcar o gelcoat, o que é fácil de entender considerando o encolhimento da resina ao curar. Esse repuxo pode ser minimizado aumentando a espessura do molde e laminando as nervuras de maneira lenta e gradual.

Os moldes podem ser estruturados também com nervuras pré-moldadas, feitas com perfis de aço soldados para acompanhar as curvaturas do contorno. A soldagem deve ser feita com os segmentos colocados sobre o molde, para acompanhar o contorno. Depois de soldadas, as nervuras de aço são coladas no molde.



Mostra a forração usada entre as nervuras de aço e o laminado do molde. Essa massa pode ser feita com 4 partes de areia e uma de resina, ou com material elastomérico (borracha).

As nervuras de aço são ajustadas inserindo massa de baixo encolhimento entre elas e o molde. O ajuste é feito apertando a nervura no molde e removendo o excesso de massa. A massa deve ser aplicada em grande quantidade, para assegurar contato integral e uniforme da nervura com a superfície. Como a massa tem

baixo encolhimento, ela praticamente não marca o gelcoat. A fixação final das nervuras é feita com tiras de manta de 225 g/m².

A seguir citamos algumas regras para nervurar moldes.

- *A largura, a altura e a distância entre nervuras dependem das dimensões e da geometria do molde. Por exemplo, os moldes com superfícies planas e de grandes dimensões devem ter nervuras maiores e mais próximas que os de pequenas dimensões e de grande curvatura.*
- *Para minimizar marcação, as bases das nervuras devem ser as mais largas possíveis.*
- *As nervuras nunca devem ser laminadas antes do molde estar plenamente curado.*
- *A colagem ou laminação das nervuras deve ser feita com resina catalisada e acelerada para cura lenta. Altos picos de temperatura devem ser evitados para reduzir encolhimento. No caso de laminação direta das nervuras, é preciso esperar pelo esfriamento da camada anterior antes de aplicar a seguinte.*
- *As nervuras metálicas pré-moldadas marcam menos o gelcoat que as laminadas diretamente.*
- *Áreas extensas e planas podem ser enrijecidas com placas de espuma cobertas com uma manta de 450 g/m². A espuma é colocada por cima dos 6 mm do laminado estrutural, e deve ficar coberta (sanduichada) pela manta. As placas de espuma são colocadas sobre resina líquida, e devem ter as bordas chanfradas para evitar transições bruscas de espessura.*

Nota sobre marcação de nervuras. As nervuras marcam os gelcoats de moldes de duas maneiras. A primeira acontece após uso prolongado e a segunda aparece logo depois da construção do molde.

As marcações que aparecem em longo prazo acontecem quando as nervuras rígidas impedem as deformações dos moldes flexíveis. Se as nervuras tiverem grande rigidez (desejável para restringir as deformações) e pequenas áreas de contato com o molde (como acontece com as de aço), elas podem comprimir o molde e com o tempo marcar o gelcoat. Esse tipo de marcação acontece com qualquer nervura, seja ela laminada diretamente no molde ou pré-moldada.

As marcações de curto prazo acontecem apenas com as nervuras construídas diretamente no molde, que ao curar repuxam o gelcoat.

Nos dois casos as marcações são causadas por compressão do molde pelas nervuras. Essas marcações podem ser minimizadas aumentando as bases das nervuras e a espessura dos moldes. Quanto mais espesso for o laminado do molde e quanto mais largas forem as bases das nervuras, menor será essa marcação.

4-8 – Suportação de moldes. Os moldes de grandes dimensões devem ser suportados em estruturas tubulares de aço, fixadas a eles com tiras de mantas. Feita a suportação, os moldes podem ser separados dos modelos.

4-9 – Acabamento de moldes. O acabamento é feito lavando, lixando e polindo a superfície do molde. A lavagem é feita com água, para remover os resíduos de álcool polivinílico. Em seguida a superfície é lixada

com lixas #400, #500 e #600. Depois de lixados, os moldes são polidos com boina de lã e pasta de polir automóveis.

4-10 – Selagem de moldes. Da mesma maneira que os modelos, os moldes também devem ser selados para tapar poros superficiais. Existem vários seladores para essa finalidade. Feita a selagem, está pronto o molde.

Para facilitar o entendimento, as várias fases do processo de construção de moldes são repetidas em seguida.

1. *Modelo de gesso, de argila ou de madeira, ou construído a partir de modificações em peça existente. Os modelos devem ter marcas para localizar os pontos de furação das peças.*
2. *Desmoldante, geralmente uma camada de álcool polivinílico seguida de 1 demão de cera.*
3. *Gelcoat, com 0,6 mm de espessura, aplicado em 2 camadas de cores contrastantes. A primeira camada deve ter baixo teor de pigmentos e ser aplicada em duas demãos sucessivas, úmido-sobre-úmido, de 0,2 mm cada. A segunda camada, aplicada em uma demão, deve ser rica em pigmentos e ter espessura de 0,2 mm. Espere curar 12 horas.*
4. *Manta fina (225 g/m²) com alto teor de vidro. A manta fina facilita a remoção de ar e minimiza o desenvolvimento de calor nessa camada crítica. Espere curar 12 horas.*
5. *Manta fina com 225 g/m², como no item 4. Espere curar 12 horas.*
6. *Manta com 450 g/m², com alto teor de vidro. Espere esfriar.*
7. *Manta com 450 g/m², como no item 6.*
8. *Manta com 450 g/m², como no item 6.*
9. *Manta com 450 g/m², como no item 6.*
10. *Manta com 450 g/m², como no item 6. Com essa manta o laminado estrutural do molde tem a espessura mínima recomendada, de 6 mm. Porém para minimizar marcações no gelcoat e prolongar a vida do molde, podem ser usadas espessuras maiores.*
11. *Pós-cura com taxas de aquecimento e de esfriamento lentas e graduais. A pós-cura deve ser feita com o molde no modelo, antes de colocar as nervuras.*
12. *Nervuras pré-moldadas de aço fixadas ao molde com uma manta de 450 g/m². Para que essas nervuras tenham contato pleno e uniforme com o contorno do molde, elas devem ser espremidas sobre forração de massa feita com 4 partes de areia e 1 parte de resina.*
13. *Suporte com perfis tubulares de aço, soldados e fixados ao molde com tiras de manta em pontos isolados. Fixação desse suporte a cavaletes com ou sem rodas para movimentação do molde.*
14. *Desmoldagem, isto é, separação entre o molde e o modelo.*
15. *Lixamento com lixa fina.*
16. *Polimento.*
17. *Selagem para tapar poros e preparar a superfície para receber o desmoldante.*

Tabela 2

Fases da construção de moldes.

Nota sobre o laminado estrutural de moldes. Para ter um mínimo de rigidez e resistência à marcação das nervuras, os moldes devem ter pelo menos 6,0 mm de espessura. É claro que quanto maior for a espessura, maior será a rigidez e menor será a marcação. A conveniência de construir moldes com espessura maior que 6,0 mm é decidida por critérios econômicos, levando em conta o número total de peças que se espera sejam extraídas deles.

5 – Amaciamento de moldes. Os gelcoats recém aplicados têm superfícies irregulares que dificultam a desmoldagem. Com o uso, essas irregularidades são atenuadas por desgaste ou acúmulo de desmoldante, tornando a desmoldagem mais fácil. Esse processo é conhecido como amaciamento. A seguir nossa sugestão para fazer o amaciamento de moldes novos ou recondicionados.

- Não esqueça do selador.
- Aplique cinco demãos de cera, polindo cada uma. As demãos devem ser aplicadas em intervalos de 2 a 3 horas, para que os solventes possam evaporar.
- Aplique uma demão de álcool polivinílico. O álcool cobre a cera, formando filme que garante a desmoldagem.
- Lamine uma peça
- Repita cinco vezes os passos anteriores, isto é, lamine cinco peças aplicando cinco demãos de cera e uma de álcool para cada peça.
- O álcool pode ser dispensado depois dessas cinco peças.
- Para as dez peças seguintes, o molde deve ser encerado depois de cada desmoldagem.
- Depois de fazer quinze peças, o enceramento pode ser espaçado para uma vez a cada 5, 10 ou 15 peças, dependendo da geometria da peça, da cera e da técnica de laminação.

Nota sobre desmoldantes. Notar que aplicamos apenas uma demão de álcool polivinílico, contra cinco de cera. As cinco demãos de cera podem parecer excessivas. Por que cinco e não três? Ou talvez apenas uma, visto que basta uma camada monomolecular para fazer a desmoldagem. Ademais, a aplicação de múltiplas demãos não aumenta a espessura da camada de cera. Por que, então cinco demãos? De fato, as cinco demãos não são realmente necessárias. Elas são recomendadas como segurança, para garantir que a superfície ficou totalmente coberta.

O álcool polivinílico não precisa disso porque, ao contrário da cera, ele forma um filme contínuo quando seca. É por isso que apenas uma demão de álcool é suficiente.

Um detalhe interessante é a sequência de aplicação desses desmoldantes. Deve a cera ser aplicada sobre o álcool, ou deve o álcool ser aplicado sobre a cera? Vamos discutir isso.

A cera é aplicada sobre o álcool para dar bom acabamento, como é o caso da laminação de moldes sobre modelos. Nesses casos, a cera deve ser polida com cuidado, para não romper o filme de álcool.

A sequência inversa - álcool sobre cera – é usada para amaciar moldes. Nesses casos existe um problema de incompatibilidade entre a cera (não polar) e o álcool (altamente polar). O álcool retrai e forma gotas sobre a cera. Esse problema é evitado usando uma solução altamente concentrada de álcool e fazendo a aplicação com pistola, em duas demãos. A primeira demão deve ser bem fina (névoa) e serve de base para a segunda, mais grossa.

A cera e o álcool polivinílico são desmoldantes clássicos, não-permanentes, e que devem ser reaplicados com frequência. O filme de álcool é destruído e deve ser reaplicado após cada laminação. A cera não forma filme, mas sua espessura é gradualmente reduzida quando parte dela transfere para a peça. Vemos então que o álcool polivinílico não tem permanência e deve ser reaplicado sempre. A cera tem permanência um pouco maior, permitindo fazer várias desmoldagens com uma aplicação.

Além da cera e do álcool, existem também os desmoldantes poliméricos ou semi-permanentes, que aderem no molde e não transferem para as peças. Esses produtos dão um grande número de desmoldagens sem reaplicação e, ao contrário da cera, não contaminam a superfície das peças nem formam crostas no molde. Os desmoldantes semi-permanentes dispensam aplicações freqüentes, reduzem os custos de limpeza, aumentam a vida dos moldes e facilitam a preparação das peças a ser pintadas.

6 – Desmoldagem de peças laminadas. A desmoldagem é feita sem dificuldade. Algumas peças de geometria complexa e de pequenos ângulos de saída podem exigir um pouco mais de atenção. Nesses casos, as sugestões seguintes podem ser úteis.

- *O álcool polivinílico é infalível como desmoldante.*
- *Depois de polida, a cera não deve ser tocada. Os moldes encerados devem ser protegidos contra contaminação acidental. Os locais tocados pelo laminador devem ser novamente encerados.*
- *Os locais de difícil desmoldagem podem exigir a aplicação de camadas adicionais de cera. .*
- *A desmoldagem pode ser facilitada laminando na peça alças para puxamento. Essas alças são usadas para puxar a peça para fora e são eliminadas depois da desmoldagem.*
- *O molde deve ser construído com bicos para ar comprimido. O orifício para entrada de ar deve ser coberto com fita adesiva antes de aplicar o gelcoat.*
- *Em casos extremos, o molde pode ser construído com macacos hidráulicos para empurrar as peças para fora. Nesses casos a fresta entre a placa do macaco e o molde deve ser coberta com fita adesiva para evitar penetração de gelcoat.*
- *A desmoldagem é facilitada inserindo cunhas de madeira ou de polietileno entre a peça e o molde*
- *Em situações extremas, a peça pode ser martelada com martelo de borracha. Isso deve ser feito com cuidado para não trincar o gelcoat.*
- *A cavidade da peça ou do molde pode ser esfriada com gelo ou com gás carbônico. O esfriamento encolhe a peça - ou o molde - e facilita a desmoldagem. O esfriamento pode ser feito na peça (molde fêmea), ou no molde (molde macho).*

7 – Envelhecimento e reforma de moldes. Quantas peças podem ser extraídas de um molde? A resposta a essa pergunta depende da maneira como ele é usado e mantido, dos materiais e da técnica usada na construção. Depende também do acabamento desejado para as peças. Será que o molde foi feito com gelcoat e resina vinil éster novolac? A espessura é igual a 6 mm ou maior que 6 mm? As nervuras têm base larga para espalhar as tensões e minimizar a marcação? Foi usado desmoldante semi-permanente? O tempo de gel do gelcoat de laminação é longo ou curto? O acabamento da peça precisa ser necessariamente liso e brilhante? A peça vai ser pintada ou ser extraída na cor? Tudo isso, e mais, influi na vida dos moldes.

Para exemplificar, podemos dizer que os moldes de madeira têm vida muito curta, talvez de 30 a 40 desmoldagens, enquanto os de aço podem ter vida praticamente infinita. Os moldes feitos de compósitos podem durar de 500 a 1500 peças. Porém, para fazer planejamento e estimativa de custos, é comum supor que os moldes de compósitos sejam substituídos após 500 peças.

Os moldes de compósitos envelhecem de três maneiras.

- *O gelcoat sofre desgaste por lixamento e polimento.*
- *O molde deforma com o uso e marca o gelcoat com desenho das nervuras.*
- *O gelcoat sofre trincas ou rachaduras devido a impactos ou outros tipos de abuso.*

O desgaste por lixamento e polimento acontece com grande intensidade quando são usados desmoldantes de cera. As coisas acontecem assim. O estireno da resina de laminação ataca o molde, causando perda de brilho. Além disso, ele dissolve a cera, formando uma crosta na superfície do molde. Assim, os moldes perdem a superfície brilhante original e se tornam progressivamente foscos. Depois de um certo número de desmoldagens, o molde deve ser lixado e polido para restaurar o brilho original. O momento de fazer a restauração é determinado pelo brilho do molde e das peças moldadas. Quando for decidido que o fosqueamento é inaceitável, então é chegado o momento de fazer a limpeza.

O lixamento, seguido de polimento, restaura o brilho original do molde, mas desgasta o gelcoat. Para evitar lixamentos freqüentes, o laminador deve usar ceras de baixa solubilidade em estireno e ativar o gelcoat (da peça) para cura rápida. Os gelcoats ativados para cura lenta dão muito tempo para o estireno líquido causar os danos descritos. As ceras de baixo ponto de fusão devem ser evitadas, porque são muito solúveis em estireno e dão pouca proteção ao molde.

A marcação das nervuras acontece devido ao aquecimento do molde em uso. O molde quente é impedido de deformar pela alta rigidez das nervuras. Nesse processo, o laminado sofre pequenas deformações plásticas permanentes e cumulativas que eventualmente marcam o gelcoat com o desenho das nervuras. Esse desenho é objetável porque é copiado nas peças. Ele pode ser minimizado usando moldes de grande espessura, feitos com resinas de alta temperatura de transição vítrea, como as bisfenólicas e as vinil éster novolac

As trincas e as rachaduras que aparecem nos gelcoats são causadas por impactos no molde. A solução para isso é, obviamente, tomar cuidado no manuseio e evitar demoldagens com martelos de borracha.

Os moldes podem ser reformados substituindo o gelcoat danificado por outro novo. O gelcoat velho deve ser removido com lixadeira ou broca nos locais afetados ou, se necessário, em toda a superfície. O gelcoat novo é aplicado como segue.

- *Aplique uma camada de 0,3 mm, com alto teor de pigmento. Espere ela curar. A espessura de 0,3 mm é necessária para resistir, sem enrugar, o ataque do estireno.*
- *A camada seguinte tem 0,5 mm e deve ser aplicada em duas demãos. Como sabemos ela deve ter baixo teor de pigmento (para realçar o brilho) e ter cor nitidamente contrastante com a da camada anterior. A aplicação em duas demãos facilita a remoção de ar e minimiza a incidência de porosidade. A espessura final das duas camadas - 0,8 mm - é superior aos 0,6 mm que citamos antes para gelcoats de moldes. Esse excesso é necessário para compensar o lixamento que virá a seguir.*
- *Aplique uma demão de resina parafinada, para facilitar o lixamento.*
- *O lixamento é feito com lixadeira orbital, começando com lixa grossa e terminando com lixa fina.*
- *Para finalizar, a superfície restaurada é polida com boina de lã e massa de polir.*

Esse expediente propicia economias substanciais, principalmente em moldes de grandes dimensões.

8 – Modificações de moldes. Os moldes abertos podem ser modificados com facilidade. Veja a seguir como fazer isso.

1. *Lamine no molde velho uma peça catalisada e acelerada para cura lenta. A cura lenta é necessária para evitar empenamento.*
2. *Essa peça, ainda no molde, é estruturada com sanduíche de espuma rígida e uma lâmina de M450.*
3. *A peça assim enrijecida é extraída do molde e posicionada sobre cavaletes de modo que a superfície acabada fique para cima, para facilitar os trabalhos subseqüentes.*

4. *As modificações desejadas são feitas nessa peça, cortando e acrescentando nela o que for desejado. As partes da peça original que forem cortadas são substituídas por outras, construídas em gesso conforme o novo desenho. Dimensões podem ser mudadas colocando postigos nos locais adequados.*
5. *Depois de lixadas e polidas, as novas superfícies recebem 5 demãos de cera.*
6. *Está pronta a peça que servirá de modelo para fazer as modificações no molde.*
7. *O passo seguinte é cortar e descartar as partes do molde que serão modificadas. O perímetro cortado deve ser chanfrado com inclinação de 10:1*
8. *O molde, já cortado e com o perímetro chanfrado, é posicionado sobre a peça modificada.*
9. *Feito isso, o molde é apertado contra a peça por parafusos, para ficar perfeitamente adaptado a ela.*
10. *A superfície do molde ao redor do perímetro chanfrado é coberta com jornal fixado com fita crepe.*
11. *A superfície da peça, que agora substitui a parte cortada do molde, é coberta com álcool polivinílico.*
12. *A fita crepe deve ser removida logo após a aplicação do álcool, para evitar que ao ser removida ela arraste o filme seco.*
13. *A área do molde adjacente ao perímetro chanfrado é mais uma vez isolada com fita crepe e jornal, agora para aplicar o gelcoat. Como foi feito antes para o álcool polivinílico, a fita e o jornal devem ser removidos antes do gelcoat gelar.*
14. *Em seguida é feita a reconstrução das partes do molde que foram cortadas e descartadas, dessa vez laminando sobre o perímetro chanfrado e as áreas adjacentes, com a mesma seqüência de camadas do molde original, de forma lenta e gradual, como sabemos, para evitar distorções e desenho de fibras no gelcoat.*
15. *Feito isso, são reconstruídas as partes das nervuras que foram cortadas no molde.*
16. *Terminada a cura das nervuras, os parafusos são removidos e o molde é separado da peça que serviu de modelo.*

Alguns laminadores preferem fazer modificações diretamente nos moldes, construindo as formas de madeira ou de gesso sobre eles, nos locais apropriados. Esse procedimento pode levar a erros e omissões porque, como o molde é o negativo da peça, fica difícil visualizar as modificações. É mais prudente fazer as correções na peça para depois reproduzi-las no molde. Fazendo assim, podemos observar sem erros o resultado das modificações.

9 – Custo de moldes abertos. Nesta seção vamos falar sobre a contribuição dos moldes na formação do custo das peças. Essa contribuição depende do custo próprio do molde e também do número de peças extraídas dele.

Começando pelo custo próprio, temos que reconhecer a dificuldade em generalizar a respeito de um tema que admite muitas opções de materiais e muitas técnicas de construção. Sabemos que esse custo pode variar muito, em função do tamanho, dos materiais usados e da técnica de construção adotada. Moldes pequenos, simples e que podem ser laminados sobre peças existentes, custam muito menos que moldes grandes e complexos, que exigem a construção de modelos e demandam estruturação sofisticada.

Da mesma maneira, a vida útil de um molde, definida como o total de peças extraídas dele, também varia muito, dependendo de contingências de mercado e do número máximo de peças possível de ser laminado. Aliás, precisamos falar alguma coisa sobre o número máximo de peças possível de ser feitas em um molde. Esse número, que define a vida máxima do molde, é difícil de ser precisado porque depende de variáveis de processo, dos materiais usados, da espessura estrutural, e do acabamento desejado para as peças.

Mas como nossa intenção não é frustrar o leitor com generalidades, vamos arriscar um palpite e dar valores ao custo próprio e à vida máxima esperada para moldes de compósitos construídos conforme a técnica aqui apresentada. O custo de um molde feito como descrito neste capítulo, incluindo a construção do modelo, deve corresponder a aproximadamente 25 a 30 vezes o custo de cada peça laminada nele. Um molde assim deve servir para moldar muitas peças antes de ser reformado, mas vamos supor que após a moldagem de 500 peças ele seja descartado. Assim, se esse molde for usado 500 vezes, a incidência do custo dele, por peça, será.

$$\frac{25}{500} \times 100 \approx 5\% \text{ do custo da peça}$$

Se o mercado determinar que serão laminadas apenas 100 peças, ao invés de 500, o mesmo cálculo anterior indica que o molde incrementa em 25% o custo da peça.

$$\frac{25}{100} \times 100 \approx 25\% \text{ do custo da peça.}$$

Devemos ficar atentos para situações como essa. Os moldes podem ter influência marcante no custo das peças. Se a demanda de peças for pequena é melhor fazer moldes baratos, de madeira. Se for grande, talvez seja mais interessante fazer moldes de compósitos com 10 mm ou até 15 mm de espessura. Esses moldes são mais caros que os de 6 mm, mas têm vida mais longa.

Mogi das Cruzes, 12 de Agosto de 2003.

Capítulo 9

Solventes

1 - Introdução. A vida dos equipamentos de compósitos em ambientes agressivos seria muito longa, praticamente infinita, se a penetração de espécies agressivas fosse bloqueada. Nesse caso, a manutenção seria restrita ao reparo de pequenos danos superficiais, causados por abrasão ou por radiação UV.

Acontece, porém, que os compósitos são penetrados por moléculas e por íons, que avançam neles por difusão no espaço intermolecular. A extensão dos danos causados pela espécie penetrante depende de sua reatividade e da profundidade penetrada. Geralmente as espécies muito reativas penetram lentamente, enquanto os solventes não reativos penetram com rapidez.

Portanto, para avaliar o dano de qualquer produto químico nos compósitos, é necessário conhecer sua reatividade e a profundidade penetrada. A profundidade penetrada aumenta com o tempo de exposição e varia com a concentração, a temperatura e a afinidade entre o produto e a resina. O teor e o arranjo das fibras, o grau de interligação da resina e o tratamento superficial das fibras também são importantes. Como vemos, esse é um tema complexo, que deve ser tratado experimentalmente.

Uma variável muito importante nesses casos, mas pouco discutida, é a reatividade da espécie penetrante. As moléculas e os íons reativos são imobilizados ao reagir com a resina e isso retarda sua penetração. Os produtos reativos capturados pela resina penetram lentamente nos compósitos. Além de retardar a penetração, essa captura também equaliza as concentrações de espécies agressivas e explica porque elas avançam com frentes de penetração nítidas e bem definidas. Portanto, quanto mais reativa for a espécie penetrante, menor será a velocidade de avanço e mais nítida e definida será a frente de penetração.

Fazendo uma analogia grosseira, podemos comparar a penetração de produtos reativos, com o avanço de soldados em campos minados. Ao avançar, os soldados que entram primeiro, os que vão na frente, são “destruídos” pelas minas e imobilizados. Isso retarda o avanço dos demais. Da mesma maneira, as espécies reativas que avançam na frente são capturadas e imobilizadas pela resina. E isso retarda a penetração.

Se as demais condições forem iguais, as espécies muito reativas penetram menos que as pouco reativas. Os solventes não são reativos e penetram com facilidade nos compósitos.

Este capítulo trata da penetração de solventes.

2 - Permeabilidade. A penetração de solventes por difusão no espaço intermolecular da resina é controlada por leis físicas bem estabelecidas. Por exemplo, se a solubilidade do

solvente for pequena, as leis de Fick são aplicáveis. Obviamente, as leis de Fick não valem para descrever a penetração de produtos reativos.

A permeabilidade é uma propriedade do sistema laminado-resina-solvente. Ela é definida pela relação

$$P = D \times S \quad (1)$$

Onde

P é a permeabilidade do sistema

D é o coeficiente de difusão do solvente no laminado

S é a solubilidade do solvente na resina

A solubilidade S é definida como a máxima quantidade de solvente que a resina pode absorver. Ela é geralmente expressa em gramas de solvente por 100 gramas de resina. Por exemplo, na temperatura ambiente a solubilidade de etanol em poliésteres varia entre 12% e 15%, dependendo da resina. Isso quer dizer que 100 gramas de resina podem absorver 12 gramas ou 15 gramas de etanol. Isso, é claro, depende da resina e do seu grau de interligação. A solubilidade de água em resinas varia entre 0,3% e 1,5%.

A solubilidade S é uma propriedade do sistema resina-solvente. Ela é também conhecida como “absorção” de solvente pela resina. Assim, dizer que a “solubilidade de água em resinas vinil éster é 1,0%” é o mesmo que dizer que a “absorção de água por essas resinas é 1,0%”.

O coeficiente de difusão “D” depende de muitas coisas. Ele varia com o teor e com a geometria das cargas (fibras, escamas, etc) no laminado. E depende também do grau de cura e do empacotamento molecular das resinas. E além disso, depende do solvente. Sendo assim, cada solvente tem seu coeficiente de difusão D, que varia de laminado para laminado. O coeficiente de difusão D e a solubilidade S são propriedades do sistema resina-solvente-laminado que devem ser conhecidas em cada caso particular.

Se a absorção de solvente for alta, a resina incha e os espaços intermoleculares aumentam, aumentando o coeficiente de difusão D. Nesses casos, o coeficiente de difusão D não é constante e depende da quantidade de solvente que é absorvida. Como essa quantidade varia com a profundidade penetrada, o estudo desse problema é extremamente complexo. Além disso, a solubilidade S e o coeficiente de difusão D, variam com a temperatura. A permeabilidade dos compósitos, $P = DS$, é uma propriedade complexa, difícil de medir e raramente é citada na literatura.

A permeabilidade P é importante para quantificar o fluxo e o perfil de concentração de solventes na parede de laminados. O perfil de concentração de água é fundamental para calcular a pressão osmótica. Para água, que tem baixa solubilidade nas resinas, o coeficiente D pode ser considerado constante e o perfil de concentração pode ser facilmente calculado. Esse não é o caso de solventes em geral.

O leitor deve entender que o conceito de permeabilidade é aplicável apenas às espécies químicas não reativas, como solventes e água. Para produtos químicos reativos, esse conceito deixa de ter validade, sendo substituído pela profundidade penetrada. A profundidade penetração por produtos reativos é decisiva no estudo da vida química dos compósitos. Os solventes não atacam laminados e os equipamentos em contato com eles têm vida química infinita.

Por que, então, estudar a penetração de solventes? Se eles não atacam laminados e não afetam a vida química dos equipamentos, por que se preocupar com eles?

Vamos responder essa pergunta. O problema com a presença de solventes nos laminados está relacionado com sua absorção pela resina, e não necessariamente com sua permeabilidade. Se a absorção for pequena, como é o caso da água, eles plastificam a resina e melhoram algumas propriedades do laminado, como os importantíssimos umbrais de falha. Mas, se a absorção for grande, eles incham o laminado e reduzem sua máxima temperatura de uso e também sua capacidade estrutural. Por isso é importante estudar a absorção de solventes.

Portanto, o estudo do efeito dos solventes está centrado na solubilidade deles na resina. O conhecimento da permeabilidade e do fluxo de solventes pela parede de equipamentos são importantes apenas para estudar contaminação do meio ambiente. Este estudo não será abordado neste livro. Este livro trata apenas da capacidade dos compósitos em tolerar contato com solventes, sem se preocupar com fluxos e contaminações do meio ambiente. Portanto, este capítulo trata da solubilidade de solventes, sem preocupação com os fluxos ou com os tempos para a saturação acontecer.

Exemplo 1. *Explique a diferença entre a solubilidade S do solvente e a absorção máxima Δm da resina.*

Não há diferença. A solubilidade S é a quantidade máxima de solvente que é absorvida pela resina. Portanto, $S = \Delta m_{\max}$, e esses dois conceitos são iguais. A solubilidade é citada do ponto de vista do solvente. A absorção é citada do ponto de vista da resina. Mas os dois conceitos são idênticos.

Exemplo 2. *Explique porque o conceito de permeabilidade vale para água e para solventes, mas não é aplicável a produtos químicos reativos.*

Ao penetrar no laminado, os produtos reativos são capturados e imobilizados pela resina. Assim, as moléculas que avançam no laminado devem percorrer o caminho trilhado por suas antecessoras antes de serem elas próprias imobilizadas. A concentração de espécies reativas livres no material penetrado é pequena e a velocidade de avanço é extremamente lenta. Sendo assim, é mais fácil estudar o efeito de espécies reativas medindo a profundidade penetrada e ignorando a permeabilidade. A água e os solventes não reagem com resina e para eles vale o conceito de permeabilidade.

3 - O efeito da solubilidade. A relação entre a solubilidade S , ou a absorção Δm , e a capacidade estrutural dos compósitos em contato prolongado com solventes pode ser resumida nas afirmações que seguem:

- O módulo de elasticidade dos compósitos pode ser considerado constante se a temperatura de trabalho OT ficar abaixo do HDT da resina saturada. Portanto, a temperatura de trabalho OT deve ser menor que o HDT da resina saturada.
- Como o HDT saturado depende da absorção Δm , a máxima temperatura de trabalho também depende de Δm .
- As equações abaixo descrevem a relação entre a temperatura de trabalho OT e a absorção Δm .

$$\Delta m = \frac{HDT_{seco} - (OT + 10)}{\lambda} \quad (\text{Válida para aplicações estruturais})$$

$$\Delta m = \frac{HDT_{seco} - OT}{\lambda} \quad (\text{Válida para aplicações não estruturais})$$

Onde

HDT_{seco} é a temperatura de distorção térmica da resina seca, sem solvente. Esse é o HDT informado pelo fabricante da resina.

λ é o parâmetro que relaciona a absorção Δm com o HDT. Para água, $\lambda = 10$. Para outros solventes λ nunca foi medido, mas neste livro supomos $\lambda = 10$ para qualquer solvente. Essa suposição, é claro, tem apenas valor didático e precisa ser confirmada para outros solventes.

OT é a temperatura de trabalho

$\Delta m = S$ é a solubilidade do solvente na resina.

A tabela 1 mostra as solubilidades máximas $S = \Delta m$ aceitáveis para algumas resinas de uso comercial, admitindo que a temperatura de trabalho seja $OT = 30^\circ\text{C}$.

<i>Resina</i>	<i>HDT seco</i>	<i>S = Δm</i> <i>Aplicações estruturais</i>	<i>S = Δm</i> <i>Aplicações não estruturais</i>
<i>DK 470</i>	<i>145 °C</i>	<i>10,5%</i>	<i>11,5%</i>
<i>DK 411</i>	<i>105 °C</i>	<i>6,5%</i>	<i>7,5%</i>
<i>DK 441</i>	<i>115 °C</i>	<i>7,5%</i>	<i>8,5%</i>
<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>140 °C</i>	<i>10,0%</i>	<i>11,0%</i>

Tabela 1

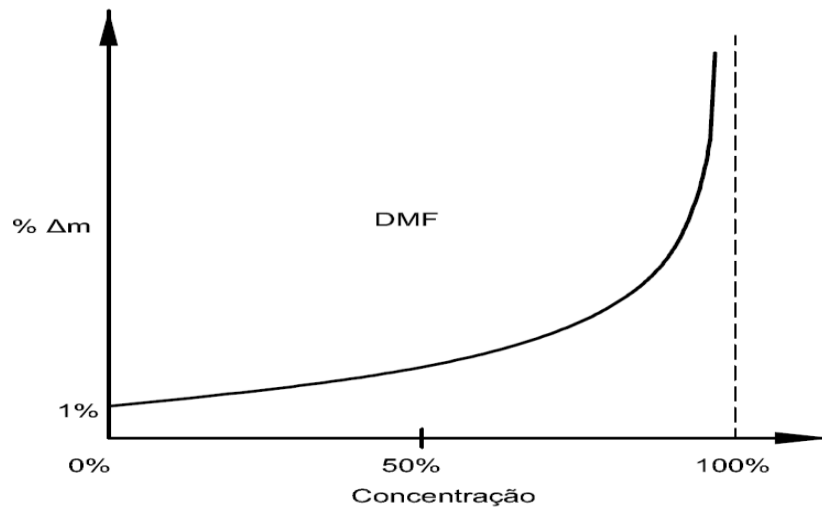
Mostra a solubilidade máxima aceitável para diversas resinas na temperatura ambiente. Esta tabela tem apenas valor didático, porque foi calculada supondo que $\lambda = 10$, o que não é válido para todos solventes.

O apêndice 2 mostra a solubilidade de alguns solventes em resinas comerciais. As tabelas do apêndice 2 valem para resina pura (sem fibras) imersas em solventes 100% puros e na temperatura ambiente. Em aplicações industriais, os compósitos muitas vezes têm contato com soluções aquosas de solventes. A absorção de solventes a partir de soluções aquosas é muito distinta da que ocorre no caso de solventes 100% puros. São dois os fatores que afetam a absorção de solventes a partir de soluções aquosas.

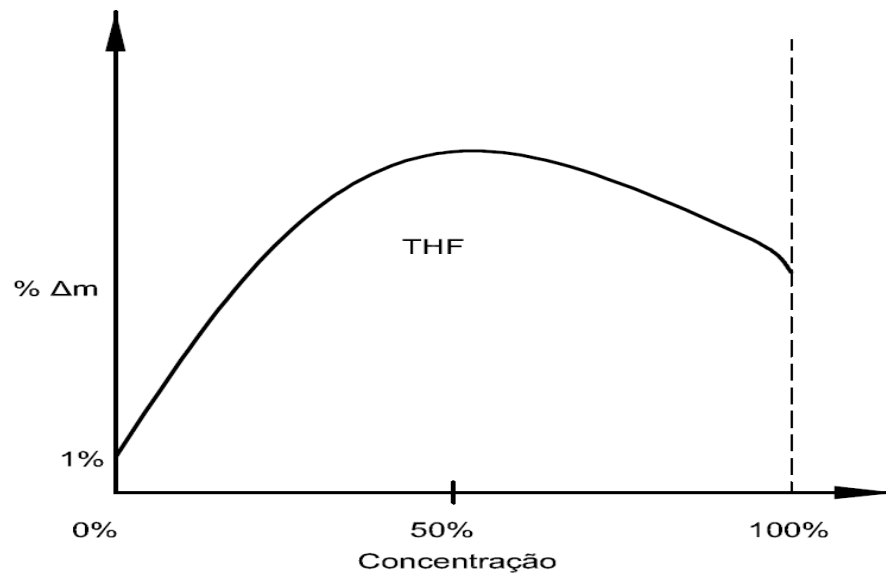
- Obviamente, a absorção depende da concentração molar do solvente
- Menos óbvio, mas igualmente importante, é a afinidade do solvente pela água.

A figura 1 mostra a variação da solubilidade de alguns solventes em função de suas concentrações em soluções aquosas. No desenho superior vemos que a dimetil formamida é pouco absorvida pela resina quando em soluções de baixas concentrações. Isso acontece porque as moléculas de DMF têm grande afinidade pela água e só penetram no laminado quando a quantidade de água for pequena, o que acontece em soluções concentradas. O tetrahidro furan tem pouca afinidade pela água, como mostra a alta absorção em baixas concentrações. Observe como a solubilidade do THF cresce com a concentração, passa por um máximo, e depois decresce para o valor correspondente ao solvente 100% puro.

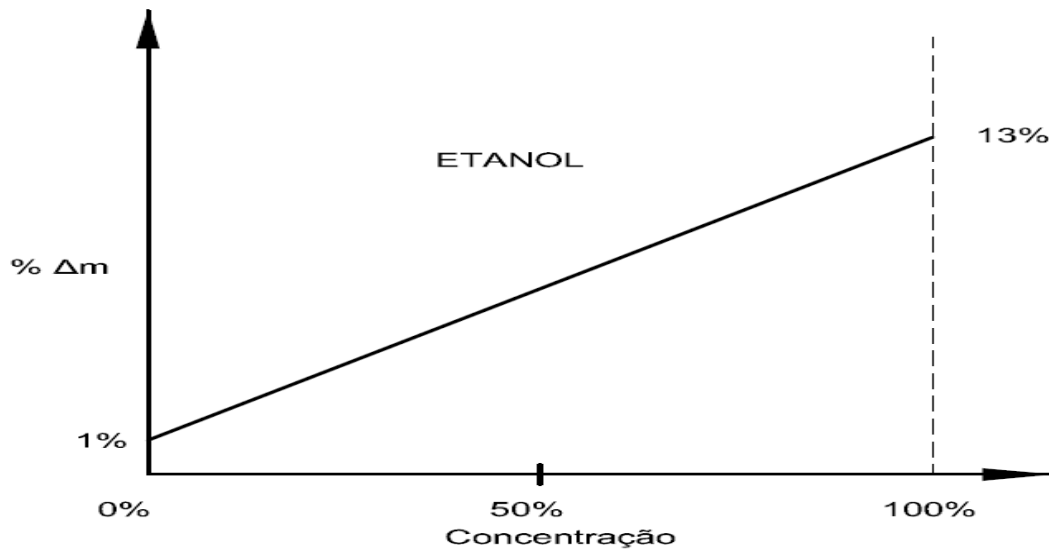
O desenho inferior mostra a curva de absorção de metanol. O metanol tem igual afinidade com resinas e água, e nos oferece um exemplo de indiferença, onde o perfil de absorção varia linearmente com a concentração.



A dimetil formamida DMF tem grande afinidade pela água e penetra fortemente nos compósitos quando a solução é altamente concentrada. As soluções aquosas de DMF com baixa concentração são pouco agressivas aos compósitos.



O tetrahidro furan THF tem maior afinidade pela resina que pela água. A absorção de THF cresce rapidamente com a concentração. As soluções aquosas de THF são muito agressivas aos compósitos.



O etanol tem igual afinidade por água e por resina. Seu perfil de absorção é linear e proporcional à concentração da solução.

Figura 6.1 Absorção de solventes em função de suas concentrações em soluções aquosas.

A absorção de solvente no laminado depende da concentração dele na solução aquosa. Na figura 1 vemos que a curva de absorção depende da afinidade do solvente com as

moléculas da água. Para simplificar, este livro supõe soluções de baixas concentrações, nas quais a solubilidade é proporcional à concentração molar. Sendo assim, a quantidade de solvente absorvida pela resina é calculada pela expressão

$$\Delta m = S_A \times \frac{n_A}{n_T} + S_B \times \frac{n_B}{n_T} + S_C \times \frac{n_C}{n_T} + \text{etc} \quad (2)$$

Onde S_A , S_B , S_C , etc, são as solubilidades dos solventes A, B, C, e n_A , n_B , n_C ... são as concentrações molares de cada solvente. A concentração molar total da solução é n_T . A solubilidade dos solventes varia de resina para resina e deve ser conhecida. As concentrações molares são facilmente calculadas a partir da composição da solução. A equação (2) é a mesma fórmula de Henry que será citada no capítulo seguinte, ao estudar o fenômeno de osmose. A diferença é que no caso da osmose (capítulo seguinte) a água é o único solvente.

A equação (2) deve dar bons resultados se a quantidade Δm de solventes absorvida pela resina for pequena, digamos menor que os valores estabelecidos como limite na tabela 1. A equação (2) dá a concentração de solvente Δm absorvida na superfície que tem contato com a solução. Para conhecer essa concentração ao longo da espessura do equipamento, é preciso conhecer o fluxo do solvente. Como dissemos, este livro não tem interesse nisso e o que vamos dizer em seguida é apenas uma ligeira descrição do fenômeno para facilitar o entendimento do texto.

A figura 2 mostra o perfil de concentração de solventes ao longo da parede de equipamentos típicos. A concentração cai do valor máximo, na superfície em contato com a solução, ao valor zero na superfície exposta à atmosfera.

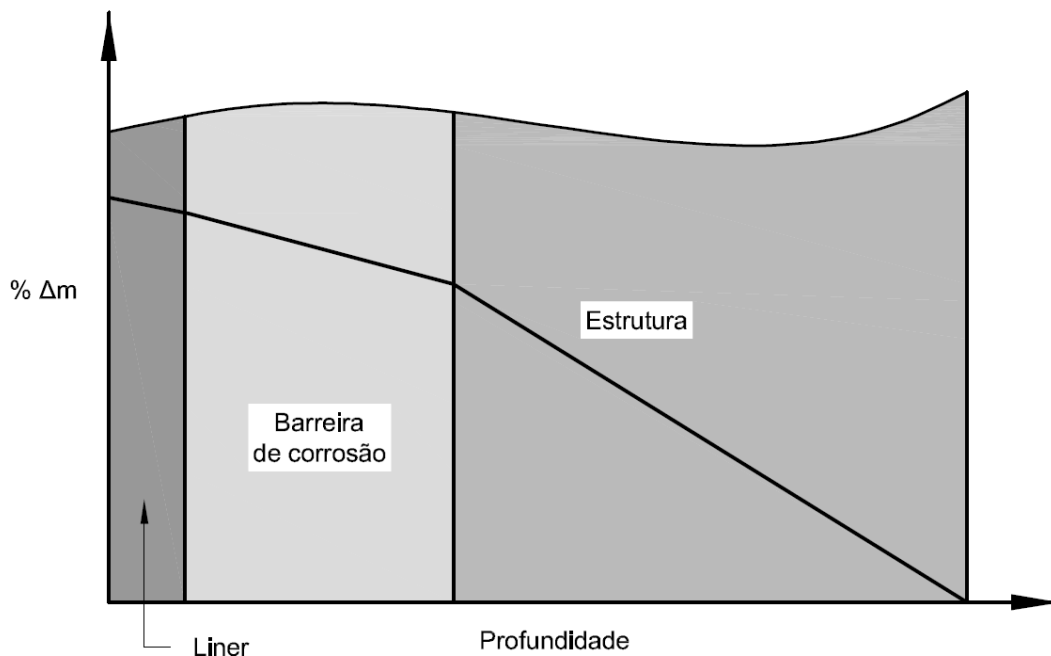


Figura 2

Mostra o perfil de concentração de solventes na parede de equipamentos. A concentração é máxima na superfície interna, em contato direto com o solvente, e nula na superfície externa, exposta à atmosfera.

A figura 3 mostra a concentração de solventes em revestimentos sobre substratos metálicos impermeáveis. Nesse caso o fluxo de solvente é nulo e o perfil de concentração é uma linha horizontal, indicando absorção máxima em todas lâminas do revestimento. Os revestimentos de compósitos em substratos de aço recebem a carga máxima de solvente, definida pela solubilidade S , em toda espessura.

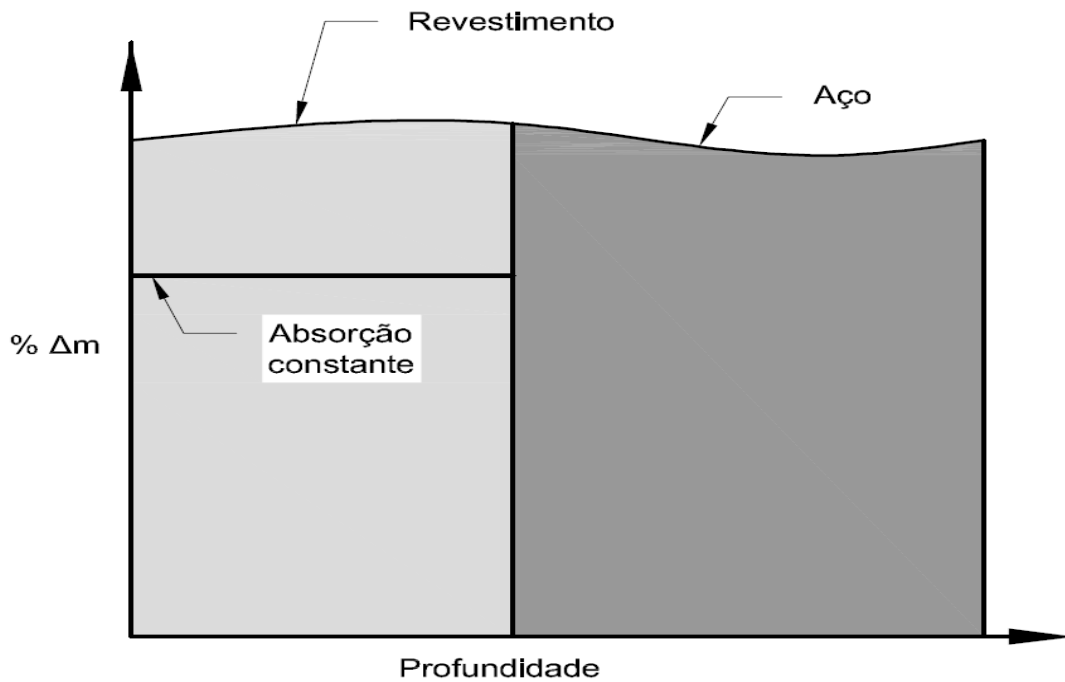


Figura 3

Perfil de concentração de solventes em revestimentos sobre substratos metálicos. Os metais são impermeáveis, o fluxo de solvente é zero, e o perfil de concentração é uniforme

A figura 4 mostra o perfil de solventes em laminados feitos com folha impermeável de alumínio. Observe que a concentração de solventes depois da folha impermeável é nula. A informação contida na figura 4 tem excepcional importância comercial. Ela nos diz que o filme de alumínio reduz a “zero” a presença de solventes no laminado estrutural. Isso permite o uso de compósitos em aplicações estruturais e em altas temperaturas, sem qualquer preocupação com o solvente. O filme de alumínio impermeável tem enorme importância nas aplicações industriais dos compósitos e será discutida em detalhes mais adiante.

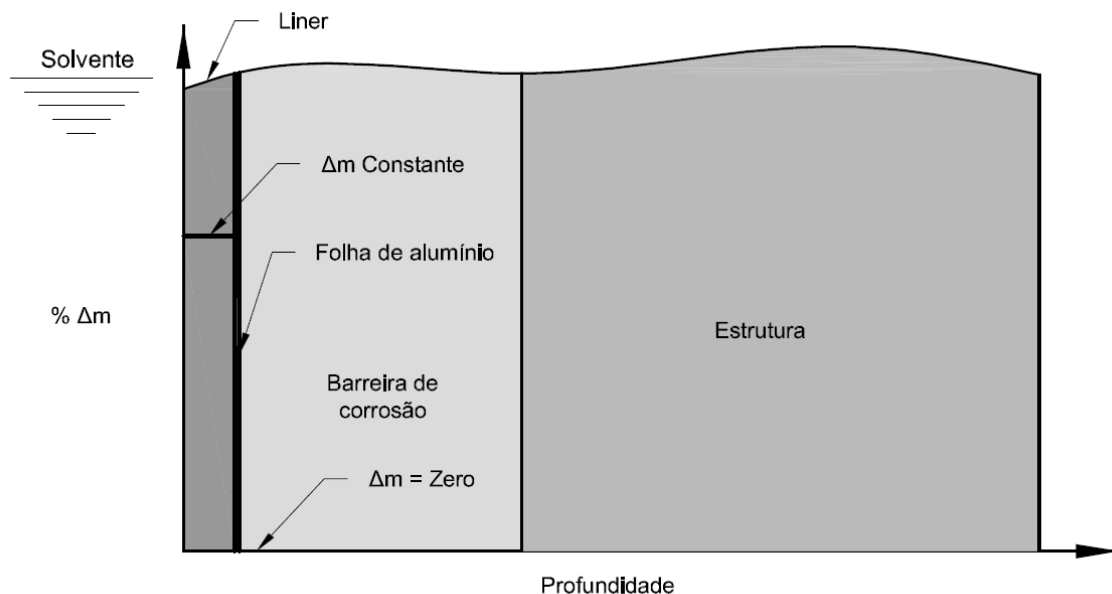


Figura 4

Perfil de concentração de solventes em equipamentos com folha de alumínio entre o liner e a barreira de corrosão. A concentração de solvente no liner, antes da folha de alumínio, é a máxima admissível pela resina. Depois da folha de alumínio a concentração é nula. O liner impermeável permite o uso estrutural de compósitos em contato com solventes. Os equipamentos feitos com liner impermeável dispensam barreira de corrosão.

Exemplo 3. Suponha uma empresa que faça o tratamento do efluente líquido de um grande pólo petroquímico. A composição do efluente é dada na tabela 2. A informação preliminar diz que todos solventes são solúveis em água e não formam nela fases separadas.

As perguntas são:

É possível processar esse efluente em tanques de compósito? É possível transportar esse efluente em tubulação de compósito?

Solvente	Concentração ppm	Concentração % peso	Solubilidade na resina (%)	Densidade (g/cm ³)	Peso molecular
A	10000	1,00	10,00	0,80	85
B	20000	2,00	30,00	0,95	130
C	30000	3,00	40,00	1,15	260
D	50000	5,00	25,00	1,20	190
E	40000	4,00	12,00	0,90	170
Água	850000	85,00	1,00	1,00	18
Total	1000000	100,00	-----	-----	-----

Tabela 2

Mostra as concentrações e as solubilidades de solventes presentes no efluente de uma central de tratamento.

Para determinar as concentrações molares dos solventes, é preciso conhecer a densidade do efluente.

$$d = \frac{1}{\frac{0,01}{0,80} + \frac{0,02}{0,95} + \frac{0,03}{1,15} + \frac{0,05}{1,20} + \frac{0,04}{0,90} + \frac{0,85}{1,00}} = 1,004 \text{ g/cm}^3$$

Existem, portanto, 1004 gramas em cada litro de efluente. A concentração molar de cada solvente é dada por

$$n = 10,04 \times \frac{(\% \text{ peso})}{PM} \text{ moles/litro}$$

Onde PM e %peso são respectivamente o peso molecular e a concentração do solvente.

Para o solvente A

$$n_A = 10,04 \times \frac{1}{85} = 0,118 \text{ moles/litro}$$

Para o solvente B

$$n_B = 10,04 \times \frac{2}{130} = 0,154 \text{ moles/litro}$$

Para o solvente C

$$n_C = 10,04 \times \frac{3}{260} = 0,116 \text{ moles/litro}$$

Para o solvente D

$$n_D = 10,04 \times \frac{5}{190} = 0,264 \text{ moles/litro}$$

Para o solvente E

$$n_E = 10,04 \times \frac{4}{170} = 0,236 \text{ moles/litro}$$

Para a água

$$n_{\text{água}} = 10,04 \times \frac{85}{18} = 47,411 \text{ moles/litro}$$

A concentração molar da solução é obtida somando as concentrações molares de cada componente

$$n_T = n_A + n_B + n_C + n_D + n_E + n_{\text{água}}$$

$$n_T = 0,118 + 0,154 + 0,116 + 0,264 + 0,236 + 47,411 = 48,300$$

A quantidade total de solvente que é absorvida pela resina é dada pela equação (2)

$$\Delta m = S_A \times \frac{n_A}{n_T} + S_B \times \frac{n_B}{n_T} + S_C \times \frac{n_C}{n_T} + \text{etc} \quad (2)$$

$$\Delta m = 10 \times \frac{0,118}{48,300} + 30 \times \frac{0,154}{48,300} + 40 \times \frac{0,116}{48,300} + 25 \times \frac{0,264}{48,300} + 12 \times \frac{0,236}{48,300} + 1,0 \times \frac{47,411}{48,300}$$

$$\Delta m = 1,357\%$$

Essa é uma absorção muito baixa. Os equipamentos de compósitos – sejam tubos ou tanques – trabalham nessa aplicação como se estivessem em contato com água. A resina nem toma conhecimento da presença dos solventes.

Exemplo 4. Continuando com o exemplo anterior, estudos mais detalhados informam que os solventes D e B são de fato insolúveis em água e formam fases separadas. Como proceder nesse caso?

Vamos considerar primeiro o caso do efluente contido em tanque. O solvente B tem densidade 0,95 e flutua formando um filme de concentração 100% na superfície do efluente. O solvente D tem densidade 1,20 e decanta, formando um filme de concentração 100% no fundo do tanque.

Nesse cenário, o fundo e uma faixa no topo do tanque ficam expostos a solventes puros e nesses locais o laminado tem absorção de massa Δm excessiva. Para o solvente B, $\Delta m = 30\%$. Para o solvente D, $\Delta m = 25\%$. Os tanques, portanto, não podem ser usados se os solventes separarem e assumirem fases distintas na solução aquosa. Portanto, para ser armazenado em tanques, o efluente deve ser agitado para não separar em fases distintas.

A situação pode ser diferente para os tubos, porque o fluxo turbulento quebra as fases dos solventes em pequenas gotas que mudam de posição a cada momento, de modo a manter contato esporádico e curto com um ponto qualquer do liner. Nessa situação não ocorre absorção e o tubo pode ser usado para transportar solventes, mesmo havendo separação de fases.

Exemplo 5. Seja uma solução aquosa com 1000 ppm de um solvente de peso molecular $PM = 36$ e densidade $d = 1,0 \text{ g/cm}^3$. Esse solvente no estado puro (concentração 100%) é muito agressivo e em curto prazo destrói laminados de compósitos. O sistema tem apenas dois componentes, a água e o solvente. É possível usar compósitos nesse caso?

A densidade do solvente é igual à da água ($1,0 \text{ g/cm}^3$). A concentração do solvente (1000 ppm) corresponde a 10 gramas por litro de solução. O peso molecular do solvente é $PM = 36$. O da água é $PM = 18$. A quantidade de material (água + solvente) absorvida pela resina é dada pela equação (2)

$$\Delta m = S_A \times \frac{n_A}{n_T} + S_B \times \frac{n_B}{n_T} + S_C \times \frac{n_C}{n_T} + \text{etc} \quad (2)$$

Como o solvente destrói o laminado, a solubilidade dele na resina é $S_A = \infty$. A solubilidade da água na resina é $S_B = 1,5\%$.

$$\Delta m = \infty \times \frac{\frac{10}{36}}{\frac{10}{36} + \frac{990}{18}} + 1,5 \times \frac{\frac{990}{18}}{\frac{10}{36} + \frac{990}{18}}$$

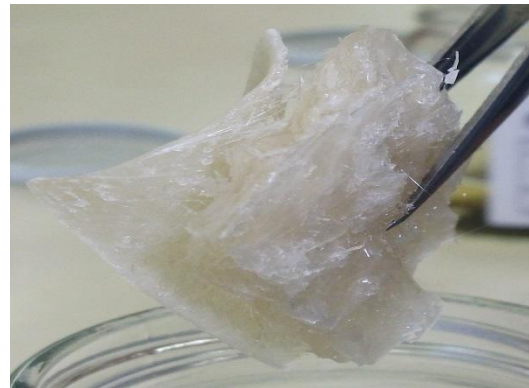
$$\Delta m = \infty \times 0,005 + 1,5 \times 0,995$$

$$\Delta m = \infty$$

A equação (2) indica que a absorção de solvente é infinita e o compósito não pode ser usado. O que a equação não informa é o tempo para essa absorção ocorrer. Pode ser que esse tempo seja muito longo, permitindo que os compósitos possam ser usados. Mas, isso a equação (2) não informa.



1 hora



5 horas

Efeito de solventes com absorção é infinita. As fotos mostram um laminado feito com M450 e resina vinil éster novolac, imerso em cloreto de metileno. O cloreto de metileno é um solvente extremamente poderoso. O laminado é destruído em menos de 1 hora.

4 - O caso da água. As partículas sólidas presentes nos compósitos são impermeáveis e desviam as trajetórias de penetração da água e dos solventes. Ao penetrar nos laminados as moléculas de água e de solventes são forçadas a contornar as partículas sólidas e percorrer um caminho mais longo. Devemos esperar, portanto, que a presença de partículas sólidas retarde a penetração de água e de solventes. Isso de fato ocorre e é confirmado na prática.

A penetração de produtos químicos agressivos ocorre preferencialmente pela interfase entre a resina e as partículas sólidas. Portanto, ao contrário do que acontece com água e com solventes, a velocidade de penetração de produtos químicos aumenta com o teor de partículas sólidas. Essa é a explicação para o conhecido efeito “Cavalo de Tróia”, discutido em outro capítulo. Fazendo aqui uma rápida menção, este efeito explica como os laminados contendo partículas sólidas (cargas minerais, fibras, etc) facilitam a penetração de produtos químicos e por isso sofrem deterioração mais rápida que os que não têm essas partículas.

Existe uma crença generalizada que a água ataca as resinas sem afetar as fibras de vidro. Os especialistas em compósitos citam com frequência a “hidrólise da resina” e afirmam que as fibras de vidro são inertes. De fato, as coisas acontecem exatamente ao contrário. A água ataca as fibras sem afetar as resinas. Aliás, é a hidrólise das fibras de vidro que causa a falha estrutural de laminados sob cargas estáticas em longo prazo.

<i>Água absorvida</i>	<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>DK 411</i>	<i>DK 470</i>
<i>Pela resina a 25°C</i>	<i>0,40%</i>	<i>0,80%</i>	<i>1,20%</i>
<i>Pelo laminado a 25°C</i>	<i>0,28%</i>	<i>0,56%</i>	<i>0,84%</i>

Tabela 3

Absorção máxima de água para algumas resinas e para seus laminados de fibras picadas na temperatura ambiente.

A tabela 3 mostra a solubilidade de água em três resinas usadas em aplicações industriais. A água absorvida pela resina tem quatro efeitos nos compósitos.

- *O primeiro é a hidrólise das fibras de vidro, que determina a vida estrutural de compósitos sob carga estática. O estudo aprofundado da vida estrutural de compósitos pode ser encontrado no livro “Durability of Industrial Composites”.*
- *O segundo efeito são as bolhas osmóticas, que será analisado no capítulo seguinte.*
- *O terceiro efeito é a redução da temperatura de termodistorção – HDT – da resina, que é mencionado no capítulo que trata das propriedades térmicas dos laminados.*
- *O quarto efeito é a plastificação da resina, que aumenta umbral de falha dos laminados.*

A solubilidade de água varia com o tipo e com o grau de cura da resina, mas não excede 2,0%. Em solubilidades baixas assim, o coeficiente de difusão pode ser considerado constante e as leis de Fick valem para água. Isso nos permite calcular os fluxos, os tempos para saturação e o perfil de concentração de água em qualquer profundidade da parede do equipamento. Os cálculos do fluxo e do tempo de saturação não são importantes, mas o conhecimento do perfil de concentração da água permite o cálculo da pressão osmótica em qualquer ponto na parede do equipamento. Isso será estudado no capítulo seguinte.

Os laminados absorvem água de maneira gradual, até ocorrer a saturação. A figura 5 mostra a absorção de água em corpos de prova imersos com dois lados expostos.

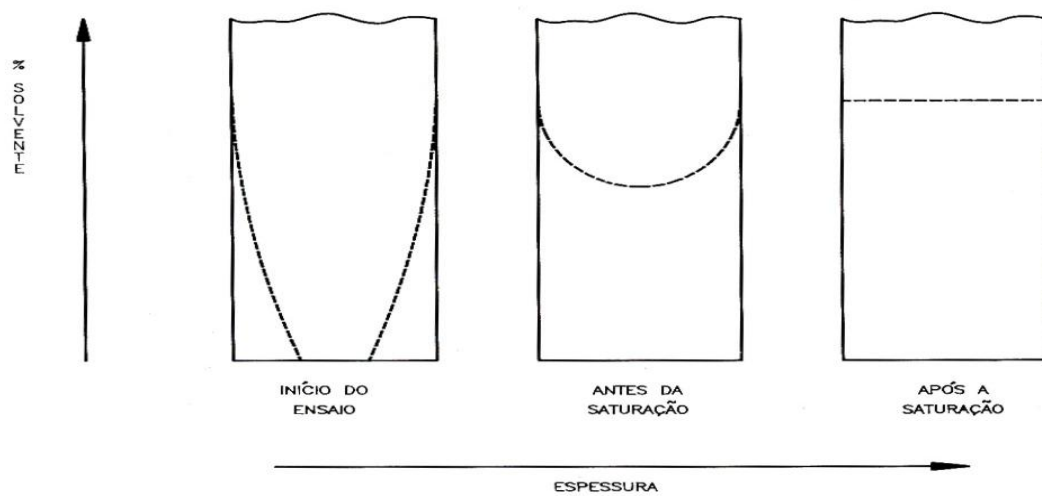


Figura 5
Diagrama de absorção de água em laminados imersos. A água penetra dos dois lados até a saturação

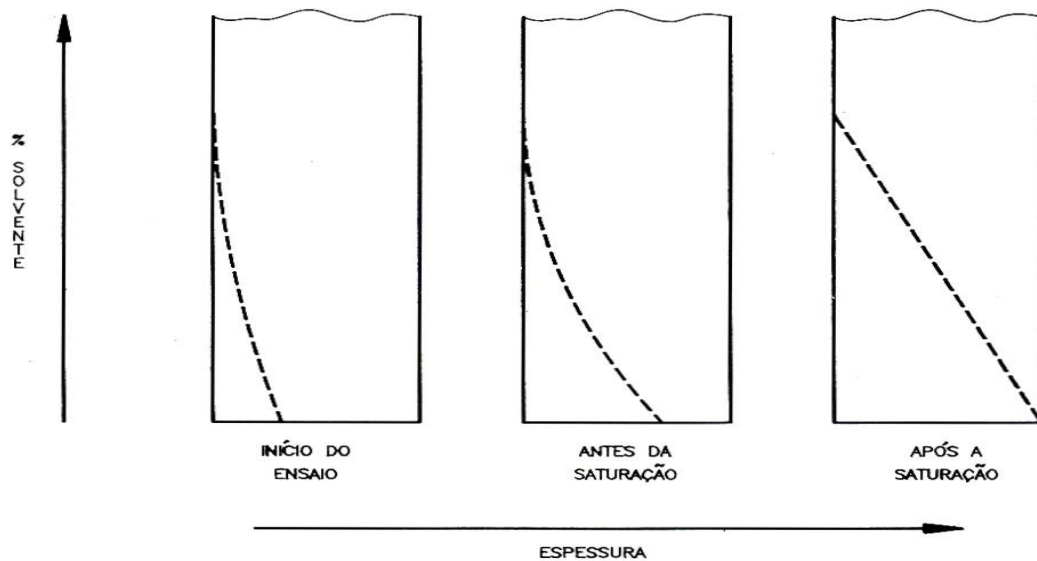


Figura 6
Absorção de água em laminados expostos de um lado apenas. O lado exposto satura, mas o lado oposto tem absorção igual a zero.

A figura 6 mostra as curvas de absorção de água em laminados expostos de um lado apenas. No caso de imersão (fig. 5) o laminado recebe água dos dois lados e fica totalmente saturado. Porém, se o contato for feito de um lado apenas, a superfície exposta atinge a saturação, mas a outra tem concentração igual a zero. As moléculas da água atravessam o laminado segundo o perfil de concentração mostrado na figura 6 e são dissipadas para a atmosfera no lado oposto.

Acontece que as lâminas têm diferentes coeficientes de difusão para água. O liner (93% de resina por volume) é mais permeável que a barreira de corrosão (83% de resina), que por sua vez é mais permeável que o laminado estrutural, que tem 50% de resina. A figura 7 mostra o perfil de concentração de água ao longo da espessura do equipamento. A curva A mostra o perfil de absorção em equipamentos feitos com véu de superfície. A curva B mostra a mesma coisa, porém com escamas de vidro no liner. A influência das escamas no perfil de concentração é realmente notável.

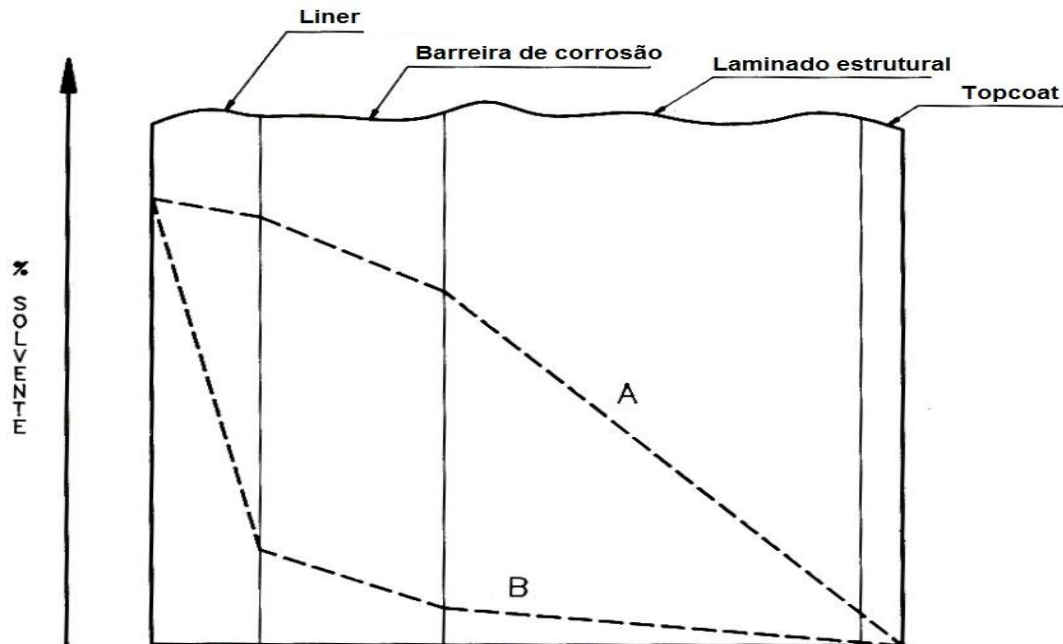


Figura 7

Diagrama de concentração de água na parede de equipamentos. O liner da curva A não tem escamas de vidro. O da curva B tem escamas.

5 – Etanol. Esta seção descreve a resposta dos compósitos em contato com etanol. Como dissemos, a solubilidade na temperatura ambiente é o único parâmetro necessário para caracterizar as resinas usadas com etanol ou qualquer outro solvente. Portanto, a caracterização de resinas para etanol é feita medindo a quantidade máxima desse solvente que é absorvida por elas na temperatura ambiente. Os ensaios para medir retenção de propriedades mecânicas de laminados imersos em etanol são desnecessários e supérfluos. O único parâmetro de interesse no estudo da absorção de solventes é a solubilidade dele na resina, medida na temperatura do ambiente. Essa é uma enorme simplificação, que reduz consideravelmente o custo e o tempo para qualificação de resinas

A literatura registra que as melhores resinas para etanol, isto é, as que absorvem menores quantidades desse solvente, são as viniléster novolac.

Exemplo 6 – Calcular o alongamento induzido por etanol (densidade 0,78) em uma lâmina de resina. A solubilidade do etanol na resina é 11,0%.

O alongamento linear de resinas ao absorver solventes é

$$\epsilon = 0,33 \times \frac{\gamma_{res}}{\gamma_{sol}} \times \Delta m$$

$$\epsilon = 0,33 \times \frac{1,20}{0,78} \times 11 = 5,58\%$$

A resina absorve 11,0% de etanol, incha e sofre alongamento linear igual a 5,58% em todas as direções. Alongamentos dessa magnitude podem ser perigosos e por isso essa resina não deve ser usada em aplicações estruturais com etanol. A máxima absorção de etanol para algumas resinas comerciais está listada na tabela 6.1.

6 - Tubos impermeáveis. Na maioria das aplicações envolvendo efluentes industriais, as concentrações de solventes são baixas e as tubulações de compósitos podem ser usadas, mesmo em aplicações estruturais. Em alguns casos, porém, os efluentes têm altas concentrações de solventes e a absorção Δm pode exceder a capacidade dos compósitos para aplicações estruturais. Existem aplicações em que o solvente é transportado 100% puro, ou muito concentrado. Este é o caso, por exemplo, do etanol transportado em dutos sob alta pressão. A solubilidade S do etanol em resinas poliéster ou viniléster pode variar entre S = 10% e S = 15%. Essa absorção é muito alta e por isso não é possível fazer tubulações de compósitos para conduzir etanol sob alta pressão. Essa situação ocorre também com outros solventes.

Esse problema pode ser resolvido impermeabilizando os tubos. A inserção de um filme impermeável de alumínio entre o liner e a barreira de corrosão impede a penetração do etanol (e de qualquer outro solvente) no laminado, possibilitando o uso de compósitos em aplicações estruturais. Para tubos feitos com liner impermeável, transportar etanol é o mesmo que transportar água. Essa é uma solução simples e inovadora, que abre para os compósitos as anteriormente proibidas aplicações estruturais em contato com solventes.

Os tubos impermeáveis são feitos pelos processos tradicionais, como laminação manual, hoop-chop ou enrolamento cruzado. O liner é feito de resina poliéster e serve de barreira mecânica para proteger a folha de alumínio, que é aplicada sobre ele. A barreira de corrosão deve ser mantida para evitar ruptura do filme de alumínio por trincas originadas no laminado estrutural. A estrutura e o topcoat são aplicados como nos processos convencionais.

A figura 8 mostra a aplicação da folha de alumínio e a laminação de tubos impermeáveis por enrolamento cruzado.

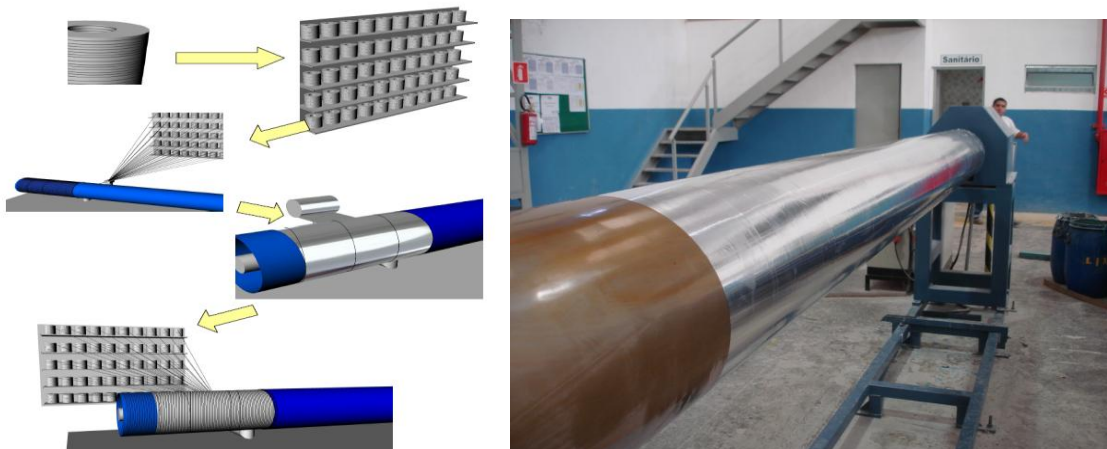


Figura 8

Construção de tubos impermeáveis, mostrando a aplicação da folha de alumínio. O filme de alumínio é aplicado entre o liner e a barreira de corrosão.

O filme de alumínio foi desenvolvido para resolver um problema sem solução, referente ao uso estrutural de tubos de compósitos em solventes. Especificamente ele foi desenvolvido para fazer tubulações usadas no transporte de etanol. Mais tarde, foi percebido que a impermeabilização obtida com o filme de alumínio trazia benefícios a outras aplicações, que nada tinham a ver com solventes. Essas novas aplicações podem ser comercialmente mais importantes que a original, e acenam com a possibilidade de resolver problemas de grande relevância para os compósitos usados nas indústrias de saneamento, de gás e de petróleo. O restante deste capítulo discute essas novas aplicações.

O filme de alumínio torna as tubulações de compósitos absolutamente impermeáveis a produtos penetrantes, como água, solventes e gases. Para os produtos químicos reativos, que não penetram nos laminados, o liner de alumínio de nada serve. O filme de alumínio deve ser usado apenas para vedar a passagem de produtos penetrantes, como água, solventes e gases.

A impermeabilização traz importantes melhorias no desempenho de tubulações usadas para transportar água, solventes e gases. Por exemplo:

- *A impermeabilização elimina a incerteza quanto a danos causados por impactos durante o manuseio de equipamentos. Os empreiteiros que instalam tubulações de compósitos sabem que eventualmente um tubo ou outro sofre impacto durante a instalação ou o transporte. Será que esse impacto danificou o tubo? Essa incerteza é eliminada com o liner de alumínio.*
- *A impermeabilização elimina a falha anômala, que pode ocorrer em tubos feitos com núcleo de areia e usados para transportar soluções ou emulsões aquosas sob pressão. Mais detalhes sobre esse tópico podem ser encontrados no livro “Durability of Industrial Composites”.*
- *Finalmente, a impermeabilização permite que os tubos de compósitos possam ser usados para transportar gases, em concorrência direta com tubos metálicos.*

A tabela 4 resume os benefícios do liner de alumínio em algumas aplicações.

<i>Saneamento, petróleo e gás</i>	<i>Solventes</i>	<i>Produtos reativos</i>
• <i>Elimina a incerteza sobre danos causados por impacto ou manuseio rude</i> • <i>Elimina a ruptura anômala em tubos com núcleo de areia</i>	• <i>Permite o uso dos compósitos em aplicações estruturais</i>	• <i>Os produtos reativos não penetram nos laminados e dispensam impermeabilização.</i> • <i>Os produtos reativos destroem o liner e expõem o filme de alumínio</i> • <i>O liner de alumínio não traz benefícios nessas aplicações</i>

Tabela 4

As tubulações de compósito impermeabilizadas com filme de alumínio podem ser usadas em várias aplicações antes reservadas aos metais.

Apêndice 1

Protocolo para medir a solubilidade S e o coeficiente de difusão D para etanol

Objetivo: Medir a absorção Δm e o coeficiente de difusão D de etanol em resinas poliéster.

Corpos de prova: Cupons (placas) de resina pura com dimensões aproximadas 2,00 mm x 200 mm x 200 mm, fundidas com resinas DION 490 (tereftálica) e Resapol 10228 (DCPD). Os cupons (placas) foram feitos com cuidado para evitar a presença de vazios.

Descrição do ensaio: O ensaio é feito imergindo os cupons em etanol anidro e medindo a absorção por diferença de peso. O ensaio termina quando duas leituras sucessivas indicarem o mesmo peso.

Protocolo: O ensaio será executado conforme o protocolo:

- 1 – Pesar os cupons pós-curados antes da imersão (m_0)
- 2 – Imergir os cupons em álcool anidro na temperatura ambiente.
- 3 – Fazer a primeira medição (ganho de massa) após 30 dias de imersão.
- 4 – Fazer medições sucessivas em intervalos de 30 dias até a saturação.
- 5 – Anotar a massa de saturação m .
- 5 – A absorção Δm é dada por

$$\Delta m = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$$

O coeficiente de difusão D pode ser estimado pela fórmula

$$D = \frac{\pi^2}{4} \times \frac{(\text{espessura})^2}{\text{tempo}}$$

Onde

D = Coeficiente de difusão do etanol na resina.

(espessura) = 2,0 mm é a espessura do cupon.

tempo = É o tempo até a saturação

Resultados. A tabela seguinte mostra os resultados obtidos.

Absorção de etanol a 25 °C. Placas fundidas com espessura 2,0 mm										
Δm (%)										
Resina	Pós-cura	30 dias	90 dias	120 dias	240 dias	330 dias	450 dias	600 dias	690 dias	710 dias

DCPD	2 h 90°C	6,38	13,78	14,12	14,50	14,50	14,50	14,50	14,50	14,50
DION 490	2 h 90°C	0,74	2,53	2,90	4,89	8,14	10,64	10,69	10,74	10,74
DION 490	2 h 120°C	0,34	1,58	1,79	3,00	4,32	7,58	9,85	10,30	10,62

1 - A Resina DION 490 absorve $\Delta m = 11\%$ de etanol, que é muito alta para aplicações estruturais. A norma UL 1316 qualifica a resina DION 490 para contato com etanol em aplicações não estruturais, como tanques de armazenagem de combustíveis (etanol) em postos de serviço. Para tubulações de alta pressão, como é o caso de dutos para transportar etanol, a resina DION 490 deve ser evitada.

2 – Os coeficientes de difusão para essas resinas com etanol são:

DION 490 pós-curada @ 120C:

$$D = \frac{\pi^2}{4} \times \frac{2^2}{710} = 0,014 \frac{mm^2}{dia}$$

DCPD pós-curada @ 90C:

$$D = \frac{\pi^2}{4} \times \frac{2^2}{120} = 0,082 \frac{mm^2}{dia}$$

Apêndice 2

Absorção de solventes por algumas resinas comerciais

Este apêndice mostra a solubilidade de alguns solventes em resinas comerciais. A solubilidade foi medida na temperatura ambiente em corpos de prova feitos com resina pura (resin castings) sem fibras de vidro ou qualquer outra carga.

	<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>DK 411</i>	<i>DK 470</i>
<i>Dicloro metano (cloro de metileno)</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>
<i>Tricloro metano</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>

<i>(clorofórmio)</i>			
<i>Tetracloro metano</i>	<i>11,0%</i>	<i>0,5%</i>	<i>0,0%</i>

Tabela 6

Solubilidade de solventes alifáticos saturados clorados. A substituição dos átomos de hidrogênio por átomos de cloro reduz a absorção.

	<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>DK 411</i>	<i>DK 470</i>
<i>Dicloro etano</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	<i>26%</i>
<i>Tricloro etano</i>	<i>13,0%</i>	<i>12,0%</i>	<i>1,0%</i>
<i>Tetracloro etano</i>	<i>?</i>	<i>?</i>	<i>?</i>

Tabela 7

Solubilidade de solventes alifáticos saturados clorados. Comparando com a tabela 6, notamos que o aumento da cadeia molecular reduz a absorção.

	<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>DK 411</i>	<i>DK 470</i>
<i>Dicloro etileno</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	<i>28,0%</i>
<i>Tricloro etileno</i>	<i>Destrói</i>	<i>42,0%</i>	<i>27,0%</i>
<i>Tetracloro etileno</i>	<i>31,0%</i>	<i>11,0%</i>	<i>1,5%</i>

Tabela 8

Solubilidade de solventes alifáticos insaturados clorados. Comparando com a tabela 7, notamos que a presença de insaturações aumenta a absorção.

	<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>DK 411</i>	<i>DK 470</i>
<i>Benzeno</i>	<i>Destrói</i>	<i>20,0%</i>	<i>10,0%</i>
<i>Cloro benzeno</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	<i>16,0%</i>
<i>Dicloro benzeno</i>	<i>Destrói</i>	<i>32,0%</i>	<i>1,0%</i>

Tabela 9

Solubilidade de solventes aromáticos clorados. A substituição de átomos de hidrogênio por átomos de cloro reduz a absorção.

	Poliéster bisfenólico	DK 411	DK 470
<i>Benzeno</i>	<i>Destrói</i>	20,0%	10,0%
<i>Estireno</i>	21,0%	19,0%	2,0%
<i>Vinil tolueno</i>	8,0%	2,0%	0,8%

Tabela 10

Solubilidade de solventes aromáticos insaturados. O aumento do peso molecular reduz a absorção.

	Poliéster bisfenólico	DK 411	DK 470
<i>Benzeno</i>	<i>Destrói</i>	20,0%	10,0%
<i>Metil benzeno (tolueno)</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	10,0%
<i>Dimetil benzeno (xileno)</i>	17,0%	20,0%	1,5%

Tabela 11

Solubilidade de solventes aromáticos. O aumento do peso molecular reduz a absorção.

	Poliéster bisfenólico	DK 411	DK 470
<i>Ácido acético glacial</i>	13,0%	19,0%	12,0%
<i>Acetona</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>
<i>Metile etil cetona (MEK)</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	13,0%

Tabela 12

Solubilidade de solventes polares. O aumento do peso molecular reduz a absorção.

	<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>DK 411</i>	<i>DK 470</i>
<i>Fenol</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>
<i>Dibromo fenol</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	<i>10,0%</i>

Tabela 13

Solubilidade de solventes fenólicos. O aumento do peso molecular reduz a absorção.

	<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>DK 411</i>	<i>DK 470</i>	<i>Poliéster tereftálico</i>
<i>Água</i>	<i>0,4%</i>	<i>0,8%</i>	<i>1,2%</i>	<i>1,0%</i>
<i>Metanol</i>	<i>?</i>	<i>?</i>	<i>16,0%</i>	<i>?</i>
<i>Etanol</i>	<i>?</i>	<i>?</i>	<i>?</i>	<i>11,0%</i>

Tabela 14

Solubilidade de água e de álcoois.

CAPÍTULO 10

Osmose

1 - Introdução. O capítulo anterior deixou claro que a água difunde pela resina e rapidamente satura a lâmina em contato direto com soluções aquosas. Mostrou também que a concentração de água cai linearmente no laminado até o valor zero na lâmina exposta à atmosfera. Nesse processo, as cavidades presentes no laminado – formadas por trincas, delaminações e porosidades – eventualmente ficam cheias de água. A entrada de água cessa quando a pressão nas cavidades atinge a pressão dinâmica de equilíbrio. Essa pressão de equilíbrio é conhecida como “pressão osmótica”. As cavidades localizadas próximas da superfície em contato direto com água podem desenvolver altas pressões osmóticas e formar bolhas.

As bolhas osmóticas foram observadas pela primeira vez em gelcoats de veleiros que, como é sabido, têm contato prolongado com água. Foi notado que as bolhas não apareciam em veleiros pequenos, que eram retirados da água quando fora de uso. Nos grandes, que não eram retirados da água, a incidência de bolhas era tão intensa que recebeu o nome “boat pox”, que em Inglês significa “catapora de barcos”. Mais tarde essas bolhas foram percebidas também em outros laminados que, como os veleiros, tinham contato prolongado com água. Assim, as bolhas osmóticas foram notadas em piscinas, reservatórios e em barcos de grande porte. Hoje sabemos que o fenômeno de osmose ocorre em todos os laminados que têm contato prolongado com água.

Assim, as bolhas podem ocorrer não apenas em barcos e em piscinas, mas também em equipamentos industriais. Os equipamentos que ficam em contato prolongado com soluções aquosas – ou com solventes – podem desenvolver bolhas osmóticas da mesma maneira que barcos e piscinas. Em casos extremos, como soluções de ácido clorídrico, a pressão osmótica pode separar as lâminas de manta e delaminar a barreira de corrosão. Essas delaminações são raras e têm sido observadas apenas em ambientes ácidos que atravessam a barreira de corrosão e atacam as fibras de vidro. Veremos mais adiante que o ataque às fibras libera uma enorme quantidade de material solúvel, que gera as altas pressões osmóticas necessárias para causar delaminação.

As bolhas osmóticas contêm água sob pressão, e geralmente são observadas sob gelcoats ou liners. Foi notado que essas bolhas secam quando os laminados são retirados da água e colocados em ambiente seco. Os pesquisadores da época foram desafiados a encontrar uma explicação para esse fenômeno. A explicação foi rapidamente encontrada. O fenômeno resulta da pressão osmótica exercida pela água.

As células osmóticas são formadas quando moléculas de água – ou de solvente – difundem pela resina e encontram espaços vazios nos laminados. Os espaços vazios

resultam de defeitos de laminação, como bolhas de ar e fibras secas. A água – ou o solvente – enche essas cavidades e desenvolve nelas a pressão osmótica que levanta as bolhas. A pressão osmótica ocorre apenas dentro de cavidades. Os laminados isentos de cavidades não desenvolvem bolhas osmóticas.

Este capítulo explica o mecanismo de formação da pressão osmótica e mostra como ela varia com a profundidade dentro do laminado. Vamos mostrar que as cavidades localizadas próximas do liner ou do gelcoat desenvolvem pressões maiores que as que ficam próximas da superfície externa. Vamos explicar porque as bolhas osmóticas aparecem sob o gelcoat ou sob o liner e raramente são vistas na barreira de corrosão. O mesmo raciocínio explica porque os laminados estruturais nunca desenvolvem bolhas osmóticas. Finalmente, vamos explicar porque os laminados de pequena espessura não desenvolvem essas bolhas. Este capítulo explica os mecanismos que levam a tudo isso.



Corte transversal de bolha osmótica seca, mostrando que a resina sofre deformação plástica sob o liner e não retoma a geometria original depois que a água evapora.

2 – O que é osmose? A penetração de produtos químicos em laminados ocorre pelo lento processo de difusão molecular. As moléculas inertes, como as de água e de solventes, penetram facilmente em laminados. As moléculas reativas, como as de produtos químicos agressivos, são capturadas pela resina e têm pequeno poder de penetração. O mesmo acontece com moléculas inertes muito grandes, que não passam pelo espaço intermolecular.

Dito isso, podemos iniciar a descrição do mecanismo que controla o processo de osmose. Mais adiante falaremos sobre a formação das bolhas osmóticas.

Para acontecer, a osmose exige a presença de membranas semipermeáveis, isto é, de membranas que permitem a passagem de moléculas pequenas e impedem a passagem de moléculas grandes. Nos compósitos, essa membrana semipermeável é formada por resina, que bloqueia a passagem de moléculas grandes e permite a difusão de moléculas pequenas. A barreira semipermeável de resina é fundamental na formação das células osmóticas.

O fenômeno de osmose – do Grego “empurrar” – pode ser entendido observando a figura 1, que mostra duas soluções aquosas, A e B, separadas por uma membrana semipermeável. Vamos supor que essas soluções tenham a mesma concentração. A membrana semipermeável deixa passar moléculas de água (pequenas) da solução A para a solução B e também no sentido oposto. Porém, como as soluções têm a mesma concentração, os dois fluxos se equilibram e os níveis nos recipientes A e B não são alterados. Nesse caso, não existe variação de pressão e o fenômeno de osmose não acontece.

Vejamos agora a situação mostrada na figura 2, onde a solução B é mais concentrada que a solução A. Isso pode ser descrito pela inequação

$$n_s^B > n_s^A$$

Onde n_s^B e n_s^A representam as concentrações molares dos solutos respectivamente nas soluções B e A. Note que a solução mais concentrada (B) tem mais moléculas de soluto por unidade de volume que a solução (A).

O estudo da osmose é focado nas concentrações molares dos solutos presentes na solução aquosa. Essas concentrações molares (expressas em moles/litro) são dadas pela expressão

$$n_s = \frac{\left[\begin{array}{cc} \text{gramas} & \text{solute} \\ \text{por} & \text{litro} \end{array} \right]}{PM} \quad (1)$$

Onde PM é o peso molecular do soluto.

Voltando à figura 2, observe que as moléculas de água difundem pela membrana e passam com maior intensidade da solução A (menos concentrada) para a solução B (mais concentrada). Esse fluxo desequilibrado eleva o nível do recipiente B e baixa o nível do recipiente A. Esse desnível gera pressão hidrostática na solução B que empurra as moléculas de água de volta para a solução A. Isso reduz o fluxo. No ponto de equilíbrio o fluxo é zero e a pressão hidrostática exercida pela solução B é conhecida como pressão osmótica. Portanto, a pressão osmótica é aquela que “empurra” a água da solução B (concentrada) de volta para a solução A (diluída).

A pressão osmótica é uma pressão de equilíbrio, que anula o fluxo de água (ou de solvente) entre soluções de concentrações diferentes e separadas por membrana semipermeável. No início do processo, a pressão osmótica é nula e o fluxo de água é máximo. Com o avanço do processo, a pressão osmótica aumenta e o fluxo diminui. No equilíbrio o fluxo cessa e a pressão osmótica é

$$\Pi = (n_s^B - n_s^A)RT \quad (2)$$

Onde n_s^B e n_s^A são as concentrações molares do soluto nas soluções B e A respectivamente, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

A equação (2) indica que a pressão osmótica depende apenas da temperatura e das concentrações molares do soluto. A natureza do solvente, do soluto ou da membrana é irrelevante. Também são irrelevantes a permeabilidade e a espessura da membrana semipermeável. A equação (2) dá o valor da pressão osmótica de equilíbrio, estável, que é atingida quando o fluxo através da membrana é anulado. A pressão osmótica não é afetada pelo tempo que a água leva para atravessar a membrana.

A equação (2) parece indicar que a permeabilidade e a espessura da membrana não afetam a pressão osmótica. Isso é correto se a espessura da membrana for muito pequena e puder ser ignorada. Essa simplificação não vale para os compósitos, cujas membranas têm grandes espessuras. Para detalhes, veja o apêndice 1 deste capítulo.

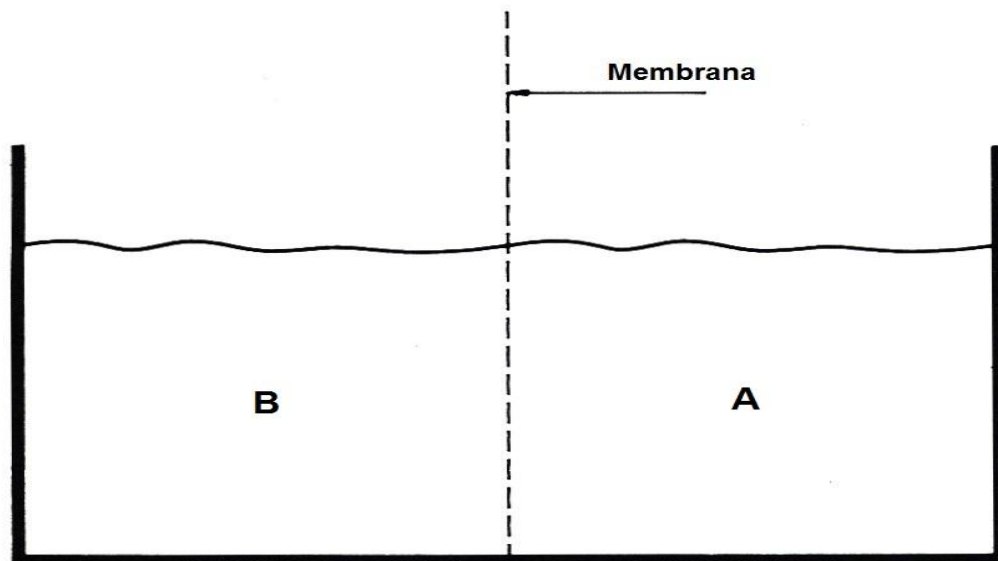


Figura 1
As soluções A e B têm a mesma concentração e a mesma temperatura. Nesse caso as concentrações molares são iguais ($n_a = n_b$) e a pressão osmótica é nula.

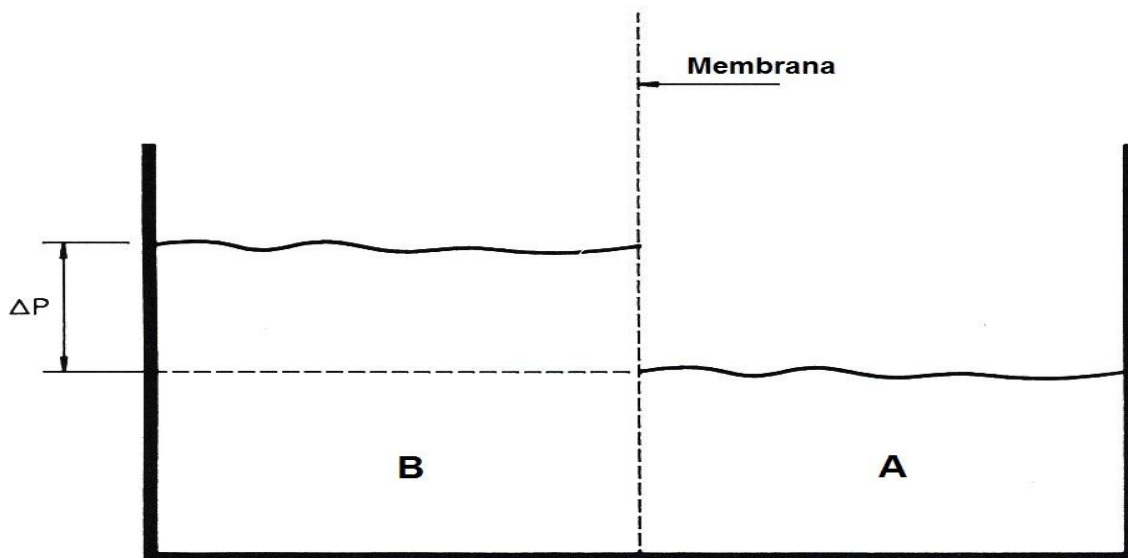


Figura 2

A solução B é mais concentrada que a solução A. Inicialmente as duas soluções estavam no mesmo nível. Como $\text{Conc. B} > \text{Conc. A}$, a água passa de A para B e eleva o nível do recipiente B. ΔP é a pressão hidrostática que “empurra” a água de volta para o recipiente A. No equilíbrio, a pressão hidrostática é igual à pressão osmótica $\Delta P = \Pi = (n_s^B - n_s^A) \times RT$

O que dissemos até aqui é suficiente para entender o mecanismo do fenômeno de osmose. Vamos agora transferir esses conhecimentos para a prática dos compósitos.

Exemplo 1. Descreva a condição necessária para estabilizar a pressão osmótica.

A maioria das pessoas acredita que a pressão osmótica estabiliza quando as concentrações dos solutos nas soluções A e B se tornam iguais. Afinal, pensam eles, se é a diferença de concentrações que impulsiona a difusão do solvente pela membrana, o equilíbrio deve acontecer quando as concentrações ficam iguais. Esse raciocínio está errado. A explicação correta é a seguinte:

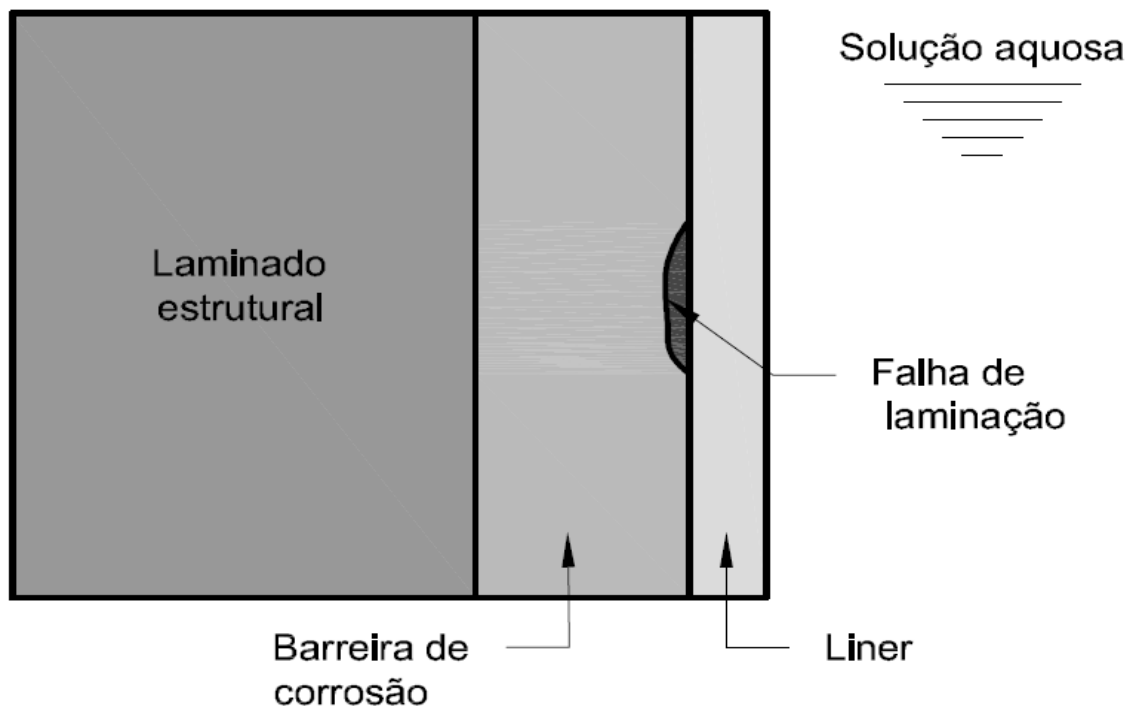
A maior concentração da solução B faz com que o fluxo de água seja maior do recipiente A para o recipiente B. Isso aumenta a pressão hidrostática em B, e essa pressão empurra (em Grego, osmose significa “empurrar”) a água de volta para A. O equilíbrio acontece quando a diferença entre as pressões anula o fluxo causado pela diferença de concentrações. Assim, para existir diferença de pressão, isto é, para existir a pressão osmótica, é necessário que haja diferença de concentração. Se as concentrações das soluções forem iguais, a pressão osmótica é nula. Isso é muito bem descrito e quantificado pela equação (2)

$$\Pi = (n_s^B - n_s^A)RT \quad (2)$$

Essa equação mostra que a pressão osmótica de equilíbrio existe enquanto existir diferença de concentrações. Se as concentrações forem iguais, a pressão osmótica é nula.

3 - Célula osmótica em laminados. As resinas permitem a rápida difusão de pequenas moléculas de água e retardam a passagem de grandes moléculas de solutos. Na prática, as lâminas de compósitos podem ser consideradas como membranas semipermeáveis, que deixam passar água e barram a passagem de solutos.

Os laminados formam células osmóticas na condição mostrada na figura 3. Para equipamentos usados em aplicações industriais, a solução A é aquela transportada ou contida neles. A solução B é formada pela água que difunde através da resina e acumula em cavidades (bolhas de ar ou outras falhas) dentro do laminado. A membrana semipermeável é formada pela resina.



- Solução A → É o ambiente químico transportado ou contido no equipamento. Para tanques industriais é a solução aquosa dentro deles. Para piscinas é a água contida nelas. Para barcos, pode ser o oceano Atlântico.*
- Membrana → É a parede do laminado que fica entre a cavidade da falha e o ambiente. Pode ser o liner em equipamentos industriais ou o gelcoat em piscinas e barcos.*
- Solução B → É a solução aquosa dentro das cavidades ou falhas de laminação. A água difunde pelo liner e acumula nas cavidades, onde ela solubiliza substâncias contidas nelas. A água acumula nas cavidades e forma nelas soluções de altas concentrações.*

Figura 3
Célula osmótica em laminados.

A água que difunde pelo liner (gelcoat) passa através do laminado e evapora na atmosfera. No caminho ela encontra e enche as cavidades. Se as cavidades tiverem

muitas substâncias solúveis, a água forma nelas soluções de altas concentrações, que estamos chamando de soluções B. A pressão osmótica é formada nessas cavidades. Se as cavidades ocorrerem próximas da superfície, a pressão osmótica é capaz de levantar o liner ou o gelcoat e formar bolhas. Se elas forem mais profundas a pressão osmótica não é suficiente para levantar bolhas. Nesses casos podem ocorrer delaminações, mas sem formação de bolhas.

O número de bolhas osmóticas por unidade de área, a densidade de bolhas, depende do número de cavidades. Os laminados bem feitos têm poucas cavidades e desenvolvem poucas bolhas osmóticas. O tipo de resina influi no tamanho, mas não na densidade de bolhas. A densidade de bolhas osmóticas depende apenas da quantidade de cavidades próximas da superfície. Aliás, já que tocamos no assunto, o tamanho das bolhas osmóticas depende do tamanho das cavidades e da quantidade de solutos nelas. As bolhas grandes formam em cavidades grandes.

A pressão osmótica cresce de zero no início do processo até o valor máximo, de equilíbrio, que permanece constante. O tempo para isso acontecer depende da temperatura, do coeficiente de difusão D do laminado e da profundidade Δ da bolha.

A influência da profundidade no tempo de aparecimento das bolhas é mostrada na tabela 1.

<i>Profundidade (mm)</i>	<i>Tempo para surgimento de bolhas (horas)</i>
0,25	350
2,0	1500

Tabela 1

Influência da profundidade no tempo para o surgimento de bolhas osmóticas a 70C.

A influência da temperatura no tempo de aparecimento das bolhas é mostrada na tabela 2

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo para surgimento de bolhas (horas)</i>
20	17000
40	720
60	480
70	350
80	120
100	48

Tabela 2

Influência da temperatura no tempo para surgimento de bolhas osmóticas em laminados feitos com gelcoat de 0,25 mm.

A pressão osmótica permanece constante se a concentração molar na cavidade (solução B) não variar com o tempo. Porém, isso não acontece, porque os laminados não são absolutamente impermeáveis e deixam escapar algumas moléculas. Isso reduz a concentração molar dos solutos na solução B e a pressão osmótica diminui com o tempo.

Exemplo 2. *Descreva como o fenômeno de osmose pode afetar as propriedades mecânicas dos laminados.*

A água sempre penetra em laminados que trabalham em contato com soluções aquosas. Em alguns casos, a água encontra condições favoráveis para a formação de bolhas osmóticas. Em outros casos, tais bolhas não acontecem. Mas, a água está sempre presente nos laminados. A pergunta que foi colocada é: Será que as bolhas osmóticas de alguma maneira afetam as propriedades mecânicas dos laminados e podem encurtar a vida estrutural de equipamentos ou de embarcações?

A resposta a essa pergunta pode ser encontrada no livro “Durability of Industrial Composites”, onde é explicado que a vida estrutural dos compósitos é determinada pelo ataque da água às fibras de vidro. Esse ataque é muito lento e pode levar décadas, ou séculos, para romper o laminado.

O ataque às fibras é causado pela água absorvida no laminado, e nada tem a ver com bolhas osmóticas. As bolhas osmóticas afetam a aparência do gelcoat de barcos e do liner de equipamentos, mas nada tem a ver com o ataque às fibras de vidro. As bolhas osmóticas podem afetar o custo de manutenção de embarcações e de equipamentos, que talvez sejam retirados de uso para manutenção. Mas, elas não afetam as propriedades mecânicas dos laminados e não colocam em risco nenhuma embarcação ou equipamento.

4 – Hidrólise de resinas. A célula osmótica acontece nos compósitos quando algumas condições são cumpridas. Uma dessas condições é que o laminado tenha cavidades contendo substâncias solúveis em água. A origem das cavidades é fácil de entender. Mas, de onde vêm as substâncias solúveis? Qual é a origem delas? Os primeiros pesquisadores suspeitaram que tais substâncias fossem geradas por hidrólise da resina.

A hidrólise de poliésteres libera moléculas de glicóis e de ácidos, como mostra a figura 4. Os glicóis liberados são solúveis em água e podem gerar pressão osmótica. Essa é uma hipótese elegante, mas falsa. Estudos recentes indicam que água neutra (pH = 7) não hidrolisa poliésteres em temperatura abaixo do HDT. Podemos afirmar, com certeza, que as substâncias hidrossolúveis que causam pressão osmótica nos compósitos não resultam de hidrólise da resina.

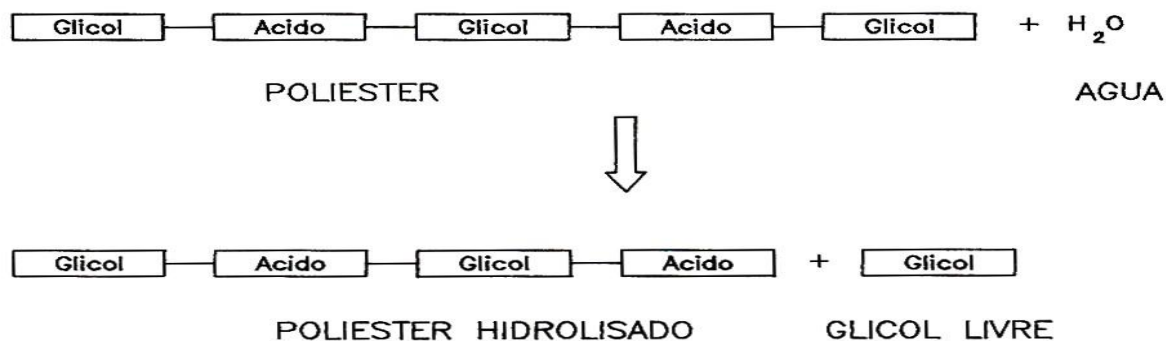


Figura 4

As resinas poliéster não hidrolisam em contato com água neutra. A reação mostrada acima não ocorre nas condições de uso dos compósitos. A água não ataca as resinas poliéster. As substâncias solúveis que causam bolhas osmóticas não são geradas por hidrólise da resina.

Os laminados contêm uma grande variedade de substâncias hidrossolúveis. Umas estão na própria resina, outras no catalisador e no acelerador e ainda outras nas fibras de vidro. Essas contaminações são suficientes para explicar a origem das bolhas. Portanto, as resinas poliéster e vinil éster geram bolhas osmóticas porque contêm impurezas solúveis em água e não por serem hidrolisadas.

5 – Condições para formação de células osmóticas. As condições seguintes devem ser cumpridas para que ocorra pressão osmótica em laminados.

- **Imersão prolongada e contínua.** Se a imersão for intermitente, a água que penetra no laminado retorna para a solução A sem gerar pressão osmótica. As banheiras de compósitos não desenvolvem bolhas, porque têm contato intermitente com água.
- **Existência de falhas de laminação.** As cavidades correspondentes às falhas de laminação formam o recipiente B.
- **Presença de substâncias solúveis na cavidade.** A ausência de tais substâncias nas cavidades impossibilita a formação da célula osmótica.

Os laminados podem conter várias substâncias solúveis em água, umas provenientes da resina, outras das fibras de vidro, outras das cargas e outras dos aditivos. Vamos citar as principais contaminações hidrossolúveis presentes em cada caso.

6 - Substâncias solúveis em água. A síntese de resinas deixa resíduos apreciáveis de glicóis hidrossolúveis sem reagir. Esses glicóis são as substâncias que aparecem em maior concentração nas bolhas osmóticas. As resinas viniléster são isentas de glicol e não sofrem a influência desse grande gerador de pressão osmótica. Essa é a explicação para a excepcional resistência das resinas viniléster à formação de bolhas osmóticas.

Alguns fabricantes adicionam glicóis deliberadamente na resina, para ajustar a tixotropia. Outros adicionam glicol ao MEKP para camuflar excesso de água. Essas práticas são condenáveis, porque introduzem nos laminados essas potentes moléculas hidrossolúveis geradoras de pressão osmótica.

O benzaldeído aparece em seguida na lista dos contaminantes. Ele não existe na resina ou nos ingredientes usados em sua síntese, sendo formado pela oxidação do estireno que cura exposto ao ar. O estireno é pouco solúvel em água e praticamente não gera pressão osmótica, ao contrário do benzaldeído, que é solúvel e contribui para a formação de bolhas. As bolhas osmóticas geralmente têm cheiro de amêndoa, característico do benzaldeído. Deve ser notado que a oxidação do estireno a benzaldeído ocorre em presença de oxigênio e de radicais livres. Como as bolhas de ar contêm 21% de oxigênio, elas devem ser particularmente ricas em benzaldeído.

A acetona também é importante gerador de bolhas osmóticas. Ela é introduzida no laminado por roletes ou pincéis contaminados no processo de limpeza.

Vamos tratar em seguida dos contaminantes hidrossolúveis presentes nas fibras. O tratamento superficial das fibras pode conter várias substâncias solúveis em água, como ácido acético e emulsificantes. O PVA (acetato de polivinila) usado no tratamento superficial de fibras para laminação com pistola também libera substâncias hidrossolúveis. Esses contaminantes são particularmente danosos, porque eles se concentram ao redor das fibras e geram grandes pressões osmóticas na interface vidro-resina. Essa é a explicação para o branqueamento de fibras após imersão prolongada em água.

As fibras de vidro liberam grandes quantidades de íons metálicos quando atacadas por ácidos ou por bases. Esses íons aumentam consideravelmente a concentração molar da solução B e são os grandes responsáveis pelas delaminações observadas nos equipamentos industriais que trabalham em contato com soluções ácidas ou alcalinas. Tais delaminações não são observadas em água neutra.

Outras substâncias causadoras de osmose, são

- *Impurezas em catalisadores, aceleradores, pastas de pigmentos, etc.*
- *Impurezas presentes em aditivos.*
- *Sais solúveis presentes em cargas minerais*

Com exceção dos glicóis, todas as substâncias listadas acima estão presentes em resinas vinil éster. Assim, as resinas viniléster sem dúvida reduzem a pressão osmótica, mas não as evitam.

São muitas as substâncias hidrossolúveis encontradas nas bolhas osmóticas. Isoladamente essas substâncias podem não representar muito, porém seu efeito combinado é apreciável. A pressão osmótica é determinada somando as concentrações molares de todas elas.

Nota: As substâncias listadas acima são solúveis em água. Porém, o que dissemos para a água é aplicável a qualquer outro solvente. Naturalmente, mudando o solvente, mudam também as substâncias solúveis que geram pressão osmótica. O estireno residual, por exemplo, não gera pressão osmótica em água, mas pode gerar em outros solventes.

Exemplo 3. As resinas vinil éster são feitas sem glicol e por isso são muito resistentes à formação de bolhas osmóticas. Porém, equipamentos feitos com essas resinas desenvolvem muitas bolhas em contato prolongado com soluções ácidas, especialmente ácido clorídrico. Mas isso não ocorre quando os mesmos equipamentos trabalham com água pura. Por que isso acontece? Se as bolhas não ocorrem quando os equipamentos são imersos em água pura, por razão maior elas não deveriam ocorrer em presença de soluções ácidas.

A explicação está no ataque do ácido às fibras de vidro. O ácido penetra no laminado por difusão e ataca as fibras de vidro da barreira de corrosão. Esse ataque libera muitos íons metálicos solúveis em água, que aumentam dramaticamente a concentração molar na solução B. Esses íons metálicos produzem altas pressões osmóticas que formam bolhas no liner e em alguns casos delaminam a barreira de corrosão. A separação das lâminas da barreira de corrosão é percebida como manchas brancas que, apesar de claramente visíveis, não formam protuberâncias nem levantam bolhas.

As bolhas osmóticas que ocorrem nos equipamentos imersos em soluções ácidas são causadas pelo ataque do ácido às fibras de vidro. Isso explica porque resinas vinil éster não formam bolhas em presença de água neutra, mas formam muitas bolhas em ambientes ácidos.

Portanto, em presença de soluções ácidas todas resinas desenvolvem bolhas osmóticas. O desempenho das resinas usadas para armazenar soluções ácidas é muito influenciado pelos seus coeficientes de difusão. As resinas de malha molecular fechada e que têm baixo coeficiente de difusão, como as bisfenólicas e as viniléster novolac, retardam a penetração do ácido e aumentam a vida funcional do equipamento. O mesmo efeito pode ser obtido construindo o liner com escamas de vidro.

7 - Fatores que afetam a pressão osmótica. O processo de osmose tem início quando o laminado entra em contato com ambiente aquoso. A figura 5 mostra um laminado com o liner imerso na solução aquosa e o topcoat exposto na atmosfera. A solução aquosa A é caracterizada pela concentração molar do soluto n_s^A e da água n_a^A . A água da solução A penetra no laminado, difunde através dele e evapora na atmosfera. O perfil de concentração da água absorvida no laminado é mostrado na figura 5.

Se o laminado tiver coeficiente de difusão uniforme, a concentração da água cai linearmente do valor máximo, $C(0)$ na face em contato com a solução A, ao valor zero na face exposta à atmosfera. Nessa condição, a concentração da água absorvida pela resina varia linearmente com a profundidade Δ do ponto considerado, conforme a equação

$$C(\Delta) = C(0) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right) \quad (3)$$

Onde “ Δ ” e “ t ” são respectivamente a profundidade do ponto considerado e a espessura do laminado. A equação (3) mostra que a concentração de água decresce linearmente com a profundidade, variando do valor máximo $C(0)$ para $\Delta = 0$ até zero para $\Delta = t$.

Exemplo 4. Suponha uma resina que absorva $\Delta m = 5,0\%$ de um determinado solvente. Calcular a concentração de solvente no liner, no centro da parede e no topcoat de equipamentos feitos com essa resina.

Vamos aplicar a equação (3) para $\Delta = 0$, $\Delta = t/2$ e $\Delta = t$.

No liner $\Delta = 0$ e a concentração é.

$$C(\Delta) = C(0) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right)$$

$$C(\Delta = 0) = 5,0\%$$

No centro da parede $\Delta = t/2$ e a concentração é.

$$C(\Delta) = C(0) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right)$$

$$C(\Delta = t/2) = \frac{1}{2} \times 5,0\% = 2,5\%$$

No topcoat $\Delta = t$ e a concentração é.

$$C(\Delta) = C(0) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right)$$

$$C(\Delta = t) = \text{zero}$$

Vamos seguir com a análise dos fatores que afetam a pressão osmótica em laminados de compósito. A pressão osmótica depende de:

- **Matérias-primas.** As substâncias hidrossolúveis presentes nas cavidades provem das matérias-primas. Quanto maior a concentração molar da solução B, maior é a pressão osmótica. As resinas, os catalisadores, os aceleradores, as fibras de vidro, etc, que contém altos teores de resíduos solúveis em água geram pressões de grande magnitude. Esse tópico será retomado mais adiante.
- **Concentração da solução A.** A pressão osmótica varia inversamente com a concentração molar da solução A. Soluções concentradas - água do mar - são menos agressivas que as diluídas, como água destilada.
- **Profundidade da falha na parede do laminado.** A pressão osmótica diminui do valor máximo, sob o liner, até zero na profundidade crítica. Esse tópico é discutido no apêndice.
- **Construção do laminado.** Vimos no capítulo anterior que a construção do laminado afeta o perfil de concentração da água na parede do equipamento. Os laminados estruturais feitos por enrolamento cruzado têm coeficiente de difusão mais baixo (para água) que o da barreira de corrosão, que é feita com fibras picadas. Isso reduz o fluxo e eleva o perfil de concentração da água na parede do equipamento. O aumento de concentração aumenta a pressão osmótica no liner e na barreira de corrosão. Os revestimentos feitos sobre substratos de aço (impermeáveis) eventualmente saturam com água e assumem a máxima absorção possível para a resina. Isso explica porque os revestimentos desenvolvem a

máxima pressão osmótica em todos os pontos, qualquer que seja a profundidade Δ . O apêndice deste capítulo mostra como o perfil de concentração da água no laminado afeta a pressão osmótica.

- **Espessura do laminado.** A espessura do laminado afeta o perfil de concentração da água e a concentração da solução A “equivalente”. Quanto maior a espessura do laminado, maior é a profundidade crítica e maior é a pressão osmótica. Os laminados muito finos, como aqueles usados para fazer caixas d’água de pequena capacidade, não geram pressões e bolhas osmóticas. Para mais detalhes, veja o apêndice deste capítulo.
- **Temperatura.** A pressão osmótica é diretamente proporcional à temperatura absoluta. Ademais, o incremento de temperatura aumenta o espaço inter-molecular e eleva o perfil de concentração da água absorvida no laminado.
- **Absorção de água pela resina.** A pressão osmótica aumenta com a solubilidade da água na resina. As resinas que absorvem muita água geram pressões osmóticas maiores que as que absorvem pouca água. Isso acontece porque a concentração da água no laminado aumenta com a solubilidade dela na resina.

Por outro lado, a pressão osmótica não depende:

- **Da pressão externa no ambiente A.** Um submarino feito de compósitos operando a 1000 metros de profundidade desenvolve bolhas osmóticas da mesma maneira que um barco na superfície do oceano. As pressões absolutas dentro das cavidades (falhas de laminação) são diferentes nos dois casos, mas a pressão osmótica, que leva à formação das bolhas é a mesma. Para mais detalhes, veja o exemplo 3.
- **Da natureza dos solutos.** As soluções A e B podem conter cloreto de sódio, ácido sulfúrico, dióxido de cloro, glicol, resíduos de fibras de vidro, ou qualquer mistura deles. A pressão osmótica depende apenas da concentração molar dos solutos, e não da natureza deles.

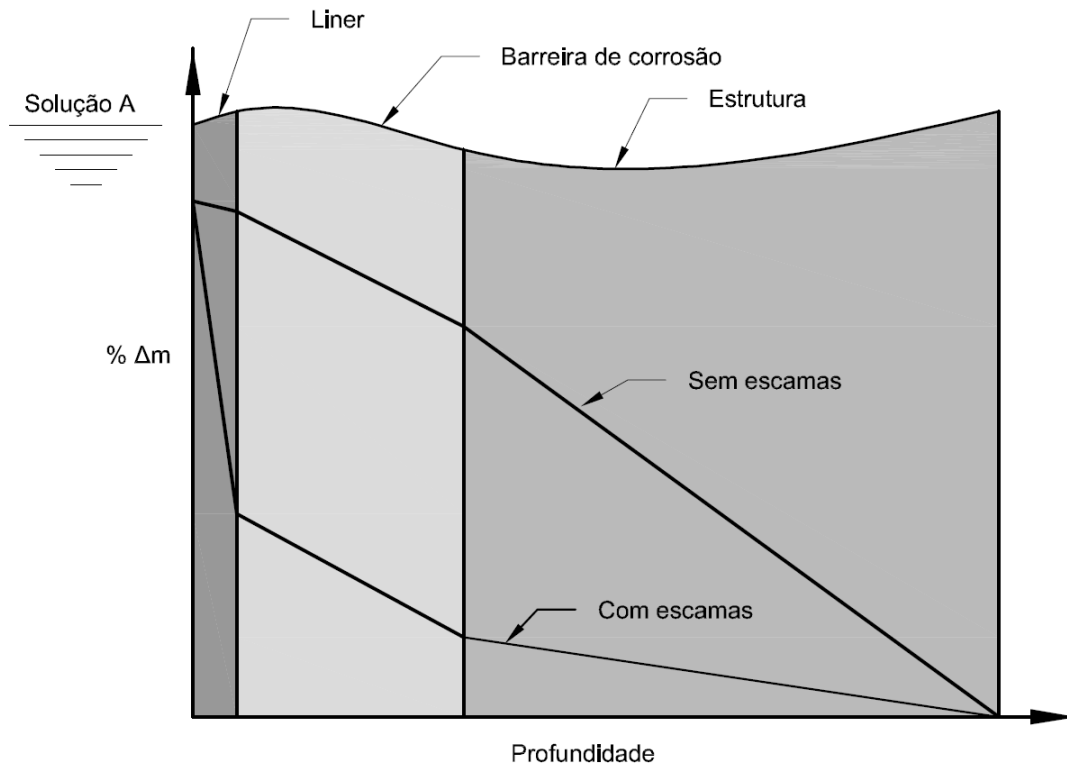


Figura 5

Mostra o perfil de concentração da água absorvida na parede do equipamento. A permeabilidade e a posição das lâminas têm efeitos marcantes na pressão osmótica. Se o liner for feito com escamas, que têm baixa permeabilidade, o perfil de concentração da água é deprimido e a pressão osmótica é pequena. O contrário ocorre se as escamas forem colocadas no topcoat. As escamas no topcoat elevam o perfil de concentração da água e aumentam a pressão osmótica. Esta figura foi apresentada como fig. 7 no capítulo anterior.

Exemplo 3. Que diferença existe entre as bolhas osmóticas que ocorrem em tanques e as que ocorrem em tubos de compósitos?

O mecanismo de formação da pressão osmótica é o mesmo nos dois casos e à primeira vista parece não existir diferença entre essas bolhas. Mas existe, sim, uma diferença sutil. A explicação vem em seguida.

Suponha os tubos e os tanques trabalhando imersos em solução aquosa (recipiente A).

São dados:

P_a = pressão na solução aquosa dentro do tanque ou do tubo (recipiente A)

n_s^A = concentração molar de solutos na solução A

P_b = pressão na cavidade (recipiente B)

n_s^B = concentração molar de solutos na solução B

A água na solução A difunde pelo espaço intermolecular da resina e enche a cavidade B. No equilíbrio, quando o fluxo de água pelo laminado estabilizar, a pressão osmótica na cavidade B é:

$$\Pi = (n_s^B - n_s^A)RT \quad (2)$$

Observe que a pressão osmótica não depende da pressão P_a da solução dentro do tubo ou do tanque.

A pressão P_b na cavidade é a soma da pressão osmótica com a gerada pela pressão interna no equipamento. A relação seguinte é aplicável.

$$P_b = P_a \times \frac{\Delta}{t} + (n_s^B - n_s^A) \times RT \quad (4)$$

Onde Δ é a profundidade da bolha e t é a espessura do equipamento

A relação acima mostra que a pressão P_b na cavidade B pode ser obtida somando a pressão osmótica com a pressão P_a transferida para a profundidade Δ . Como a pressão osmótica é constante, P_b varia sempre que P_a variar. O leitor deve notar que a pressão osmótica não depende de P_a , como foi dito no caso do submarino mencionado antes. Mas a pressão P_b varia com P_a .

O leitor deve entender também que a pressão P_b varia lentamente em resposta a variações de P_a , porque a água entra ou sai da cavidade B pelo lento processo de difusão. Assim, se a pressão interna P_a for aliviada repentinamente, a pressão na cavidade P_b permanece alta por um longo tempo. Vamos aplicar esse conhecimento para explicar a diferença entre as bolhas observadas em tanques e em tubulações.

A pressão P_a em tubulações pode ser muito grande e pode oscilar com o tempo. Aliás, a oscilação de pressão em tubulações é ocorrência comum. No caso de tanques, porém, a pressão P_a é pequena e suas oscilações podem ser ignoradas. Vamos ver o que isso implica para as bolhas nos dois casos.

Vamos considerar primeiro o caso de tubos, onde a pressão P_a varia muito. A queda repentina de P_a não afeta imediatamente a pressão P_b na bolha. Assim, quando a pressão no tubo cai de P_a para P_a^0 , a pressão na bolha mantém por algum tempo o mesmo valor P_b que tinha antes. Como P_b passa a ser maior que $(P_a - P_a^0) \times \frac{\Delta}{t}$, o excesso de pressão aumenta o volume da cavidade do valor inicial V para $V + \Delta V$. Esse aumento de volume reduz a pressão P_b na bolha e restaura o equilíbrio. Como a compressibilidade da água é muito pequena, basta um pequeno aumento no volume ΔV para equalizar essas pressões.

Assim, todas as vezes que a pressão no tubo cair de P_a para P_a^0 , o volume da bolha cresce de V para $V + \Delta V$. Esse ciclo é repetido muitas vezes. Depois de N ciclos, o volume da bolha passa a ser

$$V(N) = V + N \times \Delta V$$

Vemos que as bolhas nos tubos crescem em volume, mas sem exceder a pressão máxima dada pela equação (4). Eventualmente os tubos desenvolvem bolhas de grande magnitude, muito maiores que as osmóticas e podem romper. Esse fenômeno, solucionado em 2012, é conhecido como falha anômala.

Ao contrário do que acontece em tubos, a pressão P_a nos tanques não varia. As bolhas nos tanques são estacionárias e não crescem.

Este exemplo tem importância fundamental na explicação da falha anômala observada em tubos de compósitos feitos com núcleo de areia. A falha anômala é discutida em detalhes no livro “Durability of Industrial Composites”.

8 - Conclusão. É praticamente impossível evitar pressão osmótica em compósitos. Entretanto, o entendimento do mecanismo de formação da célula osmótica, bem como a identificação da origem das substâncias solúveis, ajuda a combater o problema. As bolhas osmóticas não acontecem se:

- *A célula osmótica deixar de existir.*
- *As substâncias solúveis forem eliminadas.*

A eliminação das substâncias solúveis é impossível com as matérias-primas atualmente disponíveis. Porém, no que diz respeito à célula osmótica, duas coisas podem ser feitas:

1. **Eliminação das cavidades.** *A eliminação total das bolhas de ar, fibras mal impregnadas, má dispersão dos aditivos na resina, etc, é impraticável.*
2. **Impermeabilização do liner (gelcoat).** *O coeficiente de difusão do liner pode ser substancialmente reduzido pela adição de escamas de vidro na resina. As escamas de vidro abatem o perfil de concentração da água absorvida no laminado e reduz a pressão osmótica. O apêndice 1 deste capítulo trata do efeito das escamas.*

A seguir listamos algumas medidas que podem retardar o surgimento ou reduzir significativamente a magnitude das bolhas. Essas medidas são:

- *Usar liner de 0,5 mm ao invés de 0,3 mm.*
- *Nunca adicionar deliberadamente aditivos solúveis em água.*
- *Jamais usar glicol ou acetona para ajustar a viscosidade da resina.*
- *Usar somente cargas inertes e bem lavadas. As cargas podem conter impurezas solúveis que aumentam o tamanho das bolhas.*
- *Assegurar que todos aditivos, líquidos ou sólidos, sejam bem dispersos para evitar oclusões de ar ou falhas de laminação que formem o recipiente B.*
- *Usar escamas de vidro no liner.*

Apêndice 1

As escamas de vidro

As bolhas osmóticas não ocorrem se a água for impedida de ingressar no laminado. Na impossibilidade de impedir esse ingresso, podemos pelo menos reduzir a concentração dela. Vamos ver como isso pode ser feito.

As fibras de vidro são impermeáveis e as lâminas de compósitos têm permeabilidades menores que as de resina pura. A figura 6 mostra a trajetória das moléculas de água ao atravessar os compósitos. No desenho da esquerda ela passa pela resina sem encontrar obstáculos. As fibras, como qualquer partícula sólida, desviam essa trajetória, mas não são muito eficientes para fazer isso. Se as fibras pudessem ser achatadas em discos ou placas de grande diâmetro e pequena espessura, elas seriam mais eficientes. Isso explica o grande efeito impermeabilizante das escamas de vidro. As escamas, como indicado pelo nome, são placas de vidro com diâmetros nominais de 0,4 mm (400 microns) ou 3,2 mm (3200 microns) e pequena espessura. No momento da laminação, as escamas deitam e ficam paralelas à superfície do laminado, formando um escudo de baixa permeabilidade com até 100 escamas por mm. Assim, para penetrar nos laminados, as moléculas de água são forçadas a contornar 100 escamas por mm. As escamas de vidro são realmente notáveis para reduzir a permeabilidade dos laminados.

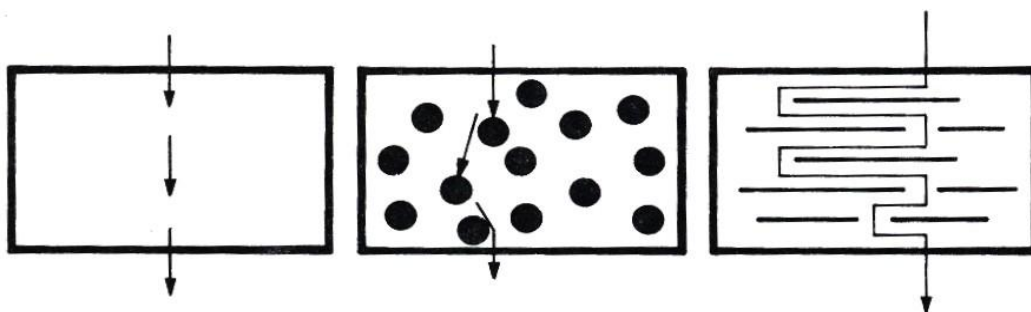


Figura 6

Efeito das fibras e das escamas de vidro na permeabilidade dos compósitos. A água contorna as fibras e as escamas e segue o trajeto tortuoso mostrado na figura. O aumento do percurso é interpretado como redução da permeabilidade.

As lâminas feitas com 20% de escamas de vidro têm permeabilidade igual a 5% da permeabilidade das resinas. As lâminas com escamas devem ser colocadas próximas da superfície interna dos equipamentos, para abater o perfil de concentração da água e reduzir a pressão osmótica. As escamas de vidro são muito úteis para reduzir a pressão osmótica.

As escamas têm efeito benéfico apenas se a água evaporar na superfície externa do equipamento. Se a superfície externa do equipamento for impermeável, ou de alguma maneira impedir a evaporação da água, o perfil de absorção não é abatido e a pressão osmótica não é reduzida. Os substratos de aço são impermeáveis, não deixam a água passar, e não podem ser protegidos com escamas contra bolhas osmóticas.

Apêndice 2

Equações que controlam a osmose.

É razoável supor que a pressão osmótica exercida pela solução A dependa da concentração $C(\Delta)$ de água no laminado. Em outras palavras, a pressão osmótica deve variar com a posição (profundidade Δ) da cavidade B no laminado. Os estudos clássicos sobre osmose consideram apenas membranas muito finas e para as quais o efeito da profundidade Δ pode ser ignorado. No caso de compósitos, porém, as espessuras são grandes e a profundidade da cavidade B deve ser levada em conta.

Vamos deduzir a expressão matemática para calcular a concentração molar de soluto em uma solução A “equivalente” que produza em cada ponto da parede do equipamento o perfil de absorção de água mostrado na figura 7. Essa solução A “equivalente” produz na cavidade B, localizada na profundidade Δ , a mesma pressão osmótica que a produzida pela solução A “real” atuante na superfície do laminado. Em outras palavras, a solução “real” A está muito distante e não atua diretamente na cavidade B. A cavidade B é afetada pela solução A “equivalente”, que leva em conta o efeito moderador da profundidade Δ .

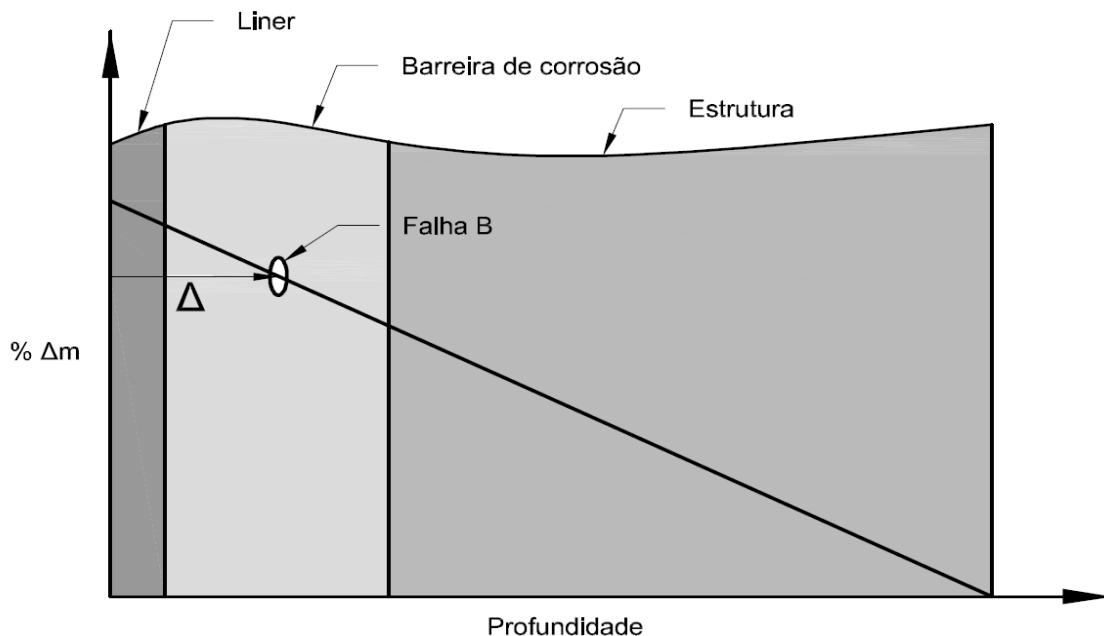


Figura 7

As soluções A e B interagem para gerar a pressão osmótica na cavidade B, localizada na profundidade Δ . A pressão osmótica na profundidade Δ é causada pela solução A “equivalente”, isto é, pela solução A que produz a concentração real observada na profundidade Δ . A concentração molar da solução na cavidade B deve ser conhecida.

A concentração de água absorvida na superfície do laminado é dada pela lei de Henry

$$C(0) = S \times \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \quad (5)$$

Onde S é a solubilidade da água na resina. A solubilidade da água S depende da composição da resina e pode variar entre 0,4% e 2,0%.

Sendo a solubilidade S um parâmetro fixo para cada resina, a fração molar da solução A “equivalente” que produz o perfil de concentração da figura 7 é

$$\frac{n_a^\Delta}{n_a^\Delta + n_s^\Delta} = \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right) \quad (6)$$

Onde o sobrescrito A indica as concentrações molares na solução real A e o sobrescrito Δ indica as concentrações molares da solução “equivalente” na profundidade Δ .

As concentrações molares na solução “equivalente” são ligadas pela relação

$$1000 \times d = 18 \times n_a^\Delta + PM \times n_s^\Delta \quad (7)$$

Onde d é a densidade, n_a^Δ é a concentração molar da água e n_s^Δ é a concentração molar do soluto na solução “equivalente”. PM é o peso molecular do soluto e 18 é o peso molecular da água. A densidade d da solução “equivalente” não é conhecida, mas pode ser suposta igual à densidade da solução A. O erro cometido ao fazer essa simplificação é insignificante.

Eliminando a concentração molar da água nas equações (6) e (7), obtemos

$$n_s^\Delta = \frac{1000 \times d \left[1 - \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right) \right]}{PM - (PM - 18) \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right)} \quad (8)$$

Onde

n_s^Δ é a concentração molar do soluto na profundidade Δ (moles/litro).

1000 é um fator que corresponde a 1000 cm³/litro

d é a densidade da solução A (g/cm³)

n_a^A é a concentração molar da água na solução A (moles/litro).

n_s^A é a concentração molar do soluto na solução A (moles/litro).

Δ é a profundidade na parede do laminado (mm)

t é a espessura do laminado (mm)

PM é o peso molecular do soluto (gramas/mole)

18 é o peso molecular da água (gramas/mole)

A expressão (8) calcula a concentração molar do soluto na solução “equivalente” para qualquer profundidade Δ . Essa concentração molar produz o perfil de absorção de água mostrado na figura 7 e deve ser usada para calcular a pressão osmótica em qualquer profundidade Δ .

A figura 7 mostra uma cavidade B na profundidade Δ . A água da solução A difunde pelo laminado e inunda a cavidade da bolha, formando nela a solução aquosa B. A concentração molar dos solutos na solução B é representada por n_s^B . O sobrescrito “B” designa a solução B, ou pode designar também “bolha” se o leitor assim preferir. Repetimos que n_s^B é a concentração molar do soluto na cavidade B. Essa concentração é conhecida. As concentrações molares da água e do soluto na solução A também são conhecidas.

Temos então a situação seguinte. A concentração molar do soluto na solução A “equivalente” na profundidade Δ é calculada pela equação (8). A concentração molar do soluto dentro da cavidade é conhecida. Essa condição de desequilíbrio só pode ser sustentada se a solução B, dentro da cavidade, desenvolver uma pressão osmótica dada pela equação (9)

$$\Pi = (n_s^B - n_s^A)RT \quad (9)$$

Entrando a equação (8) em (9), obtemos

$$\Pi = \left[n_s^B - \frac{1000 \times d \left[1 - \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right) \right]}{PM - (PM - 18) \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right)} \right] \times RT \quad (10)$$

A quilométrica expressão (10) calcula a pressão osmótica em qualquer profundidade Δ do laminado quando a densidade da solução A, assim como as concentrações molares da água e do soluto nela são conhecidas. A espessura t do laminado e o peso molecular PM do soluto também devem ser conhecidos.

Cálculo da profundidade crítica. Existe uma profundidade crítica, a partir da qual a pressão osmótica é zero. Essa profundidade crítica pode ser calculada fazendo $\Pi = 0$ na expressão (10)

$$\Pi = \left[n_s^B - \frac{1000 \times d \left[1 - \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right) \right]}{PM - (PM - 18) \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right)} \right] \times RT = 0$$

De onde obtemos

$$\Delta_{cri} = \left[1 - \frac{1}{\left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 + \frac{18 \times n_s^B}{1000 \times d - PM \times n_s^B} \right)} \right] \times t \quad (11)$$

A profundidade crítica, a partir da qual a pressão osmótica é zero, é diretamente proporcional à espessura do laminado. Os laminados de grande espessura são, portanto, mais afetados pela pressão osmótica que os laminados finos.

Exemplo 4. Deduzir as equações para calcular a pressão osmótica e a profundidade crítica de laminados em contato com água destilada.

Para água destilada, a concentração molar do soluto na solução A é $n_s^A = 0$, a densidade é $d = 1 \text{ g/cm}^3$ e o peso molecular do soluto é igual ao da água $PM = 18$. Entrando esses dados na equação (10), obtemos

$$\Pi = \left[n_s^B - \frac{1000 \times d \left[1 - \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right) \right]}{PM - (PM - 18) \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right)} \right] \times RT$$

$$\Pi = \left[n_s^B - \frac{1000}{18} \times \frac{\Delta}{t} \right] \times RT \quad (12)$$

A profundidade crítica é obtida fazendo a pressão osmótica igual a zero na equação (12).

$$\Pi = \left[n_s^B - \frac{1000}{18} \times \frac{\Delta}{t} \right] \times RT = 0$$

$$\Delta_{cri} = \frac{18 \times n_s^B}{1000} \times t \quad (13)$$

Exemplo 5. Continuando o exemplo anterior, calcular a pressão osmótica exercida pela água destilada (a) na interface do liner com a primeira lâmina da barreira de corrosão e (b) na interface entre a primeira e a segunda lâmina da barreira de corrosão. Supor que o laminado tenha 15 mm de espessura.

Na interface do liner a profundidade é $\Delta = 0,5 \text{ mm}$. A espessura do laminado é $t = 15 \text{ mm}$. Substituindo esses valores na equação (12), obtemos

$$\begin{aligned}\Pi &= \left[n_s^B - \frac{1000}{18} \times \frac{\Delta}{t} \right] \times RT \\ \Pi &= \left[n_s^B - \frac{1000}{18} \times \frac{0,5}{15} \right] \times RT \\ \Pi &= \left[n_s^B - 1,85 \right] \times RT\end{aligned}\quad (14)$$

Na interface entre a primeira e a segunda lâmina da barreira de corrosão a profundidade é $\Delta = 1,5 \text{ mm}$. A espessura do laminado é $t = 15 \text{ mm}$. Fazendo as substituições

$$\begin{aligned}\Pi &= \left[n_s^B - \frac{1000}{18} \times \frac{1,5}{15} \right] \times RT \\ \Pi &= \left[n_s^B - 5,56 \right] \times RT\end{aligned}$$

Exemplo 6. Continuando com os exemplos anteriores, calcular as pressões osmóticas sob o liner e sob a primeira lâmina da barreira de corrosão supondo que o laminado tenha 4,5 mm de espessura.

Na interface do liner a profundidade é $\Delta = 0,5 \text{ mm}$. A espessura do laminado é $t = 4,5 \text{ mm}$. Substituindo esses valores na equação (12), obtemos

$$\begin{aligned}\Pi &= \left[n_s^B - \frac{1000}{18} \times \frac{0,5}{4,5} \right] \times RT \\ \Pi &= \left[n_s^B - 6,17 \right] \times RT\end{aligned}\quad (15)$$

Na interface entre a primeira e a segunda lâmina da barreira de corrosão a profundidade é $\Delta = 1,5 \text{ mm}$. A espessura do laminado é $t = 4,5 \text{ mm}$. Fazendo as substituições

$$\begin{aligned}\Pi &= \left[n_s^B - \frac{1000}{18} \times \frac{1,5}{4,5} \right] \times RT \\ \Pi &= \left[n_s^B - 18,52 \right] \times RT\end{aligned}\quad (16)$$

Estes exemplos mostram que a pressão osmótica sob o liner é maior que sob a primeira lâmina da barreira de corrosão. Além disso, a barreira de corrosão é mais rígida que o liner e resiste a formação de bolhas. A pressão osmótica pode delaminar, mas não forma bolhas na barreira de corrosão. A pressão osmótica forma bolhas apenas sob o liner.

Exemplo 7. Completar essa série de exemplos calculando as pressões osmóticas exercida pela água destilada sob o liner a 25°C e a 100°C . Supor que a concentração molar da água na bolha seja $n_s^B = 10,0 \text{ moles/litro}$.

Os cálculos serão feitos apenas para os laminados com espessura $t = 4,5 \text{ mm}$.

A pressão osmótica sob o liner é calculada pela equação (15). Entrando nessa equação com

$$n_s^B = 10,0 \text{ moles/litro}$$

$$R = 0,082 \frac{\text{kg/cm}^2}{^\circ\text{C} \times \text{mole/litro}}$$

Obtemos

$$\Pi = [n_s^B - 6,17] \times RT$$

Para 25°C

$$\Pi = [10,0 - 6,17] \times 0,082 \times (273 + 25) = 93,6 \text{ kg/cm}^2$$

Para 100°C

$$\Pi = [10,0 - 6,17] \times 0,082 \times (273 + 100) = 117,1 \text{ kg/cm}^2$$

Exemplo 8. Calcular a profundidade crítica para os laminados dos exemplos anteriores em contato com água destilada. Supor $n_s^B = 10,0 \text{ moles/litro}$.

A profundidade crítica para água destilada é calculada pela equação (13)

$$\Delta_{cri} = \frac{18 \times n_s^B}{1000} \times t$$

Para o laminado de 15 mm

$$\Delta_{cri} = \frac{18 \times 10}{1000} \times 15 = 2,70 \text{ mm}$$

Para o laminado de $4,5 \text{ mm}$

$$\Delta_{cri} = \frac{18 \times 10}{1000} \times 4,5 = 0,81 \text{ mm}$$

Exemplo 9. Calcular a profundidade crítica para laminados isentos de substâncias solúveis em água. A concentração molar dos solutos na bolha B é $n_s^B = 0 \text{ moles/litro}$.

$$\Delta_{cri} = \left[1 - \frac{1}{\left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 + \frac{18 \times n_s^B}{1000 \times d - PM \times n_s^B} \right)} \right] \times t$$

$$\Delta_{cri} = \left(1 - \frac{n_a^A + n_s^A}{n_a^A} \right) \times t$$

$$\Delta_{cri} = -\frac{n_s^A}{n_a^A} \times t$$

A profundidade crítica é negativa, indicando que laminados isentos de substâncias solúveis em água não desenvolvem pressão osmótica.

Exemplo 10. *Explicar porque as caixas d'água de pequena capacidade não desenvolvem bolhas osmóticas.*

Isso ocorre porque a espessura dessas caixas é muito pequena. As caixas de 500 litros, por exemplo, são feitas com 0,5 mm de gelcoat sobre uma lâmina de fibras picadas com 1,3 mm de espessura. Nessa situação, a concentração de água na interface do gelcoat com a lâmina de fibras picadas é muito pequena e as bolhas não acontecem. Essa situação muda se a água for impedida de evaporar para a atmosfera. Por exemplo, a caixa pode desenvolver bolhas se for enterrada em solo úmido, como acontece com piscinas.

Isso explica porque piscinas de pequena espessura desenvolvem bolhas osmóticas, enquanto caixas d'água de igual espessura, não desenvolvem.

Apêndice 3

OSMOSE SECA

1 – Introdução. Peças idênticas, fabricadas por laminação com pistola em Santa Catarina, foram enviadas para a Espanha e para São Paulo. As enviadas para a Espanha desenvolvem bolhas superficiais ao atravessar o Atlântico, ao passo que as enviadas a São Paulo nada sofreram.

As bolhas foram causadas por osmose seca. Para entender a argumentação que explica a osmose seca, é necessário conhecer o mecanismo da osmose clássica. Esse mecanismo exige o cumprimento de três condições.

- *Contato prolongado do gelcoat com água*
- *Existência de falhas (bolha de ar, carga mal dispersa ou fibras não impregnadas) próximas à superfície em contato com água. Na grande maioria das vezes, essas falhas ocorrem na interface do laminado estrutural com o gelcoat.*
- *Presença de substâncias solúveis em água (principalmente glicóis) no MEKP, no gelcoat ou na resina.*

A osmose seca difere da clássica por acontecer sem imersão em água. Na osmose seca, as bolhas são causadas por água condensada na superfície do gelcoat, sem imersão. Tenho conhecimento de dois casos de osmose seca.

- *O primeiro ocorreu em orelhões da Telesp, que depois de pintados e estocados na baixada santista, notoriamente um ambiente com alta umidade relativa, desenvolveram grande quantidade de bolhas entre a tinta e o gelcoat.*
- *O segundo ocorreu em piscinas, que desenvolveram bolhas sem ser instaladas e enchidas com água.*

Nesses dois casos, a condensação de água na superfície do gelcoat foi suficiente para desenvolver as bolhas.

2 – Análise do problema. *Na osmose clássica as bolhas demoram para acontecer, porque o gelcoat tem grande espessura e a água leva alguns meses para difundir através dele. Porém, nos dois casos citados acima as bolhas se manifestaram em curto intervalo de tempo. Isso pode ser explicado se as espessuras do gelcoat (no caso da piscina) ou da tinta (no caso dos orelhões) forem muito pequenas, ou tiverem altas permeabilidades.*

No caso dos orelhões da Telesp, as bolhas aconteceram entre o gelcoat e a tinta que, por ser fina, permitiu a passagem rápida da água para formar as bolhas. Porém, nas peças enviadas para Espanha, assim como nas piscinas, os gelcoats têm grandes espessuras e as bolhas não deveriam acontecer em curto prazo. Mas se manifestaram. Vamos explicar como isso pode ter acontecido.

A água demora alguns meses para atravessar a grande espessura dos gelcoats e gerar bolhas. Isso é confirmado por ensaios e observações práticas, onde as bolhas nunca acontecem antes de passados vários meses de imersão. Porém, nas peças enviadas à Espanha, essas bolhas surgiram em duas ou três semanas, que é o tempo para a travessia do Atlântico. Uma possível explicação para isso é a alta permeabilidade do gelcoat.

Entre as possíveis causas para essa alta permeabilidade, podemos citar a má dispersão das cargas e dos pigmentos, deixando grumos no gelcoat, que passam despercebidos quando cobertos por um fino filme de resina, tão fino como uma película de tinta. A água que condensa na superfície da peça atravessa esse filme fino e forma bolhas nos grumos em curto prazo.

Explicando melhor. Se as cargas e os pigmentos do gelcoat estiverem bem dispersos, as bolhas levam meses para se manifestar. Mas, se a dispersão for deficiente, esse tempo pode ser reduzido para apenas alguns dias. Como no caso em estudo as bolhas se manifestam em curto prazo, concluímos que o gelcoat deve ter grumos de partículas sólidas sem dispersão. Essa suspeita foi confirmada por observação em laboratório.

Queremos reiterar que as bolhas examinadas alguns dias após a observação do problema estavam completamente secas, como se causadas por ar ocluído. Porém, de fato, originalmente elas estavam cheias de água. A fina camada de gelcoat sobre o grumo explica a rapidez com que a água entra e sai da bolha.

Das substâncias solúveis em água, as mais importantes para a formação de bolhas osmóticas são os glicóis. Esses glicóis podem ter várias origens, uma inevitável e outras evitáveis.

- *A inevitável corresponde ao glicol residual contido na resina usada para fazer o gelcoat. Todas resinas poliéster têm resíduos de glicol.*
- *As evitáveis correspondem ao glicol adicionado no MEKP ou no gelcoat pelos fabricantes. No caso do MEKP, eles são adicionados para camuflar a presença de água residual, enquanto que no gelcoat, eles potencializam o efeito do agente tixotrópico.*

Os fabricantes de MEKP e de gelcoat devem parar com essa prática.

Falta apenas explicar porque as peças feitas pelo mesmo processo, no mesmo local, com as mesmas matérias primas, desenvolvem bolhas apenas quando enviadas à Espanha. As mesmas peças não desenvolvem bolhas quando enviadas para São Paulo. Uma possível explicação para isso é que na travessia do Atlântico ocorre condensação de água nas peças dentro do container. Se as peças que ficaram no Brasil fossem expostas a água elas desenvolveriam bolhas da mesma maneira que as enviadas à Espanha.

Fica assim explicado que:

- 1) *Grumos de cargas sem dispersão adequada formam os núcleos para a formação de bolhas osmóticas.*
- 2) *As bolhas acontecem em curto prazo porque a película de gelcoat sobre os grumos é muito fina.*
- 3) *As substâncias solúveis em água são provenientes das cargas e da resina. Contrariamente ao informado por outros relatórios sobre este problema, o estireno residual não é solúvel em água e por isso não gera bolhas.*
- 4) *Deve ter ocorrido condensação de água na superfície da peça nas frias noites de travessia do Oceano Atlântico.*
- 5) *Quando observadas algum tempo depois de formadas, as bolhas se apresentam secas. Isso acontece devido à pequena espessura da película de gelcoat sobre os grumos, que permite o escape rápido da água para a atmosfera.*

Fica assim explicada a osmose seca.

Nota: Análise cromatográfica do resíduo contido nas bolhas indicou grande presença de MEK. O MEK é uma das matérias primas usadas para fazer o catalisador MEKP e sua presença é esperada. Porém, essa presença em grandes quantidades pode indicar gotejamento de catalisador na laminação. Essas gotas podem gerar a falha de laminação necessária para a ocorrência das bolhas. A seguir nossas observações sobre isso.

- *Respingos de MEKP causam falhas de laminação ricas em substâncias hidrossolúveis e que geram bolhas. Para evitar o problema, as conexões da mangueira de MEKP devem estar sempre bem apertadas.*
- *De preferência os gelcoats e a resina de laminação devem ser aplicados com equipamentos de mistura interna, que são mais eficientes que os de mistura externa para dispersar o MEKP na resina ou no gelcoat.*

Capítulo 11

Defeitos de laminação com gelcoats

1 – Introdução. A grande maioria dos defeitos de fabricação observados em laminados feitos manualmente ou com pistola pode ser atribuída à má qualidade ou à aplicação inadequada do gelcoat. Neste capítulo tratamos desses defeitos.

2 – Baixa opacidade. A camada de gelcoat permite ver o laminado estrutural através dela. A passagem de luz através de laminados é determinada por quatro fatores.

- *Espessura do filme seco.* Ao contrário das tintas, os gelcoats são formulados com baixos teores de pigmentos e só ficam opacos se a espessura do filme seco for maior que 0,3 mm. Espessuras menores que 0,3 mm podem causar vários defeitos, sendo um deles a baixa opacidade. Por outro lado, espessuras maiores que 0,5mm devem ser evitadas, porque deixam a lâmina de gelcoat suscetível a trincas.
- *Índice de refração dos pigmentos.* A diferença entre os índices de refração da resina e dos pigmentos deve ser a maior possível. As cargas têm índices de refração muito baixos, próximos aos da resina, e pouco contribuem para aumentar a opacidade. O bióxido de titânio tem alto índice de refração, sendo o melhor pigmento para dar opacidade.
- *Tamanho das partículas dos pigmentos.* Os pigmentos aglomeram formando partículas muito grandes e ineficientes para dar cor e bloquear a passagem de luz. Os pigmentos devem ser moídos para quebrar as partículas aglomeradas. Moagem insuficiente produz gelcoats com pouco poder de tingimento e baixa opacidade. Para ter boa opacidade, bom tingimento e bom brilho, os gelcoats devem ser feitos com pigmentos moídos de maneira adequada, para dar fineza 7 na escala Hegman.
- *Teor de pigmentos.* Os pigmentos servem para dar cor e para impedir a passagem de luz. Quanto maior o teor de pigmentos, melhor ele cumpre essas funções. Assim, baixos teores de pigmentos podem deixar o gelcoat ligeiramente translúcido e com pouca opacidade.

Portanto, se a camada de gelcoat tiver espessura muito pequena, ou se a moagem dos pigmentos for inadequada, ou ainda se os pigmentos forem substituídos por cargas de baixos índices de refração, a dispersão da luz pode ser insuficiente para dar a opacidade desejada.

3 – Delaminação. Delaminação é o termo usado na indústria de compósitos para indicar separação entre lâminas. Nesse caso específico, delaminação quer dizer descolamento entre o gelcoat e o laminado estrutural. Esse descolamento é determinado por três fatores.

- *Tempo de espera muito longo.* Se o intervalo entre a aplicação do gelcoat e a laminação da primeira lâmina estrutural for longo, a baixa aderência pode causar descolamento. O

capítulo que trata de construção de moldes traz detalhes sobre o tempo de espera e suas conseqüências na qualidade do laminado.

- *Contaminação do gelcoat. A contaminação pode acontecer durante ou depois da aplicação. Durante a aplicação, a principal causa desse problema é excesso de água ou de óleo no ar comprimido. A água e o óleo espalham na superfície do gelcoat e dificultam a colagem do laminado. Depois da aplicação, a contaminação pode vir de muitas fontes, como contato acidental das mãos de laminadores ou de ferramentas sujas de óleos ou de outras substâncias. A condensação de umidade também deve ser considerada uma causa potencial de descolamento. A condensação pode acontecer, por exemplo, com a queda de temperatura durante a noite. De preferência, a primeira lâmina estrutural deve ser aplicada no mesmo dia da aplicação do gelcoat. Se isso não for possível, e se houver razão para suspeitar de condensação de umidade, a superfície do gelcoat deve ser limpa com pano umedecido com acetona. A acetona evapora e leva com ela a água condensada na superfície.*
- *Gelcoat mal formulado. A delaminação do gelcoat pode acontecer se ele tiver excesso de parafina ou outros aditivos usados para reduzir evaporação de estireno*

4 – Desplacamento. Desplacamento é a separação entre o gelcoat e o molde antes da peça ser desmoldada. Em Inglês esse problema é conhecido como “pre-release”, que pode ser traduzido como “separação prematura”. Essa separação prematura ocorre apenas em alguns locais na peça, podendo acontecer antes ou depois da aplicação do laminado estrutural. Se ocorrer antes, ela pode ser percebida e reparada sem causar danos. Porém, se ocorrer depois dessa aplicação, ela só vai ser percebida quando a peça for tirada do molde. O deslocamento se manifesta na superfície da peça como uma depressão no local onde o gelcoat separa do molde. Essa depressão acontece porque o laminado estrutural repuxa o gelcoat nos locais onde ele se encontra descolado do molde. Em alguns casos essa depressão deixa uma trilha que fica evidente na superfície da peça, como se uma minhoca, ou lêmnia, tivesse caminhado entre o gelcoat e o molde. Na maioria das vezes, porém, esse defeito se manifesta apenas como uma ligeira depressão. Notar que no deslocamento o gelcoat separa do molde, mas não delamina, isto é, não descola do laminado estrutural. O deslocamento pode ter seis causas.

- *Tempo de espera muito longo. Se o tempo de espera para aplicar a primeira lâmina estrutural for muito longo, o gelcoat pode encolher e descolar do molde. Essa separação pode ser consumada durante a cura do laminado estrutural, sem ser percebida pelo laminador.*
- *Gelcoat muito espesso. Os gelcoats muito espessos têm mais facilidade de separar do molde que os de menor espessura e são mais suscetíveis de deslocar quando a peça esfria, depois do pico exotérmico. Para evitar deslocamento, a espessura do gelcoat não deve exceder 0,5 mm.*
- *Gelcoat muito reativo. Os gelcoats feitos com resinas de alta reatividade encolhem muito, sendo mais suscetíveis a deslocamento que os feitos com resinas menos reativas.*

- *Excesso de estireno. Quando o estireno evapora, o excesso de encolhimento pode facilitar a separação prematura entre o molde e o gelcoat.*
- *Temperatura muito alta. Como dissemos na descrição do problema, o laminado estrutural repuxa o gelcoat ao esfriar e encolher. Se a temperatura de pico do laminado estrutural for muito alta, o repuxo pode ser excessivo e causar o deslocamento. A temperatura de pico do laminado estrutural pode ser controlada usando resinas de baixa reatividade, reduzindo o teor de catalisador, usando naftenato de cobre, ou construindo laminados espessos em estágios, isto é, esperando que as primeiras lâminas esfriem antes de aplicar as seguintes.*
- *Espessura irregular. Tanto o gelcoat como o laminado estrutural têm maior espessura nos cantos internos do molde, que correspondem aos cantos externos das peças. Esses cantos aquecem durante a cura e, ao esfriar, podem deslocar e separar do molde. O excesso de resina que acumula nos cantos pode ser eliminado com esponja de poliuretano flexível.*

5 – Baixa dureza. A dureza mede o grau de interligação da resina usada para fazer o gelcoat. Valores baixos indicam cura inadequada, que pode afetar o desempenho da peça. O gelcoat deve ter dureza igual ou maior que 80% da correspondente à cura plena da resina. As causas desse defeito são:

- *Cura incompleta. Isso pode acontecer devido a baixas temperaturas, ou a escassez de MEKP. O baixo teor de MEKP pode ser corrigido fazendo pós-cura. Para curar gelcoats sem precisar de pós-cura, o teor de MEKP não deve ser inferior a 1,5%.*
- *Cura inadequada. A cura inadequada pode acontecer devido a excesso de MEKP ou ao uso de MEKP com muita água oxigenada. O teor de MEKP não deve exceder 3%. Quanto à água oxigenada, ela é muito eficiente para reduzir o tempo de gel, mas bloqueia a interligação da resina com o estireno. A cura inadequada, causada por excesso de catalisador ou de água oxigenada, não pode ser corrigida com pós-cura.*
- *Contaminação por cera. A cera desmoldante é levemente solúvel em estireno e pode ser atacada por ele. Se o tempo de gel for muito longo, o estireno pode solubilizar e misturar a cera com o gelcoat. Se isso acontecer, ela plastifica o gelcoat e reduz sua dureza. Nesses casos a superfície fica fôscas (sem brilho), mas uma simples raspagem da superfície contaminada pode restaurar a dureza. Esse problema pode ser evitado com o uso de desmoldantes semi-permanentes, ou encurtando o tempo de gel.*
- *Excesso de solventes ou plastificantes. Os gelcoats que contém solventes não reativos (thinner ou acetona) ou excesso de plastificantes, não desenvolvem altas durezas, mesmo se curados com catalisador adequado e na dosagem correta.*

6 – Bolhas de água. Essas bolhas ocorrem quando o gelcoat tem contato prolongado com água. A água atravessa o gelcoat e gera pressão osmótica nas falhas de laminação presentes na interface dele com o laminado estrutural. Essas falhas servem de foco para acúmulo de água. As falhas de laminação mais comuns são bolhas de ar, fibras mal impregnadas, ou ainda de má dispersão de cargas. A pressão osmótica nessas falhas

estufa o gelcoat, formando as bolhas. Para que as bolhas aconteçam, é necessário o cumprimento simultâneo das seguintes condições.

- *Contato prolongado com água*
- *Existência de falhas de laminação (bolha de ar, carga mal dispersa ou fibras não impregnadas) na interface entre o gelcoat e o laminado estrutural*
- *Presença de substâncias solúveis em água na resina, no MEKP, no gelcoat ou nas fibras de vidro.*

É difícil evitar as bolhas de água em laminados permanentemente imersos em água, como cascos de veleiros ou piscinas. Algumas coisas, porém, podem ser feitas para atenuar o problema.

- *Excesso de glicol. Os glicóis são as maiores causadoras de bolhas osmóticas. As resinas poliéster têm resíduo de glicol livre, que fica sem reagir na esterificação. Além desse glicol residual, alguns fabricantes adicionam um pouco mais, para acertar o índice tixotrópico de seus produtos. Isso é inaceitável para resinas ou gelcoats usados para fazer piscinas, barcos, ou outros laminados que tenham contato permanente com água. As resinas isoftálicas feitas em dois estágios têm menos glicol que as ortoftálicas e por isso são preferidas para fazer gelcoats e a primeira lâmina estrutural de piscinas e de barcos. As resinas vinil éster não têm glicol e são praticamente imunes a bolhas osmóticas.*
- *MEKP contaminado com glicol ou outras substâncias solúveis em água. Alguns fabricantes de MEKP adicionam glicol em seus produtos, para eliminar a turbidez e dificultar a detecção de excesso de água. Esses MEKP's devem ser evitados, porque causam a formação de bolhas osmóticas.*
- *Cargas não-inertes. As cargas usadas para fazer gelcoat, ou adicionadas na resina de laminação, devem ser inertes, limpas e secas. Cargas contaminadas com sais ou outras substâncias solúveis em água geram bolhas osmóticas. Em caso de dúvida, evite o uso de cargas em gelcoats para piscinas, cascos de embarcações e outros laminados que trabalhem em condições de imersão prolongada.*
- *Falhas de laminação. As bolhas de água ocorrem em falhas na interface do gelcoat com o laminado estrutural. Como é impossível evitar essas falhas, todos laminados feitos com poliéster estão sujeitos à ocorrência dessas bolhas. Por mais que o laminador se esforce, ele nunca vai obter um laminado isento de bolhas de ar, ou fibras secas, ou cargas mal dispersas. Porém, quanto menor o tamanho dessas falhas, menor será o tamanho das bolhas; e quanto menor o número delas, menor será a quantidade de bolhas. O laminador deve se esforçar para fazer laminados com poucas falhas. E essas falhas devem ser pequenas.*
- *Espessura do gelcoat. A espessura do gelcoat não influi no tamanho ou na quantidade de bolhas, mas têm efeito importante no tempo necessário para elas surgirem. Quanto maior a espessura, mais tempo as bolhas levam para aparecer. O uso de gelcoats com espessura*

maior que 0,5 mm, ou o uso de véu de superfície por cima dele, retarda o surgimento das bolhas. Retarda, mas não evita.

- *Alta permeabilidade do gelcoat. As bolhas não acontecem se o laminado estrutural for mais permeável que o gelcoat. Nesse caso, a quantidade de água que atravessa o gelcoat é inferior à que escapa através do laminado estrutural. Se a água que entra por um lado escapar pelo outro, sem ficar retida, ela não gera bolha. Se reduzirmos a permeabilidade do gelcoat de modo que ela fique menor que a do laminado estrutural, as bolhas não acontecem. A adição de 15% de escamas de vidro no gelcoat reduz sua permeabilidade a valores suficientemente baixos para evitar o surgimento de bolhas de água. Ensaios realizados em corpos de prova feitos com resina ortoftálica contendo 15% de escamas de vidro, indicaram total ausência de bolhas.*
- *Aditivos ou outras substâncias hidrosolúveis. Acetona, glicol, e outros aditivos solúveis em água não devem ser usados para ajustar a viscosidade da resina ou do gelcoat. Essas substâncias são solúveis em água e causam bolhas. Os pincéis e roletes lavados com acetona devem estar bem secos antes de ser usados para assentar a primeira lâmina estrutural.*
- *Respingos de MEKP. Os respingos de MEKP causam falhas de laminação ricas em substâncias hidrosolúveis e que geram bolhas. As conexões da mangueira de MEKP devem estar sempre bem apertadas.*
- *Equipamentos de mistura interna. De preferência os gelcoats e a resina de laminação devem ser aplicados com equipamentos de mistura interna. Esses equipamentos são mais eficientes para misturar o MEKP que os de mistura externa.*

7 – Manchas pretas. As manchas escuras que aparecem em pontos isolados de piscinas são causadas pela reação do cobalto com hipoclorito. Essa reação produz hidróxido de cobalto, que é insolúvel em água e tem cor escura. O cobalto em si não forma essas manchas. O hidróxido insolúvel e de cor preta é formado apenas se a bolha romper e liberar cobalto na água que contém hipoclorito. Portanto, as manchas negras acontecem apenas se houver ruptura das bolhas de água. Para evitar essas manchas faça o seguinte:

- *Evite excesso de cobalto. É claro que, ocorrendo a ruptura da bolha de água, a intensidade da mancha depende do teor de cobalto na resina ou no gelcoat. Quanto maior o teor de cobalto, maior é a intensidade das manchas escuras.*
- *Má dispersão do cobalto. Isso pode acontecer se a dispersão for feita em baixas temperaturas, abaixo de 23 °C. Nesses casos, o cobalto deve ser diluído em estireno antes de ser adicionado na resina ou no gelcoat.*
- *Bolhas grandes. Para romper, a bolha de água precisa ser grande. As dimensões das bolhas podem ser reduzidas usando resina e gelcoat isoftálicos.*

8 – Bolhas de ar. Grandes protuberâncias observáveis no gelcoat de peças expostas ao sol ou que passam por estufa. Essas protuberâncias são formadas por ar aprisionado no laminado, próximo ao gelcoat. Ao contrário das bolhas de água, que tem origem em

pequenas e inevitáveis falhas de laminação, as bolhas de ar são causadas por falhas grosseiras e inaceitáveis. Esse defeito tem apenas uma causa.

Falha grosseira de laminação. As bolhas de ar são causadas pelo aquecimento e expansão do ar contido nelas. Para causar protuberâncias visíveis, essas bolhas devem ter grandes dimensões e resultar de falhas grosseiras. Falhas grosseiras acontecem por negligência, ou quando a roletagem é feita em laminado muito espesso. A roletagem deve ser feita após a aplicação de cada lâmina. Nunca aplique várias lâminas, umas sobre as outras, sem fazer a roletagem de cada uma individualmente.

9 – Olho de peixe. Esses defeitos são pequenas manchas circulares observadas na superfície do gelcoat, e que algumas pessoas julgam parecidas com olho de peixe. Essas manchas resultam da formação de pequenas crateras que acontecem imediatamente após o gelcoat ser aplicado no molde. As crateras que formam olho de peixe têm as bordas mais altas que a parte central e não são percebidas pelo laminador que vê a superfície interna do gelcoat aplicado no molde. Porém, depois da peça ser extraída do molde, elas ficam visíveis na superfície externa, como manchas aproximadamente circulares. As crateras geradoras de olho de peixe abrem para dentro das peças, deixando lisa a superfície externa. As crateras convencionais, ao contrário, abrem para fora das peças, formando depressões superficiais.

Portanto, o defeito conhecido como olho de peixe, nada mais é que crateras invertidas observadas na superfície externa do gelcoat. A superfície do gelcoat é lisa nos locais dos olhos de peixe. As causas desse defeito são:

- *Ambiente contaminado com silicone. Partículas de silicone em suspensão podem depositar no gelcoat, causando pontos de baixa tensão superficial que retraem formando crateras invertidas interpretadas como olho de peixe. Além de silicone, outras substâncias de baixa tensão superficial, como óleo no ar de atomização, podem causar esse defeito.*
- *Gelcoat de pequena espessura. Pontos de cor diferente, parecidos com olho de peixe, podem surgir em locais onde o gelcoat for muito fino e não ter poder de cobertura suficiente. Esse defeito não forma crateras invertidas e, portanto, não caracteriza o olho de peixe tradicional, mas é citado para completar a exposição.*
- *Gelcoat de viscosidade muito alta, ou pouca atomização. Essa causa é essencialmente a mesma anterior. Se a viscosidade for muito alta ou se a atomização for insuficiente, o gelcoat não espalha no molde e deixa pontos de pouca espessura, que formam manchas tipo olho de peixe.*

10 – Falta de brilho. A peça sai do molde fosca, sem brilho. Brilho é um fenômeno superficial, e sua falta indica problema na superfície do molde ou da peça. Para ter alto brilho, a superfície deve ser lisa. As causas são:

- *Molde áspero. Os moldes ficam ásperos por acúmulo de desmoldante ou ataque de estireno. Essa aspereza se manifesta no gelcoat como falta de brilho.*

- *Desmoldante mal polido. Se o desmoldante não for polido de maneira correta, para dar ao molde uma superfície lisa e brilhante, o gelcoat fica áspero e sem brilho.*
- *Excesso de solvente ou de plastificante no desmoldante. O gelcoat fica fosco se aplicado sobre desmoldante úmido, antes da evaporação completa dos solventes, ou contendo excesso de plastificante. Isso acontece porque o estireno ataca o desmoldante.*
- *Excesso de pigmentos ou de cargas. Quanto menor o teor de partículas sólidas no gelcoat, maior é seu brilho. Brilho máximo é obtido aplicando a primeira demão de gelcoat sem cargas e sem pigmentos, seguida de outra pigmentada para dar cor e opacidade.*
- *Cura inadequada. O brilho aumenta com o grau de cura. Se a cura for deficiente por escassez de catalisador (nunca use menos que 1,5% de MEKP), ou porque o MEKP contém excesso de água oxigenada, ou outros motivos, a peça sai fosca do molde.*
- *Tempo de gel muito longo. Se o gelcoat tiver tempo de gel muito longo, o estireno contido nele ataca e dissolve a cera desmoldante, causando falta de brilho. O gelcoat não deve ser aplicado sobre molde frio, e o sistema de cura deve ser ajustado para dar tempo de gel curto.*
- *Moagem inadequada dos pigmentos. Pigmentos aglomerados e mal moídos dão pouco brilho. Os pigmentos devem ter tamanho de partículas menores que fineza 7 na escala Hegman. O mesmo argumento pode ser aplicado às cargas minerais.*

11 – Perda de brilho. A peça sai do molde lisa e brilhante, mas fica fosca depois de desmoldada. Para manter o brilho, o gelcoat deve curar em contato com o molde. As causas desse defeito são:

- *Desmoldagem prematura. Se a peça for desmoldada antes de curar, o molde não oferece resistência ao encolhimento e o gelcoat desenvolve micro-rugas que são percebidos como perda de brilho. Notar que a peça sai do molde com a superfície lisa e brilhante, mas ao completar a cura sem contato com o molde, o brilho é perdido. Para evitar isso, a peça não deve ser desmoldada antes de esfriar.*
- *Cura inadequada. Se o teor de catalisador for insuficiente, ou por outros motivos o gelcoat não atingir cura adequada, a peça lisa e brilhante perde o brilho com o tempo devido ao encolhimento resultante da perda de estireno. No caso de desmoldagem prematura a perda de brilho é percebida de imediato, logo após a peça esfriar. No caso de cura inadequada, a perda de brilho demora mais para ser percebida.*
- *Ação do intemperismo. Os raios solares de alta energia e as partículas sólidas carregadas pelo vento podem destruir a lisura superficial do gelcoat. No longo prazo o intemperismo torna o gelcoat áspero e fosco.*

12 – Aspereza. A aspereza se manifestam como falta de brilho, como vimos no item anterior. Em alguns casos essa aspereza é muito acentuada e pode ser percebida pelo tato. As causas são:

- *Acúmulo de desmoldante. O acúmulo de cera no molde produz uma crosta áspera que é copiada na peça. Os moldes que usam cera desmoldante devem ser polidos periodicamente.*
- *Overspray: Overspray é o termo em Inglês para designar o material (fibras, resina, gelcoat), que cai fora do molde quando a laminação é feita com pistola. Se os moldes ficarem muito próximos uns dos outros durante a aspersão, o overspray de uns pode cair nos outros e deixar neles esses resíduos ásperos.*
- *Moagem deficiente. Os pigmentos devem ser bem moídos, de preferência em moinhos de 3 rolos.*
- *Partículas muito grandes. Da mesma maneira que os aglomerados de pigmentos, as cargas de partículas grandes também causam aspereza.*
- *Ângulo de aspersão muito baixo. Se a aspersão for feita com o jato muito inclinado, tangenciando a superfície do molde, algumas gotículas de gelcoat podem ser atiradas a grandes distâncias. Se o molde for muito grande, ou se a aplicação for interrompida, essas gotículas podem secar antes de receber o resto do gelcoat e causar asperezas. Esse problema é semelhante ao causado por overspray.*
- *Atomização excessiva: Excesso de atomização pode causar respingos de gotículas em moldes próximos. Essas gotículas são pequenas e secam com rapidez, deixando sobre o molde um resíduo de pequenas partículas sólidas, que causam aspereza. Para evitar esse problema, e também para minimizar a emissão de estireno, o gelcoat e o laminado estrutural devem ser aplicados com a menor atomização possível. Outra medida óbvia é evitar que os moldes fiquem muito próximos durante a laminação.*
- *Leque muito aberto. Leques muito abertos causam excesso de overspray e depósito de gotículas no molde. Como vimos, essas gotículas secam contaminando o molde e causando aspereza.*
- *Acúmulo de poeira ou outras partículas sólidas. Isso acontece se o molde permanecer muito tempo descoberto e sem proteção. Poeira ou partículas sólidas que caem do teto ou são trazidas pelo vento podem acumular no molde e causar aspereza.*

13 – Porosidade. O termo porosidade designa grande densidade de pequenas bolhas na massa de gelcoat. Essas bolhas podem resultar da oclusão de ar durante a mistura do catalisador, ou podem ser geradas por oxigênio liberado pela reação do cobalto com a água oxigenada do MEKP. Esse último caso é mais comum em gelcoats isoftálicos. As causas são:

- *Viscosidade muito alta. Se a viscosidade do gelcoat for muito alta, o ar e os gases têm dificuldade para escapar, ficando ocluídos na massa. Os aditivos desaerantes facilitam a remoção dessas bolhas gasosas.*
- *Aplicação em uma demão. O ar tem dificuldade para escapar de camadas espessas, aplicadas com uma passada da pistola, ou do pincel, ou do rolo de pintor. O ideal é fazer a*

aplicação com várias passagens leves, para facilitar o escape do ar. Essa recomendação não vale se a porosidade for proveniente de oxigênio gerado pela decomposição da água oxigenada. Esse oxigênio é formado depois da laminação.

- *MEKP contendo excesso de água oxigenada. Como dissemos, o oxigênio proveniente da decomposição da água oxigenada pode gerar porosidade. É claro que quanto menor o teor de água oxigenada, menor será a incidência desse problema.*
- *Atomização excessiva. As partículas muito pequenas de gelcoats atomizados em excesso favorecem a oclusão de ar.*
- *Oclusão de ar ao misturar o catalisador. Quando o gelcoat é aplicado manualmente com trincha ou rolo, ou com pistola sem injeção de catalisador, o MEKP deve ser misturado nele antes da aplicação. É claro que essa mistura deve ser feita de modo a minimizar a oclusão de ar. Além disso, antes de ser aplicado, o gelcoat deve descansar alguns minutos para desaerar. Os aditivos desaerantes são úteis para facilitar essa desaeração. Como alternativa, o gelcoat pode ser filtrado para reter as bolhas de ar.*
- *Água no MEKP e no gelcoat. Excesso de água aumenta a viscosidade do gelcoat, dificultando o escape de ar.*

14 –Buracos de alfinete

Descrição: Pequenas depressões ou falhas na superfície do gelcoat, parecidas com furos de agulha ou alfinete. Os buracos de alfinete distinguem-se da porosidade por ocorrer apenas na superfície, enquanto a porosidade acontece em toda massa. Os dois problemas são semelhantes e têm muitas causas comuns.

- *Overspray. As gotículas de gelcoat ou de resina que respingam nos moldes secam e deixam partículas que geram buracos de alfinete.*
- *Poeira no molde. Partículas de pó no molde, como as de overspray, podem causar buracos de alfinete.*
- *Alta viscosidade. Os gelcoats muito viscosos têm dificuldade em espalhar e molhar a superfície do molde, facilitando a ocorrência desse defeito.*
- *Excesso de atomização: Atomização excessiva aumenta a oclusão de ar e o overspray. A pressão do ar deve ser a menor possível.*
- *Jato muito inclinado: Como já dissemos, jato muito inclinado, quase paralelo à superfície do molde, incrementa o overspray e deposita gotículas no molde. Essas gotículas secam e formam o núcleo para os buracos de alfinete. O jato de gelcoat deve ficar perpendicular à superfície do molde.*
- *Oclusão de ar ao misturar o MEKP. Quando o gelcoat é aplicado manualmente com rolo ou pincel, ou com pistola sem injeção de catalisador, o MEKP deve ser misturado nele antes de*

ser aplicado. Como dissemos, essa mistura aprisiona ar que deve ser eliminado por filtragem ou com aditivos desaerantes.

- *Incompatibilidade entre o gelcoat e o desmoldante. Os buracos de alfinete podem acontecer com maior intensidade se o gelcoat tiver dificuldade em molhar e espalhar sobre o desmoldante. Os gelcoats usados em moldes tratados com desmoldantes semi-permanentes devem ser aditivados para essa contingência.*
- *Água no MEKP e no gelcoat. Excesso de água no gelcoat aumenta a viscosidade e pode dificultar o escape do ar ocluído.*

15 – Enrugamento. O gelcoat tem aparência enrugada, que alguns acham parecida com couro de elefante (elephant hide) e outros com couro de crocodilo (crocodile hide). Esse enrugamento é percebido apenas após a desmoldagem e acontece porque o gelcoat não resiste ao ataque do estireno contido na resina de laminação. As causas seguintes são aplicáveis

- *Laminação prematura. O laminado estrutural não deve ser aplicado antes do gelcoat atingir o tempo de toque.*
- *Resina de laminação com tempo de gel muito longo. O gelcoat é atacado pelo estireno da primeira lâmina estrutural. É claro que quanto maior o tempo de gel dessa lâmina, maior é a intensidade do ataque. Assim, esse tempo de gel deve ser curto para não enrugar o gelcoat.*
- *Cura insuficiente. Se o teor de catalisador for muito baixo, ou se a temperatura ambiente for muito baixa, o gelcoat não cura o suficiente para resistir ao ataque do estireno.*
- *Cura inadequada. O uso de catalisador em excesso, ou contendo muita água oxigenada, podem causar cura inadequada e tornar o gelcoat suscetível ao ataque do estireno.*
- *Molde muito frio. Se o molde estiver muito frio, o gelcoat não cura e enruga quando atacado pelo estireno.*
- *Espessura insuficiente. O estireno da resina de laminação sempre ataca o gelcoat. Aliás, esse ataque é necessário e desejável para aderir o gelcoat ao laminado estrutural. Porém, se a espessura do gelcoat for muito pequena, menor que 0,3 mm, ele pode enrugar ao ser atacado.*
- *Baixa tixotropia. Se o gelcoat tiver baixa tixotropia ele pode escorrer e ficar com espessura muito pequena, insuficiente para resistir o ataque do estireno.*

16 – Casca de laranja. Nesse tipo de defeito, a superfície do gelcoat desenvolve pequenas ondulações que os Americanos julgam parecidas com casca de laranja (orange peel). Os Brasileiros de Caxias do Sul acham que esse defeito é mais parecido com celulite. Seja como for, a casca de laranja é bem diferente do enrugamento e tem causas distintas. O enrugamento é causado por ataque do estireno, enquanto a casca de laranja é causada por transferência ou retratação de irregularidades presentes na superfície do

gelcoat sem contato com o molde. O enrugamento é um defeito grave, que deve ser reparado, ao passo que a casca de laranja só é crítica em peças classe A, que exigem acabamento liso e esmerado. As causas seguintes são aplicáveis

- *Falta de nivelamento. A superfície do gelcoat sem contato com o molde é ondulada e parecida com casca de laranja. Essas irregularidades podem retratar na superfície lisa, reproduzindo nela esse padrão. Se a superfície sem contato com o molde fosse lisa e nivelada, sem ondulações, a casca de laranja não aconteceria. Existem aditivos que promovem o auto-nivelamento do gelcoat e minimizam a incidência de casca de laranja. Esses aditivos são conhecidos como auto-niveladores ou auto-nivelantes.*
- *Falta de atomização. Gelcosts com pouca atomização não nivelam bem podem formar cascas de laranja.*
- *Gelcoat muito viscoso. Da mesma maneira que a falta de atomização, a alta viscosidade do gelcoat pode dificultar o nivelamento formar cascas de laranja.*
- *Alta temperatura no laminado estrutural. Ao esfriar, o laminado estrutural encolhe e repuxa o gelcoat. Quanto mais alta a temperatura de cura, maior é esse encolhimento e maior é a tendência em imprimir ou transferir o enrugamento para a superfície lisa do gelcoat. Para minimizar esse problema, alguns laminadores aplicam uma barreira de baixo encolhimento entre o gelcoat e o laminado estrutural. Essa camada, conhecida como barreira anti-retratação, isola o gelcoat e minimiza o repuxe. A barreira anti-retratação pode ser feita com espuma sintática, ou com resina poliéster contendo alto teor de carga inerte. A redução do pico exotérmico pode ser obtida da seguinte maneira:*
 1. *Usar resina menos reativa*
 2. *Reduzir o teor de catalisador*
 3. *Evitar altos teores de resina. As peças críticas podem ser raspadas para eliminar excesso de resina.*
 4. *Não laminar mais de 3 mm por vez. As peças críticas, que exigem excelente qualidade superficial, devem ser laminadas em estágios, 3 mm por vez, esperando o esfriamento das lâminas anteriores antes de aplicar as seguintes.*
 5. *Usar naftenato de cobre para reduzir o pico exotérmico.*
- *Desmoldagem prematura. Para melhor resistir ao encolhimento do laminado estrutural, o gelcoat deve curar em contato com o molde. A desmoldagem prematura, feita antes da peça esfriar, deixa o gelcoat sem capacidade de resistir ao encolhimento do laminado estrutural. Para minimizar casca de laranja, as peças devem estar bem curadas antes de ser desmoldadas.*
- *Cura insuficiente ou inadequada. Quanto mais avançada a cura do gelcoat, maior é sua capacidade de resistir ao encolhimento do laminado estrutural. Variáveis como tempo de espera para aplicar o laminado estrutural, pico de temperatura na cura, espessura do gelcoat, teor de catalisador, etc, são importantes para minimizar a casca de laranja.*

- *Pouca espessura. Para um mesmo grau de cura, quanto maior a espessura do gelcoat, melhor é sua capacidade de resistir ao repuxo do laminado estrutural.*

17 – Ondulações. As ondulações no gelcoat podem ser observadas quando a superfície da peça reflete a luz. Esse defeito é intrigante, porque as ondulações se manifestam apesar do molde ter superfície lisa. As ondas do defeito que estamos chamando de “ondulação” são maiores que as observadas na celulite. É por isso que os Americanos costumam se referir às ondas grandes pelo termo “long-term waviness”, contra “short-term waviness”, que é aplicado para designar as ondas curtas da celulite.

As ondas curtas da celulite são refletidas da superfície do gelcoat sem contato com o molde. As ondas grandes, que estamos chamando de ondulações, resultam de irregularidades na distribuição das fibras no laminado. Essas desigualdades causam variações de aquecimento e de encolhimento, que repuxam e ondulam a superfície da peça. As causas são

- *Tempo de espera. A laminação prematura, antes do gelcoat curar, acentua a manifestação dessas ondas. O mecanismo que explica esse defeito é similar ao da celulite, exceto que ele é causado por falta de uniformidade na distribuição das fibras.*
- *Cura insuficiente ou inadequada. Se o gelcoat curar de maneira inadequada (excesso de catalisador), ou tiver cura insuficiente (escassez de catalisador, molde frio, etc), ele fica mais suscetível a ondular, mesmo se o tempo de espera for adequado.*
- *Desmoldagem prematura. Quando a peça completa a cura fora do molde, o gelcoat tem pouca resistência ao repuxamento.*
- *Pico exotérmico muito alto. Quanto mais alto o pico exotérmico, maior o encolhimento, e maior o repuxo do gelcoat. Altos picos podem ser evitados fazendo a laminação com resina menos reativa, ou reduzindo o teor de catalisador, ou adicionando naftenato de cobre.*
- *Má regulação da laminadora. A máquina aspersora deve ser regulada para produzir um leque homogêneo e com distribuição uniforme de vidro e de resina.*

18 – Desenho de fibras. Esse defeito é caracterizado pela reprodução do desenho das fibras na superfície do gelcoat, especialmente se a observação for feita sob luz refletida. Esse é um defeito similar à ondulação e à celulite, já discutidos. O desenho de fibras, assim como a celulite e a ondulação, são defeitos de gelcoats que resultam da transferência de padrões presente na superfície sem contato com o molde, para a superfície em contato com o molde. No caso da casca de laranja esse padrão é representado por irregularidades do próprio gelcoat. No caso das ondulações, o padrão está na distribuição irregular das fibras. E no presente caso, ele vem das mechas de fibras de vidro. As causas são as já conhecidas.

- *Laminação prematura. Exatamente como no caso da casca de laranja.*
- *Cura insuficiente. Idem, como no caso da casca de laranja.*

- *Pouca espessura. Idem, casca de laranja.*
- *Desmoldagem prematura. Idem, casca de laranja*
- *Alta temperatura do laminado estrutural. Idem, casca de laranja.*
- *Mechas muito grossas. Quanto mais grossas as mechas das fibras, maior é a incidência do desenho delas. Esse defeito pode ser minimizado usando mechas finas sobre o gelcoat. Tecidos de malha muito aberta, como os woven-rovings, têm desenho de fibras muito acentuado e não devem ser usados diretamente sobre gelcoats.*

19 – Estrias e manchas no gelcoat. Manchas e estrias são causadas por contaminação, separação de pigmentos ou irregularidade de espessura. A luz passa com facilidade nos locais onde o gelcoat tem pouca espessura e menor poder de cobertura, dando a impressão de manchas ou estrias na superfície.

- *Escorrimento do gelcoat. O escorrimento causa variação de espessura e dá a impressão de estrias ou manchas.*
- *Pouca atomização. Falta de atomização pode acentuar as variações de espessura que causam esse defeito.*
- *Separação de pigmentos. A separação de pigmentos muda a cor e a opacidade do gelcoat, levando ao surgimento de manchas e estrias.*
- *Presença de óleo na linha de ar comprimido. A contaminação com óleo proveniente do ar comprimido muda o índice de refração do gelcoat e causa manchas.*
- *Gelcoat aplicado com pincel. A aplicação com pincel deixa a espessura desuniforme e cheia de estrias. De preferência o gelcoat deve ser aplicado com pistola.*
- *Pistola muito próxima do molde. Se a pistola ficar muito próxima do molde, o jato pode arrastar o gelcoat aplicado no molde e deixar estrias superficiais.*
- *Falta de uniformidade na espessura. Como dissemos, a luz passa nos locais de pequena espessura e deixa a impressão de laminado manchado ou estriado.*

20 – Queimada. O gelcoat apresenta aparência queimada, com manchas amarelas. Esse defeito é causado por respingos de catalisador.

- *Respingos de catalisador. Se as conexões da mangueira de MEKP não estiverem bem apertadas, o catalisador pode vazar e cair sobre o gelcoat, causando manchas com aparência queimada.*

21 – Trincas. As trincas visíveis no gelcoat podem acontecer durante a desmoldagem, indicando problema de processo, ou depois da peça ser colocada em serviço, o que indica

deficiência de projeto ou uso abusivo. Trincas são defeitos exclusivos de gelcoats, que nunca ocorrem em laminados.

- *Abuso na desmoldagem. Os martelos de borracha devem ser usados com muita cautela. Excesso de vigor nas marteladas pode trincar o molde ou a peça. A desmoldagem feita com ar comprimido também pode trincar o gelcoat.*
- *Desmoldagem prematura. A peça deve estar fria e em adiantado estado de cura antes de ser desmoldada. Os gelcoats “verdes”, com cura incompleta, são muito frágeis e suscetíveis a trincas.*
- *Concentração de tensões. Os gelcoats podem trincar em cantos com ângulos vivos*
- *Choque térmico. Choque térmico não é causa comum de trincas de gelcoats. Porém, isso pode acontecer em variações bruscas e extremas de temperatura, como por exemplo quando containers isotérmicos que transportam suco congelado são lavados com vapor.*
- *Choque mecânico. Não é raro observar peças trincadas devido a choque mecânico, principalmente se o impacto ocorrer do lado oposto ao gelcoat.*
- *Gelcoat muito espesso. Quanto maior a espessura do gelcoat, maior sua suscetibilidade a trincas. A espessura do gelcoat não deve exceder 0,5 mm.*
- *Gelcoat com excesso de estireno. Gelcoats contendo excesso de estireno podem desenvolver trincas quando o estireno evapora. Essas trincas têm padrão análogo ao das observadas em lamas de poças d’água que trincam ao secar.*
- *Gelcoats com excesso de carga. Quanto mais elevado o teor de cargas, maior é a suscetibilidade de trincas.*
- *Gelcoats laminados sobre massa plástica. As massas plásticas têm alto teor de cargas e alta suscetibilidade a desenvolver trincas, que são transferidas ao gelcoat.*
- *Gelcoat muito rígido. Os gelcoats de resina rígida têm melhor resistência às intempéries e melhor brilho que os de resina flexível, porém são mais suscetíveis a trincas.*

22 – Desbotamento. A ação prolongada dos raios solares (ultravioleta) pode desbotar, descolorir e amarelar gelcoats. Os raios UV não penetram nos laminados e seus efeitos se limitam apenas à superfície das peças que ficam expostas ao Sol. Os danos causados pelos raios UV são considerados cosméticos e em nada afetam o desempenho estrutural dos laminados.

- *Excesso de estireno, ou resina pouco reativa. As matérias-primas que contém grupos aromáticos, como estireno, anidrido ftálico e ácido isoftálico, têm baixa resistência aos raios UV. Assim, as resinas pouco reativas, que contém excesso de ácido iso ou anidrido orto, têm pior resistência aos raios UV que as mais reativas. Da mesma maneira, excesso de estireno também piora a resistência aos raios solares. A redução do teor de estireno pode ser*

conseguida substituindo parte dele por outro solvente reativo não aromático, como o metacrilato de metila, ou usando gelcoats de baixo teor de estireno. Atualmente podem ser encontrados gelcoats de baixos teores, com 25% - 30% de estireno, contra os 40% - 45% normalmente usados. Para melhor resistência às intempéries, o gelcoat não deve ser diluído em excesso de estireno.

- *Pigmentos inadequados. Pigmentos de baixa solidez podem mudar de cor, ou desbotar, quando expostos à luz solar. Os gelcoats expostos ao sol por longos períodos devem ser formulados com pigmentos de alta solidez.*
- *Ausência de absorvedor de UV. Existem aditivos que absorvem e dissipam a energia dos raios ultravioleta, impedindo que eles ataquem o gelcoat. Infelizmente os absorvedores de UV são consumidos nesse processo e perdem sua eficácia após alguns anos (3 a 4 anos) de exposição.*

Apêndice

Ondulações e marcações em gelcoats

Este apêndice foi escrito no século passado em resposta a uma consulta feita pela Marcopolo.

A marcação de gelcoats por desenho de fibras ou por ondulações (celulite ou casca de laranja) tem duas causas. A primeira é o encolhimento da resina no processo de cura. A segunda é o ataque do gelcoat pelo estireno da resina de laminação. Se essas causas forem eliminadas, essas marcações e ondulações deixam de existir.

Infelizmente não há como evitar o ataque ao gelcoat pelo estireno contido na resina de laminação. Podemos tomar medidas de processo que minimizem esse ataque, porém não é possível eliminá-lo de todo e por completo. Quanto ao encolhimento da resina, também é impossível eliminá-lo por completo. As ondulações e marcações do gelcoat podem ser minimizadas, mas não podem ser totalmente eliminadas nas peças laminadas manualmente ou com pistola.

A seguir, algumas sugestões para minimizar esse problema.

1 – Curar o gelcoat em estufa. Os gelcoats curados em estufa atingem um grau de cura (interligação) mais avançado e assim ficam menos suscetíveis ao ataque do estireno da resina de laminação. A temperatura da estufa não deve exceder 55 graus centígrados para evitar danos aos moldes.

2 - Reduzir o tempo de gel da resina de laminação. Quanto menor o tempo de gel da resina de laminação, menor é o tempo que o estireno tem para atacar e marcar o gelcoat. O tempo de gel pode ser reduzido aumentando o teor de catalisador ou aquecendo a resina, ou ainda passando o laminado em estufa imediatamente após a roletagem. Notar que agora estamos nos referindo à estufa de cura do laminado e não à de cura do gelcoat.

O uso de estufa ajuda reduzir o tempo de ataque do estireno, e isso ajuda a minimizar o desenho das fibras e a celulite. A temperatura da estufa de cura do laminado não pode ser alta por duas razões. Em primeiro lugar as temperaturas altas reduzem a vida do molde. Em segundo lugar, altos picos de temperatura causam encolhimento excessivo da resina (ao estriar) e isso pode ter efeito maléfico na marcação do gelcoat. Se por um lado altas temperaturas reduzem o tempo de ataque ao gelcoat, por outro elas geram picos altos que causam encolhimento excessivo e marcam o gelcoat. Assim, a temperatura da estufa pode melhorar ou piorar as marcações e ondulações. Para preservar os moldes, essa temperatura não deve exceder 55 graus Celcius.

3 - Aumentar a espessura do gelcoat. O estireno da resina de laminação ataca apenas a massa de gelcoat que fica exposta a ele, isto é, a massa localizada na superfície que não fica em contato com o molde. Esse ataque depende do grau de cura do gelcoat (quanto maior o grau de interligação, menor o ataque) e do tempo de exposição do gelcoat à resina de laminação no estado líquido, antes dela gelar. As sugestões 1 e 2 vistas acima levam em conta esses fatos. É fácil entender que quanto maior for o tempo de exposição e menor o grau de cura (interligação) do gelcoat, maior será o ataque. Esse ataque é progressivo e gradual, podendo se manifestar como ondulações ou como enrugamento em gelcoats de pequena espessura. Os gelcoats de grande espessura são menos suscetíveis a esse problema. Assim, quanto maior a espessura do gelcoat, menos suscetível ele será a enrugamento, a ondulações e a marcações. Recomendamos usar gelcoat com espessura seca (isto é, após curado) de 0,5 mm.

4 - Usar 8 lâminas no cortador. Quanto maior o número de lâminas no cortador das fibras, mais homogêneo será o laminado e menor será a ocorrência de áreas ricas em resina, suscetíveis a encolhimento exagerado e consequente marcação do gelcoat. As 8 lâminas devem estar em bom estado, assim como o rolo de borracha, para assegurar bom corte e espalhamento das fibras. Laminados homogêneos marcam menos os gelcoats.

5 - Alto teor de vidro. Quanto maior o teor de vidro (e de cargas) no laminado, menor será a marcação do gelcoat. Aconselho manter o teor de vidro em 35%, com as fibras cortadas curtas, como sugerido no item 4.

6 - Usar carga mineral. Quanto mais elevado o teor de carga, menor é o encolhimento do laminado e menor é a marcação do gelcoat. Calcita (carbonato de cálcio moído) é a melhor carga para o processo de laminação com pistola, porque não causa desgaste excessivo na laminadora e porque tem pouco efeito na viscosidade da resina.

7 - Não molhar o laminado após a laminação. É prática comum, no Brasil, dar uma passada final de resina sobre o laminado. Essa camada de resina causa dois problemas. Em primeiro lugar, ela dificulta a eliminação das bolhas de ar. Em segundo, ela deixa uma capa de espessura não homogênea de resina na superfície que, ao curar, causa marcação no gelcoat.

8 - Usar resina de baixo encolhimento. As resinas de baixo encolhimento, como as DCPD, devem ser usadas no gelcoat e também para a laminação.

9 - Aquecer o gelcoat e a resina de laminação. As vantagens de aquecer a resina e o gelcoat são óbvias. O tempo de laminação fica mais curto, as viscosidades ficam menores, a cura melhora e o processo fica mais controlável. Melhor controle do processo significa menor variabilidade e menor probabilidade de marcação do gelcoat.

10 - Usar gelcoat auto-nivelante. Os gelcoats auto-nivelantes não deixam marcas com aparência de cascas de laranja, marcas essas que podem retratar na superfície da peça após a cura.

11 – Usar barrier coat. A barrier coat é uma lâmina, ou barreira, de resina com alto teor de cargas – digamos 50% de calcita – que é aplicada com espessura de 1,0 mm sobre o gelcoat para isolá-lo do laminado estrutural e minimizar sua marcação pelo laminado estrutural.

Capítulo 12

Emissão de Estireno

1 – Introdução. Além de interligar e curar as resinas poliéster insaturadas, o estireno atua também como solvente, permitindo que elas sejam usadas no estado líquido e na temperatura do ambiente. Como qualquer solvente, o estireno tem baixo peso molecular e é volátil. A evaporação acontece principalmente durante a aplicação e a cura da resina ou do gelcoat. Outras operações como mistura de ingredientes e lavagem de ferramentas também emitem estireno, mas em menor quantidade. A emissão de estireno deve ser controlada para evitar poluição do ambiente, desconforto aos laminadores e evitar desperdícios.

2 – Controle da perda de estireno. A taxa de evaporação do estireno é determinada por oito fatores, dos quais quatro podem ser controlados pelos fabricantes. A seguir listamos os fatores controláveis e os não controláveis que determinam a emissão de estireno nos processos de laminação manual e com pistola.

2.1 – Fatores controláveis. Os quatro fatores controláveis são:

1. **Teor de estireno.** *A emissão diminui com a redução do teor de estireno na resina ou no gelcoat. Assim, uma maneira de abater a emissão é usar resinas de baixo peso molecular, que aceitam baixos teores de estireno. Isso, porém, não pode ser feito em todos os casos. Por exemplo, as resinas usadas em ambientes agressivos devem ter altos teores de estireno para compensar os altos pesos moleculares e as altas viscosidades.*
2. **Controle da aspersão.** *O controle da aspersão pode reduzir significativamente a emissão de estireno. Esse controle abrange 3 pontos.*
 - *Trabalhar com a menor pressão possível na bomba de resina*
 - *Treinar o laminador em técnicas adequadas*
 - *Usar flanges nas bordas dos moldes para reduzir o “overspray”, isto é, a quantidade de resina que cai fora do molde durante a laminação com pistola.*
3. **Atomização.** *A resina ou gelcoat pode ser aplicada sem atomização, como na laminação manual, ou com equipamentos do tipo “flow-coat” ou “flow-chop”. A atomização produz emissão excessiva porque reduz o tamanho das gotas de resina ou gelcoat, aumentando assim a área de evaporação. As laminadoras modernas passaram por vários aperfeiçoamentos para diminuir a atomização. As antigas, que usavam ar para atomização foram substituídas pelas “airless”, que atomizam a resina ou gelcoat sem ar. Mais recentemente foram desenvolvidas as laminadoras “flow-chop”, que aplicam a resina sem atomização e têm emissão igual à da laminação manual. Essas não servem para aplicar gelcoats. Os gelcoats devem ser aplicados com atomização, de preferência com pistolas do tipo airless.*

4. **Uso de supressores.** Supressores são aditivos que migram para a superfície da peça, onde formam uma barreira que reduz a evaporação do estireno. Os supressores formam filme apenas quando a resina estiver em repouso e não funcionam durante a aplicação e a roletagem.

A tradicional solução de parafina, usada para minimizar a inibição de cura e impedir a pegajosidade de resinas que curam expostas ao ar, funciona muito bem como supressor. Porém, a parafina pode impedir aderência e causar delaminação. Os supressores modernos são feitos com parafinas modificadas ou aditivadas para reduzir a emissão sem prejudicar a aderência. As resinas orto e iso usam supressores específicos, diferentes dos usados para as viniléster e as DCPD. Assim, antes de adicionar supressores na resina ou no gelcoat, o laminador deve se convencer que a aderência não será prejudicada e que o aditivo é indicado para a resina sendo usada.

2.2 – Fatores não controláveis. Os quatro fatores não controláveis são:

1. **Espessura.** A evaporação é um fenômeno de superfície. Peças com superfícies iguais têm perdas por evaporação iguais, independentes da espessura. Assim, a emissão de peças espessas pode ser reduzida fazendo a laminação em uma etapa, sem esperar a cura das camadas anteriores. Porém, como a espessura é determinada pelas exigências estruturais da aplicação, não é possível controlar a emissão especificando a espessura.
2. **Temperatura.** A temperatura da resina ou do gelcoat tem influência marcante na taxa de evaporação. Porém, da mesma maneira que não é possível controlar a emissão especificando a espessura do laminado, também não é possível especificar a temperatura. Assim, a temperatura não serve como parâmetro de controle da emissão.
3. **Tempo de gel.** O estireno evapora enquanto permanece livre, sem interligar com a resina. A emissão é intensa no estado líquido e diminui com o avanço da cura. Apesar da emissão depender do tempo de gel, na prática esse tempo é determinado pelo processo, sem controle do fabricante. Portanto, o tempo de gel não serve como controle da emissão de estireno.
4. **Vazão.** A vazão, isto é, a quantidade de material laminada por minuto, deve ser ajustada conforme o tamanho da peça. As peças grandes são laminadas com vazões maiores que as peças pequenas. Assim, a vazão é definida pelo tamanho da peça e não serve para controlar a emissão.

Ao contrário do esperado, o uso de cargas na resina ou no gelcoat, não afeta a emissão de estireno. As cargas ficam totalmente envolvidas e encapsuladas pela resina e por isso não afetam a taxa de evaporação que, como sabemos, é um fenômeno superficial.

3 – Como estimar a emissão média. A quantidade de estireno perdida por evaporação pode ser estimada levando em conta os fatores listados anteriormente. Assim,

conhecendo os oito fatores mencionados, é possível fazer uma estimativa razoável da emissão. Porém, um modelo completo, que incluísse todos esses fatores, seria muito complexo para uso regular e teria pouco valor prático.

A **CFA – Composites Fabricators Association** – desenvolveu um modelo simplificado, fácil de aplicar e que usa como parâmetros os quatro fatores controláveis. Os fatores não controláveis, não aparecerem de forma explícita no modelo, mas foram levados em conta pelos valores médios embutidos nos coeficientes da equação. O modelo CFA estima a emissão média anual de empresas supondo peças com espessura entre 2,0 mm e 3,0 mm, e capturando de maneira implícita os valores médios da temperatura, do tamanho das peças e das vazões.

O modelo CFA é bom para estimar emissões médias, mas não tem boa precisão para estimar a emissão de peças específicas.

O modelo proposto pela CFA é como segue

$$\text{Emissão(\%)} = (0,714 \times K_1 - 18) \times K_2 \times K_3$$

Onde

Emissão(%) é a quantidade de estireno evaporada, em percentagem da resina processada

K₁ é a média ponderada dos teores de estireno no gelcoat e na resina, em percentagem

K₂ = 1,00 Sem supressor de evaporação

K₃ = 0,62 Com supressor de evaporação

K₃ = 1,00 Aspersão sem controle

K₃ = 0,77 Aspersão controlada

K₃ = 0,51 Laminação sem aspersão (manual ou flow-chop)

O modelo CFA é usado para estimar a emissão média em empresas que usam os processos de laminação manual ou com pistola. A emissão é expressa em função dos quatro parâmetros controláveis, sendo os não controláveis embutidos como médias nos coeficientes da expressão matemática. O modelo serve para estimar a emissão total dos laminados, isto é, a soma das emissões das lâminas estruturais e dos gelcoats.

É um modelo confuso, porque o gelcoat e a resina de laminação podem ter teores de estireno diferentes e podem ser aplicados por processos também diferentes. Como exemplo, o gelcoat pode ter 40% de estireno e a resina apenas 30%. O gelcoat pode ser aplicado com pistola, enquanto a resina pode ser laminada manualmente. Essas situações complicam o uso do modelo CFA na prática. Mais adiante apresentamos um modelo específico para estimar a emissão de gelcoats.

Vamos ver alguns exemplos de uso do modelo CFA.

Exemplo 1. *Suponhamos uma empresa que use anualmente 100 toneladas de resina com 40% de estireno e 20 toneladas de gelcoat com 45% de estireno. A laminação é feita com pistola, sem controle e sem aditivo supressor.*

Vamos calcular K_1

$$K_1 = \frac{100 \times 0,40 + 20 \times 0,45}{120} = 0,41 \text{ (41\%)}$$

Nesse caso, $K_1 = 41,0\%$ (teor médio de estireno), $K_2 = 1,0$ (resina sem supressor) e $K_3 = 1,0$ (aspersão sem controle). De acordo com o modelo CFA a emissão, expressa em percentagem da resina, é

$$\text{Emissão(\%)} = (0,714 \times K_1 - 18) \times K_2 \times K_3$$

$$\text{Emissão(\%)} = (0,714 \times 41 - 18) \times 1,0 \times 1,0$$

$$\text{Emissão(\%)} = 11,3\%$$

A quantidade de estireno perdida por evaporação em 1 ano é

$$\text{Estireno perdido} = 0,113 \times 120\,000 = 13\,500 \text{ kg/ano}$$

O modelo CFA diz que se a laminação for feita a pistola, sem agente supressor e sem controle, o estireno evaporado corresponde a 11,3% do peso total de resina e de gelcoat. Como a empresa processa 120 toneladas (100 de resina e 20 de gelcoat) por ano, a perda anual de estireno é 13,5 toneladas. Essa perda se manifesta como redução na espessura das peças.

Exemplo 2. Se a empresa do exemplo anterior usar resina com 30% de estireno e gelcoat com 35% de estireno, o valor de K_1 passa a ser

$$K_1 = \frac{100 \times 0,30 + 20 \times 0,35}{120} = 0,31 \text{ (31\%)}$$

Suponhamos também que a empresa trabalhe com agentes supressores ($K_2 = 0,62$) e com aspersão controlada ($K_3 = 0,77$).

A emissão e a perda anual de estireno nesse caso passam a ser

$$\text{Emissão(\%)} = (0,714 \times K_1 - 18) \times K_2 \times K_3$$

$$\text{Emissão(\%)} = (0,714 \times 31 - 18) \times 0,62 \times 0,77$$

$$\text{Emissão(\%)} = 2,0\%$$

A quantidade de estireno perdida por evaporação em 1 ano é

$$\text{Estireno perdido} = 0,02 \times 120\,000 = 2\,400 \text{ kg/ano}$$

Exemplo 3. Aproveitando o mesmo caso, se a direção da empresa além de usar resina com aditivo supressor e com baixo teor de estireno, decidir também não atomizar a resina ($K_3 = 0,51$), seja usando laminadora “flowchop”, ou o processo de laminação manual, a perda de estireno por evaporação passa a ser

$$\text{Emissão(\%)} = (0,714 \times K_1 - 18) \times K_2 \times K_3$$

$$\text{Emissão(\%)} = (0,714 \times 31 - 18) \times 0,62 \times 0,51$$

$$\text{Emissão(\%)} = 1,3\%$$

A quantidade de estireno perdida por evaporação em 1 ano é

$$\text{Estireno perdido} = 0,013 \times 120\,000 = 1\,500 \text{ kg/ano}$$

Esses exemplos ilustram o uso do modelo CFA para estimar a perda média de estireno em todo o laminado. Vamos ver agora um modelo que estima apenas a perda de estireno do gelcoat.

4 – Emissão de estireno em gelcoats. Em virtude das diferenças de espessura, a emissão relativa de estireno nos gelcoats é muito maior que nas resinas de laminação. A CFA não desenvolveu um modelo específico para a emissão de gelcoats, porém publicou dados suficientes para que esse modelo pudesse ser facilmente desenvolvido. Usando os números da CFA, a emissão de estireno em gelcoats pode ser estimada pela expressão

$$\text{Emissão(\%)} = (1,024 \times K_1 - 18) \times K_2 \times K_3$$

Onde o parâmetro K_1 , K_2 e K_3 têm os mesmos significados anteriores, mas valem apenas para o gelcoat.

Vamos aplicar esse modelo a alguns exemplos.

Exemplo 4. - *Suponhamos uma empresa que use 10 toneladas de gelcoat por mês. O gelcoat contém 45% de estireno ($K_1 = 45$) e não contém supressor ($K_2 = 1,00$). A aplicação é feita por aspersão sem controle ($K_3 = 1,00$). Desejamos saber qual a quantidade de estireno perdida por evaporação.*

$$\text{Emissão(\%)} = (1,024 \times K_1 - 18) \times K_2 \times K_3$$

$$\text{Emissão(\%)} = (1,024 \times 45 - 18) \times 1,00 \times 1,00$$

$$\text{Emissão(\%)} = 28,0\%$$

A quantidade perdida por evaporação é

$$\text{Estireno perdido} = 0,28 \times 10\,000 = 2\,800 \text{ kg/mês}$$

Ou seja, 28% do gelcoat é perdido por evaporação de estireno, o que corresponde a 2 800 kg por mês. O teor de estireno final no gelcoat, após a evaporação, cai de 45% para 24%, que é muito baixo e pode resultar em cura insuficiente. Portanto, além do desconforto no local de trabalho, dos danos ao ambiente e do custo correspondente a essa perda, existem também as implicações técnicas resultantes da evaporação excessiva de estireno.

Exemplo 5. Para resolver o problema, a direção da empresa decide usar gelcoat com baixo teor de estireno ($K_1 = 30\%$), com supressor ($K_2 = 0,62$) e com spray controlado ($K_3 = 0,77$). A emissão nesse caso passa a ser

$$\text{Emissão}(\%) = (1,024 \times K_1 - 18) \times K_2 \times K_3$$

$$\text{Emissão}(\%) = (1,024 \times 30 - 18) \times 0,62 \times 0,77$$

$$\text{Emissão}(\%) = 6,0\%$$

A quantidade perdida por evaporação é

$$\text{Estireno perdido} = 0,06 \times 10\,000 = 600 \text{ kg/mês}$$

O teor de estireno no gelcoat curado passa a ser 26% e a emissão mensal cai de 2 800 kg para 600 kg.

Exemplo 6. E se fosse desejado aplicar o gelcoat sem atomização, por laminação manual ou flow-coat? Bem, nesse caso as perdas seriam ainda menores, porque $K_3 = 0,51$. Porém, isso não deve ser feito porque a aparência do gelcoat fica muito ruim. Para ter boa aparência, os gelcoats devem ser aplicados por aspersão.

PRENSAGEM COM VÁCUO

1 – Introdução. Os processos para transformar resinas poliéster reforçadas com fibras de vidro podem ser sofisticados e caros, como a prensagem a quente, ou simples e baratos, como a laminação manual ou com pistola. Entre esses extremos existem outros processos de custo e sofisticação intermediários, que servem para fazer peças grandes ou pequenas em baixas ou altas escalas de produção. A escolha entre essas opções é feita levando em conta as exigências técnicas e econômicas da aplicação. Por exemplo:

- *Se a aplicação exigir peças pequenas e complexas, rica em detalhes, com acabamento liso dos dois lados e grande escala de produção, o processo de prensagem a quente deve ser escolhida por critérios técnico e econômico.*
- *Se as peças não precisarem de acabamento liso nas duas faces, e tiverem pequena escala de produção, critérios técnicos e econômicos apontam para os processos de laminação manual ou com pistola.*

Nos exemplos acima não há discordância e fica fácil fazer a escolha. As dificuldades acontecem quando existe conflito. Como conciliar, por exemplo, baixas escalas de produção com necessidade de controle de espessura e acabamento liso nas duas faces? Essas dificuldades podem ser resolvidas usando processos intermediários, como RTM ou prensagem a frio.

Este capítulo tem dois objetivos. Primeiro vamos apresentar de maneira simples e abrangente uma nova técnica de prensagem a frio, na qual as prensas são substituídas por pressão atmosférica. Em seguida vamos explicar como construir moldes para tirar o máximo proveito desse novo processo.

Começamos descrevendo e posicionando os processos concorrentes. Em seguida entramos nos detalhes específicos da prensagem com vácuo.

2 – Os processos. No processo de prensagem a quente, a resina é pré-misturada com fibras de vidro, cargas minerais e outros ingredientes. A massa resultante dessa mistura é conhecida como SMC ou BMC e é prensada em moldes metálicos aquecidos. Esse processo usa matérias-primas de baixo custo e têm alta produtividade, mas não serve para fazer peças de grandes dimensões ou que tenham baixas escalas de produção, porque os custos fixos dos moldes e das prensas podem ser muito altos. Na prensagem a quente as fibras de vidro são pré-impregnadas pela resina antes de ser colocadas no molde. O ciclo de moldagem é curto, porque não há necessidade de esperar para a resina molhar as fibras. Os moldes de aço são aquecidos a 150°C e o ciclo de moldagem pode variar entre 1 minuto e 3 minutos, dependendo da espessura da peça.

A moldagem manual é feita na temperatura do ambiente e sem pressão. Nesse processo as fibras de vidro são colocadas manualmente no molde, sendo em seguida impregnadas pela

resina. A laminação com pistola difere da manual apenas no fato das fibras e da resina serem aplicadas com pistola ao invés de manualmente. Esses processos usam moldes de madeira ou de poliéster reforçado com fibras de vidro, que são fáceis de construir e não têm limitações de custo ou dimensões. Porém, são processos lentos, de baixa produtividade, e que não servem para altas escalas de produção.

Na moldagem manual a resina deve ser ativada para cura lenta, para ter tempo de ser aplicada e molhar as fibras antes de gelar. O mesmo ocorre na laminação com pistola. Os ciclos de moldagem típicos para esses processos variam de 1 hora (peças pequenas) a dias (peças grandes, como cascos de embarcações).

Existem outras diferenças entre esses processos. A prensagem a quente usa moldes fechados e molda peças lisas dos dois lados, enquanto os processos manual e com pistola usam moldes abertos que produzem apenas uma superfície lisa e bem acabada. O processo de prensagem a quente exige investimento elevado em prensas hidráulicas e em moldes metálicos, sendo usada para fazer peças pequenas ou médias e em altos volumes de produção. Os processos manual e com pistola podem ser usados para peças grandes ou pequenas e exigem pequeno investimento, mas são muito lentos para altos volumes de produção.

A indústria de compósitos sempre teve interesse em processos que aliassem as vantagens da prensagem a quente (ciclos rápidos, acabamento nos dois lados, controle de espessura) com as da laminação com moldes abertos (baixo investimento). Os chamados processos intermediários procuram encher essa lacuna. Os mais conhecidos são a prensagem a frio e o RTM.

O processo de prensagem a frio usa moldes baratos e prensas simples, de baixo custo. Nesse processo, as fibras de vidro são colocadas manualmente na cavidade do molde e a resina é despejada sobre elas. A prensa fecha forçando a resina que flui e enche a cavidade do molde. A cura acontece a frio, isto é, na temperatura ambiente. A resina é espalhada pela pressão do molde. Nesse processo, como aliás em qualquer outro, o ciclo de cura depende do tempo necessário para a resina encher a cavidade do molde e impregnar as fibras de vidro. A resina é espalhada pela compressão do molde e por isso os ciclos são mais curtos que na laminação manual com pistola. Porém, como as fibras são impregnadas no molde, a prensagem a frio tem ciclos mais longos que a prensagem a quente, que como dissemos trabalha com fibras pre-impregnadas.

O processo de moldagem por transferência de resina (RTM) difere da prensagem a frio na maneira como a resina é espalhada no molde. Na prensagem, ela é despejada na cavidade antes de fechar o molde, enquanto no RTM ela é injetada na cavidade depois do fechamento. Nos dois casos, as fibras de vidro são colocadas manualmente na cavidade. Os ciclos do processo RTM são mais longos que os da prensagem a frio, porque a resina precisa de mais tempo para encher a cavidade do molde e impregnar as fibras antes de curar.

Tanto o processo RTM como o de prensagem a frio servem para ocupar a lacuna entre a prensagem a quente e a laminação com pistola, oferecendo ciclos de moldagem intermediários, acabamento liso nas duas faces e investimentos também intermediários. Mas, nem a prensagem a frio e nem o RTM tiveram grande aceitação. As razões para isso podem ser encontradas nas particularidades desses processos. Uma grande deficiência da prensagem a frio é a necessidade de uma prensa para cada molde. Assim, para trabalhar simultaneamente com 10 moldes, são necessárias 10 prensas, o que torna o investimento progressivamente alto. Essa deficiência não existe no processo RTM, porque uma única injetora pode servir vários moldes. Porém, os moldes para RTM são rígidos, pesados e difíceis de manusear.

Os investimentos relativamente altos tornam esses processos intermediários pouco atraentes para a maioria dos transformadores. Na prática, para aumentar produção, os transformadores preferem construir um grande número de moldes para fazer laminação com pistola, do que

investir nos processos RTM ou prensagem a frio. Além disso, esses dois processos trabalham melhor com preforms ou mantas de filamentos contínuos, que têm custo alto quando comparados ao roving usado para laminar com pistola.

Portanto, em relação aos processos de molde aberto, so processos RTM e por prensagem a frio usam moldes, equipamentos e matérias-primas de maior custo, sendo usados apenas para fazer peças que necessitem grande controle de peso e de espessura, e que precisem ter acabamento liso nas duas faces. Essas peças são geralmente mais caras que as feitas por laminação com pistola e são usadas em nichos de mercado que pagam preço diferenciado para ter essas propriedades. É o caso, por exemplo, da indústria automotiva. Uma montadora de caminhão paga preço mais alto para ter a qualidade de um capô feito por RTM, mas as construtoras preferem comprar banheiras feitas por laminação com pistola.

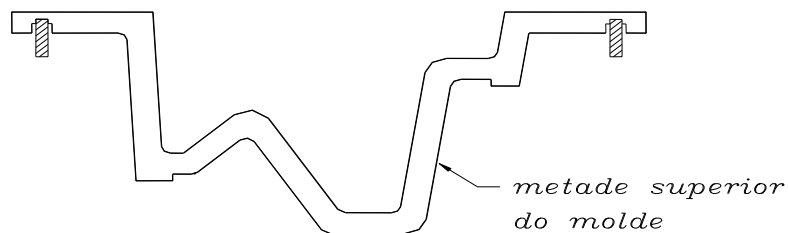
O processo de prensagem com vácuo, tema deste capítulo, concorre no mesmo espaço ocupado pelos conhecidos processos RTM e prensagem a frio. Os principais destaques da prensagem feita com vácuo são

1. *Não usa prensas. As prensas são substituídas por pressão atmosférica.*
2. *Trabalha com moldes leves que não exigem equipamentos caros para manusear, abrir ou fechar.*
3. *Não exige o uso de preforms ou de mantas de filamentos contínuos*
4. *Peças moldadas com bom acabamento nas duas faces e bom controle de espessura*

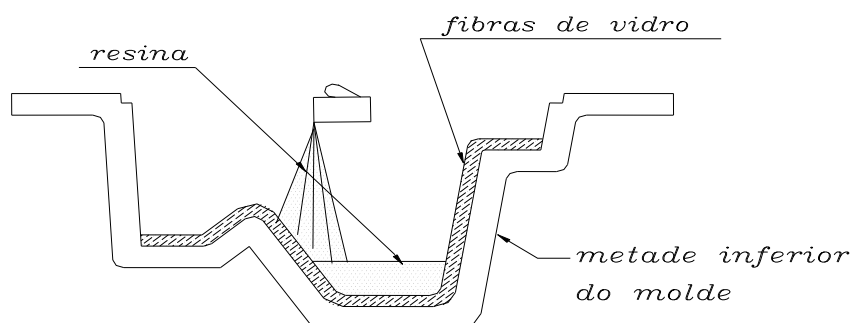
O ciclo de moldagem da prensagem com vácuo é similar aos da prensagem a frio e do RTM, isto é, mais rápido que a laminação manual ou com pistola, porém mais lento que a prensagem a quente.

3 – Descrição da prensagem com vácuo. Os moldes usados para prensagem com vácuo não precisam de pinos-guia nem de batentes. O guiamento é feito pelas abas-guia, que devem sempre ficar na vertical. Quando as metades do molde encaixam uma na outra, as abas-guia asseguram o guiamento. Os flanges de fechamento servem a função de batente. Quando o molde fecha, as duas metades encostam nos flanges de fechamento e param aí, não avançando mais. Assim os flanges de fechamento servem de batente.

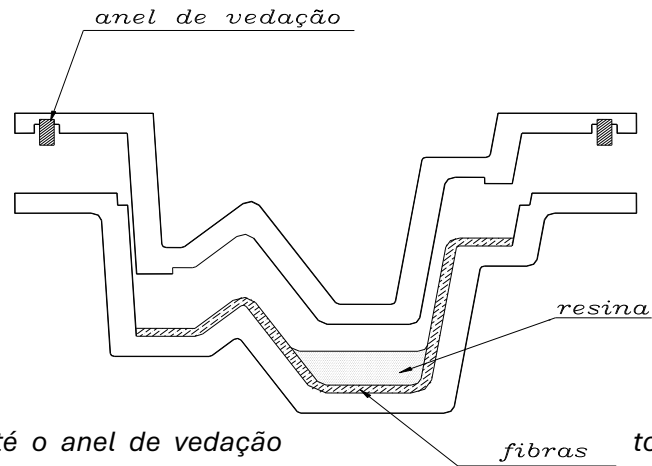
A prensagem com vácuo é similar à prensagem a frio, com a vantagem de exigir investimento muito menor em moldes e equipamentos. A seguir fazemos uma rápida descrição gráfica desse processo.



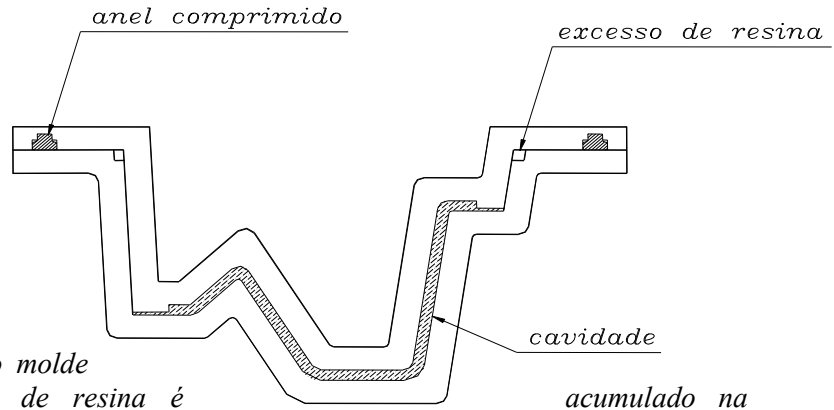
Mostra a metade superior do molde, com o anel de vedação



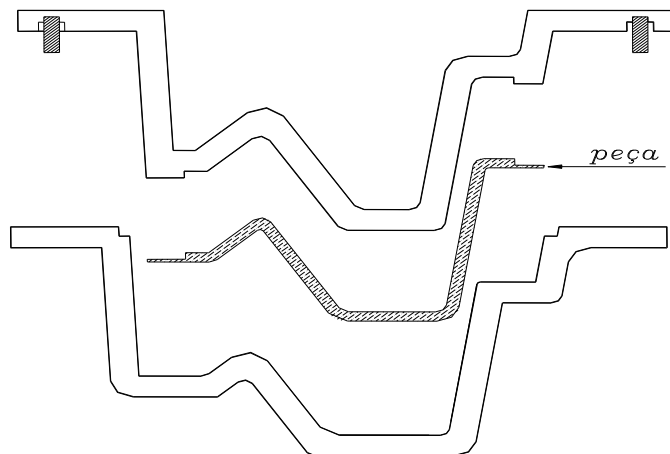
A resina é despejada na metade inferior do molde, sobre as fibras de vidro. As quantidades de fibras e de resina são determinadas a priori.



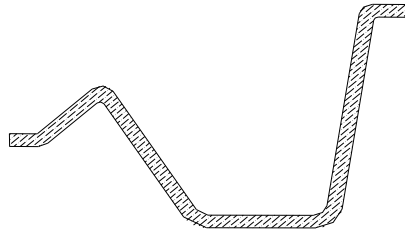
O molde é fechado até o anel de vedação a metade inferior e permitir a aplicação de vácuo. O molde é fechado pela pressão atmosférica.



A resina cura com o molde fechado. O excesso de resina é cavidade mostrada no perímetro do molde.



O molde é aberto e a peça retirada.



A peça rebarbada está pronta para ser pintada ou colocada em uso.

O molde fecha até encostar os flanges de fechamento e o excesso de resina escapa entre as abas-guia, acumulando no canal de excesso. A finalidade desse canal é acumular os eventuais excessos de resina para evitar que ele seja succionado pela mangueira de vácuo. Caso seja usada pouca resina, insuficiente para encher a cavidade, a peça fica com fibras secas, não impregnadas. A prensagem com vácuo deve ser feita com ligeiro excesso de resina, para evitar esse problema. A espessura da peça é definida pela cavidade do molde e não depende da quantidade de resina.

O excesso ou escassez de fibras de vidro também não tem influência na espessura da peça. Excesso de fibras resulta em peça com alto teor de vidro e excaszez, o contrário. A espessura depende apenas da geometria da cavidade e é sempre a mesma desde que os flanges de fechamento encostem um no outro.

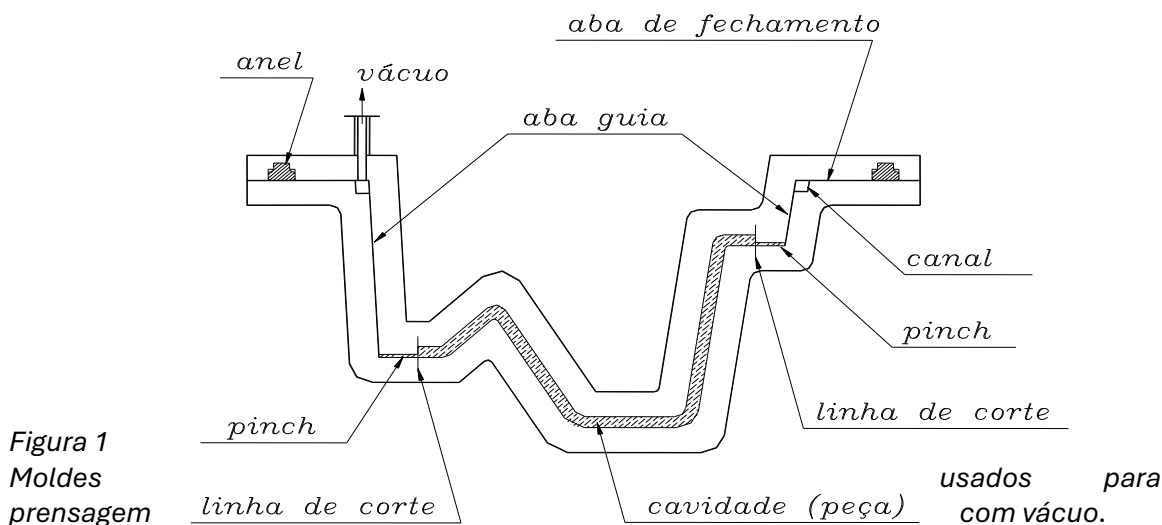
Os flanges de fechamento encostam um no outro e asseguram a espessura da peça. Isso exige que o anel de vedação sofra grandes deformações. O anel deforma, fica achatado, e ocupa o recesso ao seu redor. O anel deve deformar sem interferir com o encostamento dos flanges de fechamento. Essa condição é importante para assegurar reprodutibilidade de espessura.

As abas, ou flanges, de fechamento devem ficar sempre no mesmo plano horizontal, para comprimir o anel de vedação. Se a linha de rebarbação não ficar no mesmo plano, a altura das abas-guia deve ser aumentada onde necessário, para que as abas de fechamento fiquem sempre em um mesmo plano horizontal.

Moldes. Na seção anterior descrevemos a prensagem com vácuo e chamamos atenção para seus destaques e nichos de aplicação. O processo em si é muito simples e fácil de ser entendido. Os problemas mais sérios são possivelmente os relacionados com a construção dos moldes. Esta seção trata do projeto e construção dos moldes para prensagem com vácuo.

Os moldes para prensagem com vácuo são leves e fáceis de ser construídos. Nesses moldes não existe pressão interna na cavidade, exercendo força para abrir as duas metades. A pressão atmosférica atua do lado de fora, comprimindo uma metade contra a outra. Os moldes não precisam ser rígidos e podem ser feitos com pequena espessura, sendo por isso leves e fáceis de manusear, abrir e fechar. Em uma variante desse processo, uma das metades do molde é substituída por filme plástico de rigidez desprezível.

A figura 1 mostra as partes principais do molde. Vamos descrever essas partes e suas funções.



Cavidade: A cavidade reproduz com precisão todos os detalhes da peça. Nervurats, saliências, depressões, espessuras e outros detalhes geométricos, são incluídos na cavidade.

Pinch: O pinch é uma faixa estreita que acompanha a linha de corte, com $1/3$ da espessura da cavidade. As fibras de vidro ficam comprimidas nesse estreitamento e isso dificulta a passagem de resina. A rebarbação deve ser feita ao longo da linha de início do pinch, logo ao terminar a peça. O pinch pode ser chamado também de faixa de rebarba. A largura do pinch, que corresponde à largura da faixa rebarbada, deve ser 3 cm ou 4 cm. Essa faixa é necessária porque é difícil posicionar com precisão as fibras de vidro na cavidade do molde, de modo que elas terminem exatamente na linha de corte. Mesmo que, com muita dificuldade, fosse possível colocar as fibras nessa posição, isto é, coincidindo exatamente com a linha de corte, o fechamento do molde poderia deslocá-las e com isso produzir peças com as bordas não-reforçadas. É muito difícil, praticamente impossível, moldar peças que saiam rebarbadas do molde. Dai, então, a necessidade dessa faixa de rebarba definida pela largura do pinch. O pinch serve também para estrangular a passagem da resina e gerar contra-pressão para promover o enchimento uniforme da cavidade.

Nota: Os pinches construídos como mostrado tem um pequeno inconveniente, que pode ser importante em peças que exijam bom acabamento. O problema é que as peças com pinches horizontais, depois de rebarbadas, ficam com as bordas sem gelcoat. Assim, o perímetro dessas peças fica sem acabamento com gelcoat e isso pode ser inaceitável para algumas aplicações. Esse inconveniente pode ser eliminado fazendo pinch vertical, como mostrado na figura 2. No pinch vertical a linha de corte fica aparente apenas na superfície sem exigência de acabamento. A borda aparente, como se vê na figura, tem bom acabamento em gelcoat.

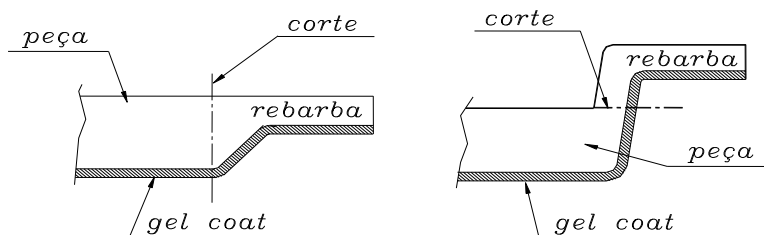


Figura 2

Pinch horizontal e vertical. Os pinches verticais são usados para fazer bordas com acabamento em gelcoat.

A espessura do pinch é menor que a da peça. O teor de vidro no pinch, portanto, é maior que na peça. Considerando um laminado com 30% de vidro, e que o pinch tenha 1/3 da espessura da cavidade, o teor de vidro nele será 68 %. Esse teor de vidro é muito alto e resulta da grande compressão das fibras nesse local. Para pinches horizontais isso não é problema. Porém, em pinches inclinados, o atrito pode ser muito grande e arrastar as fibras no fechamento do molde.

Vamos explicar melhor essa estória de pinches horizontais ou inclinados. Imagine que desejamos moldar uma cadeira simples, com encosto vertical e assento horizontal. Para essa cadeira, o pinch da aresta superior, do encosto, bem como os das arestas do assento podem ser horizontais, como mostra a figura 3. Agora vem o problema. E os pinches das arestas verticais do encosto? Se o assento for moldado na horizontal, como estamos sugerindo, esses pinches ficam em um plano que forma ângulo α com a direção de fechamento (vertical) do molde. Isso significa que quando o molde fecha o pinch inclinado atrita com as fibras de vidro. E essas fibras estarão, é claro, muito comprimidas. O atrito pode ser muito grande. O que fazer?

A solução para essa dificuldade consiste em evitar pinches verticais ou quase verticais. No caso da cadeira, ela deve ser moldada inclinada, de modo que as arestas verticais façam um ângulo $\alpha = 45^\circ$ em relação à direção de fechamento.

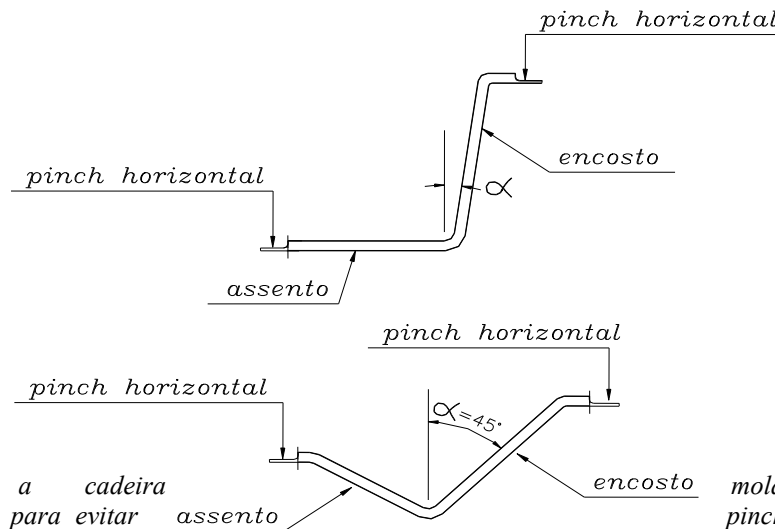


Figura 3

Mostra a cadeira inclinada, para evitar *assento* moldada em posição *encosto* pinches verticais.

É claro que o atrito com as fibras é menor nos pinches inclinados com ângulo de 45° , que naqueles que têm arestas verticais, paralelas à direção de fechamento do molde.

Abas-guia : Para assegurar guiamento adequado ao molde, essas abas devem fazer ângulo de $1,5^\circ$ com a direção de fechamento (vertical). É fácil ver que quando a metade superior do molde entra na inferior, elas não podem ser deslocadas lateralmente uma em relação à outra, impedidas que são pelas abas de guiamento. Essas abas encostam com folga mínima, suficiente para permitir a saída de ar e impedir a passagem de resina. Como mencionado anteriormente, as abas de fechamento devem ficar sempre no mesmo plano horizontal, e por isso a altura das abas de guiamento varia ao longo do perímetro da peça. A altura das abas de guiamento não deve ser inferior a 5 cm.

O ângulo de 1,5° que essas abas fazem com a vertical, serve para aumentar o espaço para saída de ar durante o fechamento do molde. A medida que o molde fecha, esse espaço diminui, até que as abas encostem, quando o molde fecha por completo. Quanto maior esse ângulo, maior é o espaço para saída de ar.

Canal de excesso: Esse canal acompanha o contorno interno da aba de fechamento e serve para receber e acumular eventuais excessos de resina. Já dissemos que a prensagem com vácuo deve ser feita com excesso de resina, para assegurar enchimento completo da cavidade. A resina excedente sobe pela folga entre as abas-guia e fica retida no canal de excesso. A seção mínima desse canal pode ser determinada em função do excesso de resina. Para acomodar até 10 % de excesso, a seção do canal não deve ter área inferior a:

$$\text{Área} = \frac{0,10 \times \text{Peso} \times \% \text{res}}{\text{Perímetro} \times \text{densidade}}$$

Onde:

<i>Área</i>	<i>área da seção do canal de excesso (cm²)</i>
<i>0,10</i>	<i>10% de excesso de resina</i>
<i>Peso</i>	<i>peso da peça (gramas)</i>
<i>% res</i>	<i>teor de resina e carga (%)</i>
<i>Perímetro</i>	<i>perímetro interno da aba de fechamento (cm)</i>
<i>densidade</i>	<i>densidade da mistura resina e cargas (g/cm³)</i>

O canal de excesso não deve ficar totalmente cheio de resina. Ele serve de acumulador para evitar que erros grosseiros na quantificação da resina sejam succionados pela mangueira de vácuo. A dosagem correta de resina deve ser 2 % a 3% maior que a necessária para encher a cavidade. A quantificação correta da resina, para assegurar perdas mínimas e evitar peças secas, é obtida na prática após a moldagem de algumas peças.

Abas de fechamento: Essas abas servem duas funções. Elas aumentam a força de fechamento do molde e também servem de batente. As abas de fechamento devem ficar sempre em plano horizontal.

A força de fechamento, que empurra uma metade do molde contra a outra, é dada pela expressão:

$$\text{Força} = (AP + AA)(Vácuo)$$

$$\text{Força} = (AP + AA)(PA - PO)$$

Onde:

<i>Força</i>	<i>força de fechamento (kg)</i>
<i>AP</i> <i>(cm²)</i>	<i>área projetada (horizontal) da peça, incluindo a faixa de rebarba</i>
<i>AA</i>	<i>área da aba de fechamento, excluindo a parte que fica fora do canal de vedação (cm²)</i>
<i>Vácuo</i>	<i>diferença entre a pressão atmosférica e a pressão de operação (kg/cm²)</i>
<i>PA</i>	<i>pressão atmosférica (igual a 1 kg/cm²)</i>
<i>PO</i>	<i>pressão de operação (kg/cm²)</i>

As abas de fechamento encostam uma na outra quando o molde fecha por completo. O excesso de resina acumula no canal de excesso. A área das abas de fechamento é um dos determinantes da força de fechamento. Aumentando a largura das abas, a força de fechamento também aumenta. Assim, é possível trabalhar com grandes forças de fechamento e vácuo baixo. É aconselhável trabalhar com vácuo baixo para evitar evaporação excessiva do estireno. Esse tópico é tão importante que merece uma análise mais detalhada.

O estireno está sempre evaporando. O cheiro de resina que sentimos nos locais de laminação de compósitos de Fiberglass, é cheiro de estireno evaporado. A taxa de evaporação de qualquer substância volátil aumenta com a temperatura e com redução de pressão. Sob pressão atmosférica o estireno entra em ebulição (ferve) a 145°C. No caso de prensagem com vácuo a pressão na cavidade do molde é menor que a atmosférica e o estireno ferve em temperaturas mais baixas. Mas, o que nos preocupa não é a fervura do estireno e sim a possibilidade dele evaporar em taxas excessivamente altas e formar microbolhas de gás na cavidade do molde. A incidência e dimensão dessas microbolhas dependem da temperatura da resina, da pressão de operação, do tempo de gel e do teor de estireno na resina.

A geração de gases e microbolhas em peças moldadas com vácuo é semelhante ao problema encontrado por mergulhadores de grandes profundidades. Quando submetido a altas pressões, em grandes profundidades, o sangue desses mergulhadores retém uma quantidade elevada de gases. Enquanto a pressão permanece alta, esses gases ficam dissolvidas no sangue e não causam dano. Porém, se a pressão baixar rapidamente esses gases evaporam e formam bolhas que podem causar a morte. É por isso que os mergulhadores vem à tona lentamente, para expelir o excesso de gases sem formar bolhas no sangue.

De maneira análoga, o estireno pode formar microbolhas em resinas submetidas a pressões negativas. A incidência dessas microbolhas aumenta com o nível de vácuo, com o tempo de gel, com a concentração de estireno e com a temperatura da resina. É importante notar que o estireno não precisa ferver para gerar microbolhas. Basta que ele evapore em taxas elevadas durante um tempo suficientemente longo.

Para facilitar o entendimento do problema vamos supor que a temperatura da resina e a concentração do estireno não variem. Vamos admitir que a temperatura da resina seja, por exemplo, 30°C. O teor de estireno nessa resina, vamos supor igual a 40 %. Nessas condições, a formação de bolhas depende apenas do nível de vácuo e do tempo de gel. Quanto maior o nível de vácuo e quanto mais longo o tempo de gel, maior é a probabilidade de surgimento de microbolhas.

O tempo de gel deve ser o menor possível, não apenas para aumentar a produtividade, mas também para minimizar a incidência de microbolhas. A resina, depois de gelatinada, não desenvolve bolhas. É apenas enquanto ela permanece líquida, antes do tempo de gel, que o estireno pode evaporar a taxas suficientes para gerar microbolhas. Nossa sugestão é que o tempo de gel seja ajustado para acontecer logo após o fechamento do molde. Talvez pudessemos adotar

$$\text{tempo de gel} = \text{tempo de fechamento} + 1 \text{ minuto}$$

Se, com tempo de gel curto como assim sugerido, as microbolhas não desaparecerem, elas devem ser combatidas reduzindo o nível de vácuo, reduzindo a temperatura da resina, ou baixando o teor de estireno.

A figura 4 mostra a pressão média na resina durante o processo de moldagem. No início, ao ser puxado o vácuo, a pressão na cavidade cai de $P_A = 1$ atmosfera, para o valor P_O , correspondente à pressão de operação.

Ao ser submetido a vácuo, o molde fecha até encostar na resina previamente despejada em sua cavidade. Nesse momento ele empurra a resina, que enche a cavidade. A pressão na resina localizada na parte central da cavidade aumenta (ΔP) como mostrado na figura 4, até as abas de fechamento encostarem uma na outra. Porém, a pressão na resina da borda de avanço permanece com o valor PO .

Quando as abas encostam, a pressão média atinge seu valor máximo. A partir daí ela decresce enquanto o excesso de resina é transferido para o canal de excesso. Completada essa transferência, a pressão volta ao valor inicial PO . A resina, portanto, cura submetida à pressão PO , menor que a pressão atmosférica. Ao terminar a expulsão do excesso de resina, a força de fechamento é totalmente absorvida como compressão nas abas de fechamento.

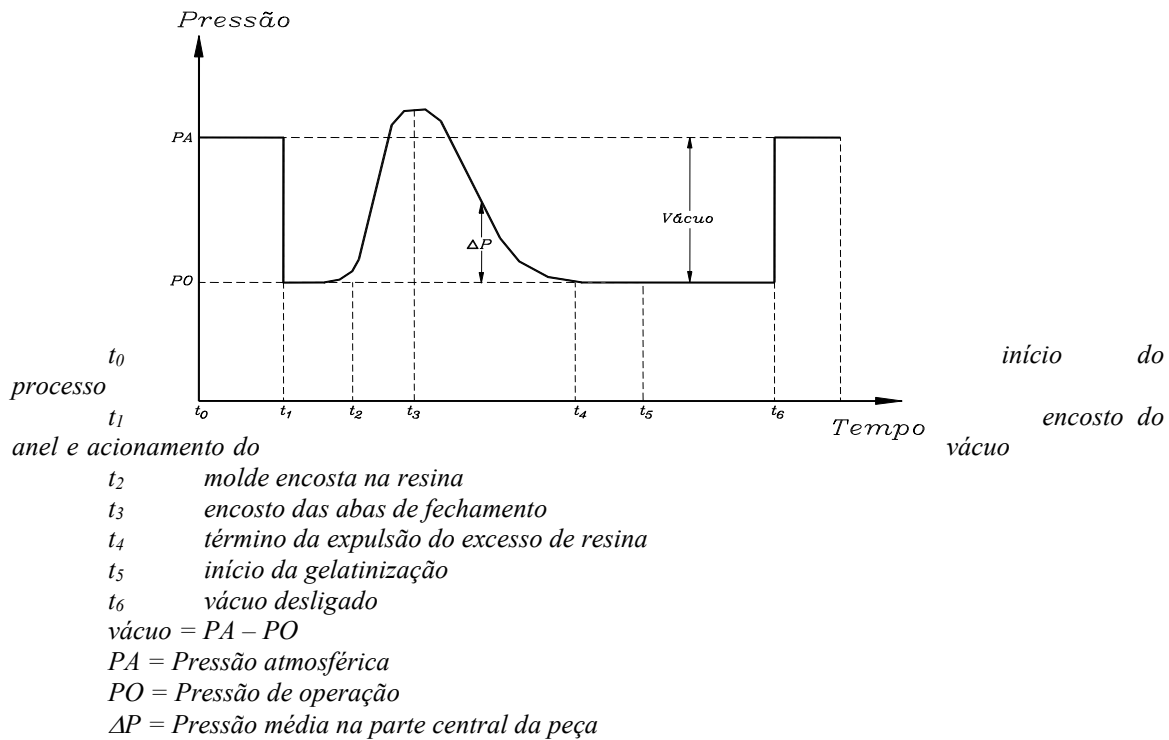


Figura 4
Pressão na cavidade do molde durante a moldagem

É importante entender que a resina cura sob vácuo. Se esse vácuo for muito elevado e o tempo de gel for muito longo, o estireno pode evaporar em excesso e a peça pode ficar cheia de microbolhas. É por isso que a resina deve ser ativada para gelificar logo após o fechamento do molde. Resinas gelificadas não geram microbolhas. Quanto maior o nível de vácuo, menor é a pressão PO na qual a resina cura e maior é o risco de ocorrência de microbolhas. A prensagem com vácuo deve ser feita com altos valores de PO (baixo vácuo). Porém, baixo vácuo significa pequena força de fechamento. Mas a força de fechamento, como sabemos, pode ser aumentada alargando as abas de fechamento.

Vamos agora explicar porque as microbolhas de estireno ocorrem com mais intensidade nas bordas (e não no centro) das peças. Isso acontece porque, ao ser empurrada pelo molde, a resina na parte central da peça fica submetida a pressões elevadas que decrescem até igualar a pressão de operação PO na borda de avanço. Assim, a resina fica submetida a uma pressão baixa (PO) na borda de avanço e a uma pressão mais alta ($PO + \Delta P$) na parte central da peça. É por isso que as microbolhas são mais intensas nas bordas das peças, onde a pressão é menor.

Ponto de Vácuo: O ponto de vácuo pode ser localizado em qualquer lugar entre a aba de guiamento e o anel de vedação. Um bom lugar seria próximo ao anel de vedação e onde a aba tiver altura máxima, para protegê-lo contra invasão de excesso de resina. Não é necessário mais que 1 ponto de vácuo, porque o ar passa com facilidade pelas frestas das abas de guiamento e de fechamento. O vácuo forma instantaneamente na área limitada pelo anel de vedação.

Anel de Vedação: Esse anel deve ser feito com borracha esponjosa de baixa dureza e ter geometria adequada para permitir a ativação do vácuo estando as metades do molde a grande distância uma da outra, como mostra a figura 5. A grande altura do anel de vedação permite a ativação do vácuo sem apertar as bordas do molde. Dessa maneira o molde pode ser fechado pelo vácuo sem necessitar de grampos de fechamento ou outros dispositivos similares. O anel deve ter também grande capacidade de deformação, para não interferir com o encosto das abas de fechamento. Vimos anteriormente que se essas abas não encostarem, a peça fica com espessura maior que a desejada.

A deformação do anel deve ficar contida no nicho mostrado na figura 5. Esse nicho é moldado na aba de fechamento da metade superior do molde, exatamente para essa finalidade.

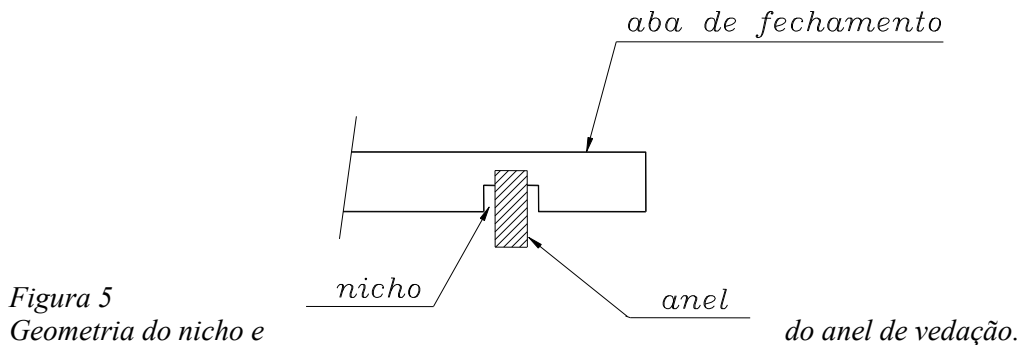


Figura 5
Geometria do nicho e

O anel de vedação pode ser feito de espuma de borracha nitrílica, de baixa dureza e com capacidade de deformar 50% de sua altura. O anel não deve sofrer deformações permanentes. Os anéis de vedação altos e muito deformáveis, como o que acabamos de mostrar, servem para selar a periferia do molde e possibilitar a formação de vácuo na cavidade. O vácuo pode ser acionado quando o anel encostar no flange de fechamento inferior. Por isso eles devem ter grande altura, para que esse contato aconteça o mais rápido possível, mas mesmo assim, o vácuo só pode ser acionado quando as metades do molde distarem cerca de 2 cm uma da outra. Isso pode ser um problema no processo, podendo em alguns casos requerer o uso de sargentos ou de outros dispositivos de fechamento para apertar o molde antes de acionar o vácuo.

Uma solução para isso consiste em colocar o anel de vedação em flanges verticais, como mostra a figura 6. Os anéis colocados em flanges verticais permitem que o vácuo seja acionado mesmo se as metades do molde estiverem a grandes distâncias uma da outra. Fazendo assim, podemos dispensar os dispositivos de fechamento mencionados antes.

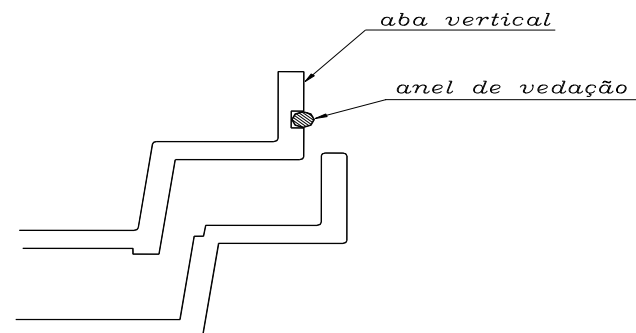


Figura 6

Anel de vedação em abas verticais. As abas podem ser tão grandes quanto se queira, permitindo acionar o vácuo com grandes aberturas do molde

Estrutura: Os moldes para prensagem com vácuo podem ser feitos com resina poliéster reforçadas com fibras de vidro. Como vimos, eles podem ser feitos com pequena espessura, porque não são submetidos a pressões internas como o RTM e a prensagem a frio convencional. Porém, se os moldes forem muito grandes, eles precisam ser nervurados para facilitar o manuseio, da mesma maneira como são nervurados os usados para fazer laminação manual ou com pistola. Com o uso, essas nervuras marcam a superfície do molde e retratam na peça. Essa retratação pode ser retardada aumentando a espessura do molde. A espessura de moldes nervurados, tanto para prensagem com vácuo como para laminação com molde aberto, não deve ser menor que 6.0 mm.

5 – Construção do molde. Antes de iniciar a construção do molde, é preciso decidir qual das duas metades deve ser feita primeiro e qual delas deve ficar por cima durante o processo. Para decidir isso é necessário lembrar que:

- *As superfícies moldadas em contato com a metade inferior do molde têm melhor acabamento, com menos vazios e crateras, que as que ficam em contato com a metade superior. Assim a metade inferior do molde deve corresponder à superfície da peça que exigir melhor acabamento.*
- *A metade fêmea deve ser construída antes da metade macho. É por isso que os modelos devem ser machos, para assegurar que a primeira metade seja fêmea. Se for feito o contrário, i. e, se o macho for feito primeiro, o encolhimento da metade fêmea moldada nele pode dificultar a abertura e o fechamento do molde.*
- *Considerando que a primeira metade (fêmea) é laminada sobre o modelo e que a segunda (macho) é laminada sobre cera milimetrada, é fácil concluir que a metade macho tem pior acabamento que a fêmea. Isso pode ser acertado lixando e polindo a metade macho.*

As considerações anteriores nos levam a concluir que a metade fêmea deve ser construída primeiro, e geralmente fica por baixo durante a moldagem.

Nesta seção apresentamos os detalhes de construção das duas metades. Os moldes são feitos a partir de modelos de gesso, de argila ou de madeira. A superfície do modelo deve reproduzir com precisão todos os detalhes dimensionais e de acabamento desejados para a peça. Quando disponíveis, peças existentes podem ser modificadas e usadas como modelo.

Em geral os modelos são feitos com apenas uma face lisa. Essa face deve reproduzir a superfície da peça que exigir melhor acabamento para que o esmero na construção seja transferido ao molde e dele para a peça. Durante a prensagem essa superfície geralmente fica na metade inferior do molde.

A descrição que segue supõe que a superfície fêmea do molde tenha melhor acabamento que a macho. Assim, o modelo deve ser construído para ter acabamento liso na superfície macho, como mostra a figura 7.

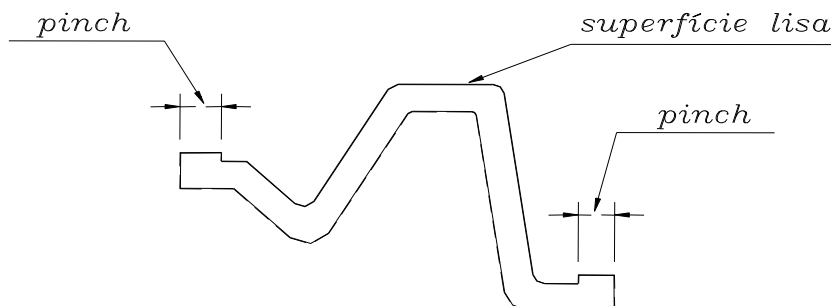


Figura 7

Corte transversal do modelo (argila, gesso ou madeira) com adição da faixa de rebarba (pinch). Este corte mostra a faixa de rebarba em planos horizontais diferentes. A transição entre planos deve ser feita de modo suave, evitando que o pinch faça ângulo superior a 45° com a horizontal. Isso é necessário para evitar que o fechamento do molde cause atrito muito alto com as fibras de vidro.

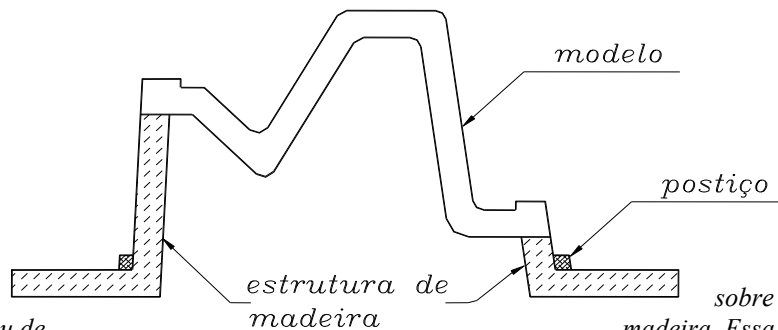


Figura 8

Modelo colocado periférica de gesso ou de madeira. Essa estrutura deve ter base com largura suficiente para acomodar a aba de fechamento e o anel de vedação. A superfície externa deve ser bem acabada. Notar o postigo de madeira acompanhando a base da estrutura. Este postigo da origem ao canal de excesso. Notar também que a base para moldagem do flange de fechamento deve ficar em plano horizontal, qualquer que seja o contorno da peça.

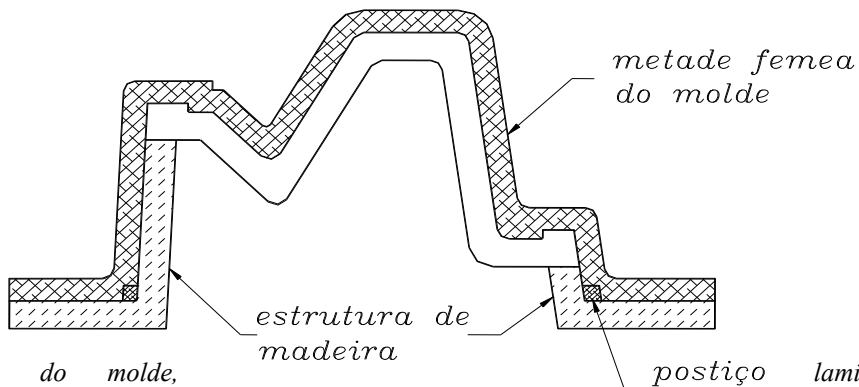


Figura 9

Metade fêmea do molde, sobre o modelo macho

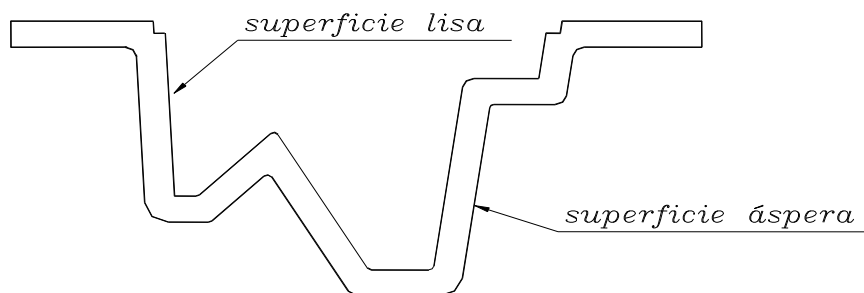


Figura 10
Metade fêmea do molde depois de separada do modelo macho.

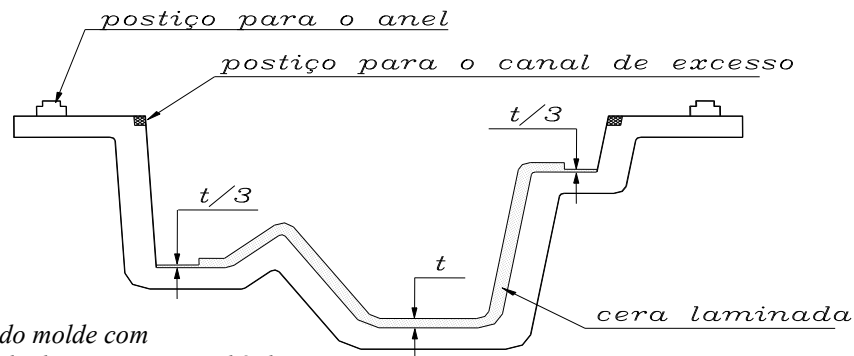


Figura 11
Metade fêmea do molde com cera milimetrada de espessura igual à da peça. Notar que no pinch a espessura da cera é 1/3 da espessura na cavidade. Notar também os postiços de madeira para o canal de excesso e para o nicho do anel de vedação.

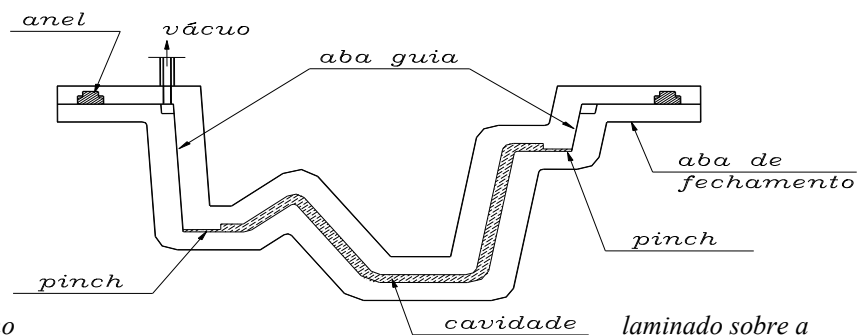


Figura 12
Molde macho laminado sobre a metade fêmea. Como mostrado na figura anterior, a cavidade é formada com cera milimetrada. Notar o nicho para o anel de vedação. A superfície do molde macho é lisa, mas como foi moldada sobre cera milimetrada, não tem acabamento bom como o da metade fêmea.

Vamos descrever o protocolo de construção do molde.

Modelo. figura 7 mostra o modelo com faixa de rebarba (pinch) de 3 a 4 cm de largura, montado sobre as extensões vertical (abas de vedação) e horizontal (aba de fechamento). Essas extensões podem ser agregadas depois de feito o modelo, ou construídas simultaneamente com ele. A superfície do modelo de onde será copiado o molde (em nosso caso a superfície macho) deve ter acabamento esmerado. O modelo deve ficar apoiado em superfície horizontal rígida antes de receber o desmoldante.

Desmoldante Devem ser aplicadas pelo menos 5 demãos de cera, em direções perpendiculares para assegurar melhor cobertura da superfície do modelo. A cera deve ser polida imediatamente após a aplicação de cada demão, observando um intervalo de 2 horas entre demãos. Essas cinco demãos de cera são suficientes para assegurar a separação entre o molde e o modelo. Porém, para evitar dificuldade de desmoldagem e eventuais danos ao modelo, é aconselhável aplicar uma demão de álcool polivinílico sobre o modelo, antes da cera. Se isso for feito, dois cuidados devem ser tomados. Primeiro, o álcool polivinílico (cujo

solvente é água) deve estar bem seco antes da aplicação da cera. Segundo, o polimento das camadas de cera deve ser feito sem exercer pressão excessiva, para não romper o filme de álcool polivinílico.

Gelcoat. O gelcoat deve ter boa resistência ao estireno, alta temperatura de termodistorção e boa resiliência para não trincar quando submetido a impactos ou a manuseio rude. Os gelcoats para moldes podem ser feitos com resina poliéster isoftálica de alto peso molecular ou com resina vinil éster novolac.

O gelcoat deve ser aplicado com pistola, em duas camadas de cores contrastantes. As cores contrastantes servem para avaliar o grau de desgaste do molde e facilitar a programação de manutenções e reparos. A primeira camada (0.40 mm) deve conter baixo teor de pigmento, para ter alto brilho. A segunda camada (0.2 mm) deve ser rica em pigmento de cor acentuadamente contrastante com o da primeira. A segunda camada deve ser aplicada após a cura da primeira, para minimizar a ocorrência de “casca de laranja” na superfície do molde.

Arredondamento dos cantos. Os cantos vivos devem ser enchidos com massa de resina e fibras de vidro moídas. Essa massa deve ter alto teor de fibras moídas, o máximo que a resina aceitar sem ficar com a viscosidade alta a ponto de dificultar a aplicação. A aplicação pode ser feita com a ponta do dedo indicador, forçando a acomodação da massa nos cantos. Os cantos assim arredondados facilitam a laminação que vem em seguida.

Laminação. A casca do molde deve ser feita usando a mesma resina do gelcoat, e de acordo com a sequência seguinte:

- *Primeiro é aplicada uma lâmina de manta de baixa gramagem, com 225 g/m². Essa lâmina deve ter alto teor de vidro para minimizar ondulações e desenho das fibras na superfície do molde. O excesso de resina deve ser raspado com raspadores de borracha, semelhantes aos usados para limpar parabrisas de automóveis. Como alternativa à manta M225, essa primeira lâmina pode ser feita com tecidos de fibras de vidro de malha fechada. Esses tecidos permitem obter altos teores de vidro e por isso minimizam o aparecimento de ondulações na superfície do molde. É importante que o tecido seja bem fechado para o desenho dele não ser transferido para o molde.*
- *As falhas de laminação devem ser eliminadas quando essa primeira lâmina curar. As bolhas e vazios devem abertos e enchidos com massa. As protuberâncias devem ser niveladas por lixamento. A lâmina seguinte deve ser aplicada após essas correções.*
- *A segunda lâmina deve ser aplicada como a primeira, com manta M225 e raspando o excesso de resina. Também aqui as falhas de laminação devem ser corrigidas e as protuberâncias eliminadas por lixamento.*
- *O mesmo procedimento deve ser seguido para as lâminas seguintes até ser atingida a espessura desejada para o molde (geralmente 6 mm). Apenas as duas primeiras mantas (próximas ao gelcoat) devem ter 225 g/m². As demais, a partir da terceira, podem ser construídas com manta M450.*

Estruturação do molde. A nervuração é feita depois da casca curar, 24 horas depois de laminar a última lâmina de manta. As nervuras aumentam a rigidez do molde. Elas podem ser de aço ou de madeira. Para igual rigidez, as nervuras de aço têm a vantagem de ser menores que as de madeira, mas são difíceis de aplicar porque precisam ser soldadas em pequenos

segmentos para acompanhar a superfície do molde. Os moldes para RTM, que trabalham com altas pressões internas, devem ter grande rigidez para não defletir em uso. Esses moldes são geralmente estruturados com perfis de aço soldados. Os usados para prensagem com vácuo não precisam ser muito rígidos e, se forem pequenos, nem precisam ser estruturados.

É importante entender que essa estrutura tem por função reduzir as deflexões do molde. Assim, para os moldes submetidos a pressão interna, como é o caso dos usados para RTM, a estrutura deve oferecer apenas resistência passiva a deflexões. Explicando melhor, quando a pressão dentro da cavidade tenta defletir o molde, ele é forçado contra as nervuras, que se opõem a essa deflexão. Dessa maneira, as nervuras devem necessariamente encostar na superfície externa do molde, mas não precisam ser coladas a ela. No caso da prensagem com vácuo as coisas são um pouco diferentes. No início do processo, quando a resina é empurrada pelo molde, existe uma pequena pressão interna que deve ser resistida pela estrutura para evitar deflexão para fora. Isso é idêntico ao que se passa com os moldes para RTM. Porém, quando o excesso de resina é expulso para o canal de excesso, a pressão na cavidade fica menor que a atmosférica e o molde pode sofrer deflexões para dentro. Para impedir isso, as nervuras dos moldes para prensagem com vácuo devem oferecer resistência ativa e por isso são coladas ao molde.

As nervuras podem ser feitas de tábuas de madeira compensada, com 1,5 cm de espessura, cortadas para acompanhar a superfície do molde, formando nela uma grade semelhante aos engradados usados para transporte de garrafas. A altura dessa grade, ou engradado, não precisa exceder 10 cm e as tábuas devem distar aproximadamente 20 cm umas das outras.

A fixação da grade é feita sobre massa com 4 partes (em peso) de areia e 1 parte de resina. Essa massa é catalisada, acelerada e passada (com espátula) sobre as arestas da madeira que serão coladas ao molde. Deve ser usada grande quantidade de massa para assegurar contato pleno da grade com o molde. O excesso de massa é expelido quando a grade é comprimida, e deve ser eliminado antes da resina curar. A fixação é feita laminando uma camada de manta fina - 225 g/m² - sobre a grade e o molde.

Nota: Ao estruturar moldes de Fibreglas devemos atentar para os seguintes pontos:

- *A grade de madeira não deve ser fixada antes da casca do molde estar plenamente curada. Isso é necessário para que o desenho da estrutura não marque o molde.*
- *A grade deve ser fixada com o molde no modelo, para evitar distorções e empenamentos.*
- *O laminado do molde deve ter pelo menos 6,0 mm de espessura, para minimizar a marcação do gelcoat pelo desenho da grade. Quanto maior a espessura do molde, menor será essa marcação.*

A laminação do molde deve se feita com esmero e paciência, esperando pela cura das lâminas anteriores antes de laminar as seguintes. Essa aplicação lenta minimiza distorções, empenamentos e ondulações. Tomando por exemplo um molde típico, construído com 2 camadas de gelcoat e 10 lâminas de manta, e supondo que seja laminada uma lâmina por dia, são necessários 12 dias (2 semanas) para fazer uma metade do molde. Isso sem contar o tempo para fixar a grade de enrijecimento.

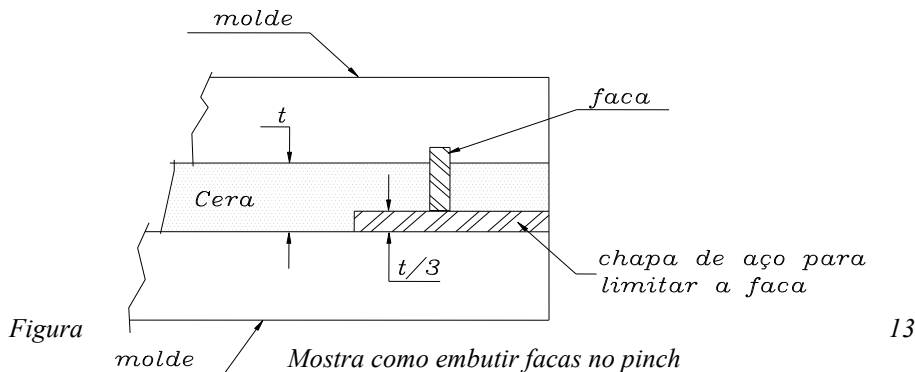
Terminamos assim a primeira metade do molde. A segunda metade é construída sobre ela.

6 – Segunda metade do molde. A figura 11 mostra a primeira metade do molde, que será de usada para fazer a segunda. Antes de iniciar a laminação, é preciso construir a cavidade, que deve ter exatamente a mesma geometria da peça. Isso é feito colocando sobre a primeira metade tantas camadas de cera milimetrada quantas forem necessárias para reproduzir a espessura da peça. Se a peça tiver, por exemplo, 3 mm de espessura e as lâminas de cera tiverem 1 mm cada, são necessárias 3 camadas de cera para encher a cavidade. A cera milimetrada é muito maleável e conforma com facilidade ao contorno desejado. Destaques

especiais na peça, como espessura ligeiramente maior em uma região submetida a maiores esforços, bem como outros detalhes, podem ser obtidos colocando camadas extras dessa cera nos locais desejados.

As lâminas de cera milimetrada são aplicadas com a mão. Repetimos que elas devem reproduzir com fidelidade todos os detalhes da peça. Essa cera será removida quando a segunda metade do molde estiver pronta. Depois de eliminada, a cera deixa em seu lugar uma cavidade que reproduz exatamente a peça desejada. A cera deve ser colocada também na área de pinch, onde sua espessura é igual a $1/3$ da espessura da peça. A figura 11 mostra a cera na cavidade e nos pinches.

Nota: O pinch pode ser feito com facas embutidas no molde, ao longo da linha de corte. Nesse caso as facas são fixadas na cera milimetrada, penetrando nela até uma profundidade igual a $2/3$ da espessura da peça. A penetração das facas na cera pode ser controlada com chapa de aço de espessura igual a $1/3$ da desejada para a peça. As facas engastadas na cera mantem a posição vertical antes de ser fixadas à metade superior do molde pelo gelcoat. A figura 13 mostra o que acabamos de dizer.



Os postigos (geralmente de madeira) do canal de excesso e do recesso do anel de vedação são colocados em seguida. O postigo para o anel deixa na metade superior do molde o vazio onde o anel será alojado. As figuras 8 e 9 mostram os postigos em posição.

Os postigos de madeira, assim como as partes do molde não cobertas por cera milimetrada (abas de vedação e de fechamento) devem ser escrupulosamente isolados para não aderir ao gelcoat da segunda metade do molde. Isso pode ser feito aplicando cera desmoldante ou álcool polivinílico antes do gelcoat. A aplicação do gelcoat, construção do laminado e estruturação da segunda metade é feita exatamente como já explicamos para a primeira.

Para finalizar, os moldes devem ter alças para facilitar o manuseio. A metade superior deve ter dispositivo basculante para facilitar a aplicação do gelcoat da peça, ou a colocação do anel de vedação, ou o enceramento. A metade inferior deve ser montada sobre rodas para ser movimentada.

7 – Amaciamento de moldes. As desmoldagens em moldes novos são mais difíceis que em moldes usados. Parece que as peças tendem a colar em micro-irregularidades presentes nos moldes novos, que não foram eliminadas pelo polimento. Eventualmente essas irregularidades são gastas ou cobertas por cera, e desaparecem. As primeiras desmoldagens, para amaciar o molde, devem ser feitas com generosa aplicação de cera e de álcool polivinílico. Aconselhamos o procedimento seguinte para fazer o amaciamento.

- *Aplicar 5 camadas de cera, todas polidas imediatamente após a aplicação. Espere pela evaporação dos solventes da camada anterior antes de aplicar a seguinte.*

- *Aplicar 1 demão de álcool polivinílico*
- *Moldar 1 peça.*
- *Repetir os passos anteriores para mais 5 peças. A partir o álcool polivinílico pode ser dispensado.*
- *Moldar 10 peças aplicando 1 demão de cera para cada uma. A partir dessas 10 peças, as micro-irregularidades estarão niveladas e o molde está amaciado.*
- *Dai para a frente, aplicar 1 camada de cera após para cada lote de 5 ou 10 peças.*

Os moldes devem ser lixados e polidos para eliminar acúmulos de cera e restaurar o brilho superficial. A superfície restaurada assume a condição de nova e precisam ser amaciadas. Dai ser necessário repetir o protocolo de amaciamento todas as vezes que o molde for lixado e polido.

Nota: Atualmente os desmoldantes poliméricos, também chamados de semi-permanentes, têm substituído os tradicionais feitos de cera e de álcool polivinílico.

8 – Reforma de moldes. A vida média dos moldes para prensagem com vácuo não é conhecida com precisão, porque ainda não temos (junho de 1995) experiência acumulada. Porém, podemos ter uma idéia dessa vida considerando que ela não deva ser inferior à de moldes usados para RTM ou prensagem a frio. Detalhes sobre envelhecimento de moldes podem ser encontrados no capítulo 6. O que segue é um pequeno resumo das informações contidas nesse capítulo.

Existem três causas para o envelhecimento de moldes de compósitos.

- *Lixamento periódico para eliminar acúmulos de cera desmoldante, que desgastam o gelcoat.*
- *Manuseio rude ou impacto, que trincam o gelcoat.*
- *Desenho das nervuras na superfície do molde. Esse problema pode ser aliviado aumentando a espessura do molde.*

Os moldes envelhecidos podem ser restaurados substituindo o gelcoat deteriorado por outro novo. A substituição deve ser feita em duas etapas, primeiro para uma metade do molde e depois para a outra. Vamos aos detalhes.

- *Remover o gelcoat velho de uma das metades do molde. A remoção nos cantos pode exigir cuidados especiais para não danificar a casca do molde.*
- *Eliminar os resíduos de lixamento e lavar a superfície com acetona.*

- *Se a metade reformada for a inferior, despejar gelcoat nela. Esta metade do molde, como dito antes, teve seu gelcoat removido como indicado no primeiro passo.*
- *Colocar uma peça não rebarbada sobre o gelcoat recém despejado. Essa peça não deve ser rebarbada, porque a rebarba é necessária para gerar o “pinch”. Ela deve ser escurpulosamente encerada para o gelcoat não colar nela.*
- *Se a metade reformada for a superior, os dois últimos passos devem ser invertidos, isto é, primeiro a peça é colocada na metade inferior do molde e depois o gelcoat é despejado sobre ela.*
- *Fechar o molde e puxar o vácuo. O gelcoat recém despejado vai fluir, como é natural, e ocupar o lugar do velho, que foi eliminado.*
- *Abrir o molde e repetir o procedimento para a outra metade.*

Esse procedimento permite substituir o gelcoat das duas metades do molde.

9 – Fechamento e manuseio de moldes. Os moldes para prensagem com vácuo não têm batentes nem pinos para guiamento. As funções desses dispositivos são executadas respectivamente pelas abas de fechamento e de guiamento. O fechamento é feito simplesmente colocando uma metade sobre a outra, de modo a alinhar as abas de guiamento, e em seguida apertando essas metades até que o anel de vedação (geralmente colocado na metade superior) encoste na aba de fechamento da metade inferior. Nesse momento o vácuo pode ser acionado e o molde fecha empurrado pela pressão da atmosfera.

Se houver dificuldade para aproximar as duas metades, até o acionamento do vácuo, então pode ser necessário o uso de dispositivo auxiliar de fechamento, o que pode ser feito com grampos excêntricos dispostos ao longo dos flanges de fechamento. Ou então pode ser construído um flange vertical de grande altura, com anel de vedação embutido em uma das abas (figura 6) para permitir que o vácuo seja acionado com grande abertura.

A pressão atmosférica exerce a força de fechamento que empurra as metades do molde até encostar os flanges de fechamento. Não existe dificuldade para manusear esses moldes, visto que eles são leves. A metade inferior dos moldes de grandes dimensões geralmente é colocada em eixo basculante (para facilitar o acesso) e sobre rodas (para facilitar a movimentação). A metade superior também deve ter dispositivo que permita colocá-la virada para cima, para ela ser encerada, limpada ou para aplicar o gelcoat. Esses mesmos dispositivos devem permitir que o molde possa ser levantado, abaixado ou movimentado.

10 – Matérias-primas. Vamos tratar agora das matérias-primas usadas para prensagem com vácuo. Iniciamos com a resina.

Resina: Em princípio qualquer poliéster insaturado pode ser usado, porém melhores resultados são obtidos com resinas de alta viscosidade e alta reatividade. Parece estranho que as resinas de alta viscosidade sejam melhores que as de baixa. É sabido que as resinas de alta viscosidade fluem com dificuldade e demoram para encher a cavidade. Isso realmente é verdade, porém elas aprisionam menos ar que as de menor viscosidade. É possível que isso aconteça porque as resinas de baixa viscosidade fluem com muita rapidez no início do fechamento do molde e aprisionem bolsões de ar na superfície em contato com a metade

superior do molde. Portanto, para minimizar a incidência de crateras provocadas por ar preso na parte superior da peça, é melhor contrariar o bom-senso e usar resina de alta viscosidade.

É claro que a viscosidade do sistema cargas + resina também não pode ser muito alta. Se a viscosidade do sistema resina + cargas ficar muito alta, por exemplo devido a queda de temperatura no inverno, o transformador pode aquecer a resina, aquecer o molde ou usar aditivos redutores de viscosidade. Os redutores de viscosidade são adicionados em pequenas quantidades, 0.5 % a 1 % na resina, sendo eficazes apenas para baixar a viscosidade de sistemas com carga. Esses aditivos não tem efeito se o incremento de viscosidade for provocado por baixas temperaturas.

Sistemas de Cura: O processo de prensagem com vácuo trabalha bem com os sistema de cura MEKP + COBALTO, ou BPO + DMA, ou AAP + COBALTO.

Para maximizar a produtividade, o tempo de gel deve ser apenas 1 a 3 minutos superior ao tempo de enchimento do molde. Esse tempo é mostrado como t_4 na figura 4. Assim, os tempos de gel mínimo e máximo devem ser:

$$(tempo\ de\ gel)_{min} = t_4 + 1\ minuto$$

$$(tempo\ de\ gel)_{max} = t_4 + 3\ minutos$$

O tempo de gel deve ser estabelecido considerando apenas a produtividade do processo, sem levar em conta o sistema de cura. Portanto, qualquer que seja o sistema de cura, o tempo de gel deve ser estabelecido pela regra acima. Levando em conta que para mesmo tempo de gel, o sistema AAP + COBALTO é mais rápido que o sistema MEKP + COBALTO, seu uso resulta em maior produtividade.

O tempo de gel é afetado pelos teores de catalisador (BPO, AAP ou MEKP) e de acelerador (DMA ou COBALTO), pelo teor de inibidor na resina, pela temperatura e pelos tipos e teores de aditivos. Isso significa que pode ser necessário moldar algumas peças para acertar o tempo de gel. Dai resulta a vantagem de usar uma máquina dosadora com braço escravo e misturador estático, para dosar e misturar o MEKP ou o DMA à resina. O cobalto ou o BPO, como sabido, devem ser pré-misturados na resina. Outra vantagem das máquinas dosadoras com braço escravo é a possibilidade que elas eferecem de misturar o MEKP (ou o DMA) em misturador estático, sem ocluir ar na resina. Vamos explicar melhor esse assunto de ar preso na resina.

No processo de mistura da resina com MEKP ou DMA, os misturadores convencionais aprisionam ar que pode gerar microbolhas na peça. Uma maneira de evitar esse problema é adicionar o MEKP (ou DMA) com máquina dosadora de braço escravo e misturador estático. Essas máquinas controlam com precisão os teores desejados e também fazem a mistura deles na resina. Assim, é possível eliminar o ar que de outra maneira ficaria ocluido na resina.

O tempo de gel deve ser ajustado para cada peça a ser moldada. Ele não pode ser muito curto (para evitar que a resina comece a gelificar antes de encher a cavidade) nem muito longo (para não perder produtividade e também para prevenir contra microbolhas provocadas por evaporação de estireno). O tempo de gel deve ser ajustado variando as quantidades de catalisador e acelerador dentro dos limites abaixo:

	<i>Teor mínimo</i>	<i>Teor máximo</i>
<i>DMA - 100</i>	<i>0,05%</i>	<i>0,50%</i>
<i>BPO - 50</i>	<i>1,00%</i>	<i>4,0%</i>

<i>Cobalto - 6</i>	<i>0,10%</i>	<i>0,60%</i>
<i>MEKP - 33</i>	<i>1,00%</i>	<i>3,00%</i>

Cargas . As cargas são usadas principalmente para reduzir custo. Além do aspecto econômico, as cargas modificam também outras propriedades dos laminados. As cargas mais usadas para fazer compósitos são a calcita e a alumina hidratada. A alumina hidratada é usada para retardar a propagação de chamas. A calcita é usada principalmente para reduzir custos.

As grandes vantagens da calcita (carbonato de cálcio moído) em relação a outras cargas são o baixo preço e sua pequena interferência na viscosidade da resina. O fato da calcita ter pequena influência na viscosidade do sistema carga + resina permite seu uso em altos teores que, juntamente com o baixo preço, fazem dela a melhor carga para redução de custos. Infelizmente a calcita tem algumas propriedades indesejáveis, como resistência química insatisfatória e ligeira solubilidade em água, que impedem seu uso em ambientes corrosivos ou em contato prolongado com água. Nesse último caso, contato com água, os sais solúveis presentes na calcita podem exacerbar o problema com bolhas osmóticas. A calcita só pode ser usada em ambientes secos ou em contato intermitente com água.

As cargas reduzem a resistência dos laminados. Isso se deve em parte à redução do teor de fibras de vidro, para acomodar o uso da carga, mas a principal razão para esse enfraquecimento é que os laminados com cargas têm baixo alongamento na ruptura.. Porém, o que realmente interessa nas aplicações dos compósitos não é a resistência do laminado, mas sim a sua rigidez. Felizmente a rigidez aumenta quando as cargas são usadas. Assim, do ponto de vista mecânico, o uso de cargas pode ser vantajoso.

A calcita é simplesmente adicionada à resina e em seguida misturada com batedores comuns, tipo hélice. O teor máximo de calcita é determinado pela viscosidade resultante. Esse teor máximo é facilmente obtido na prática, por tentativa e erro, em função do tipo e viscosidade inicial da resina, do tamanho e formato das partículas de calcita, da temperatura ambiente e outras variáveis. Apesar da calcita ser facilmente misturada com batedores comuns, melhores resultados são obtidos com misturadores de alto cisalhamento. O teor de calcita pode ser aumentado usando aditivos redutores de viscosidade. Esses aditivos permitem usar até 50% de calcita por peso em relação à resina.

Fibras de Vidro. A prensagem com vácuo pode ser feita com vários tipos de fibras de vidro. Seguem nossos comentários sobre cada um:

- *Mantas de fibras contínuas.* Essas mantas tem boa conformação no molde e resistem muito bem ao arraste provocado pelo fluxo da resina. Boa conformação é importante em peças de geometria complexa. Essas mantas são esticáveis e podem ser acomodadas com facilidade na cavidade do molde. A resistência ao arraste não é importante na prensagem com vácuo, porque as forças de fechamento dos moldes são de pequena magnitude e a velocidade do fluxo de resina não é grande a ponto de exigir das fibras de vidro essa propriedade. Outro destaque dessas mantas é que elas são fôfas e facilitam o fluxo de resina através delas. A grande desvantagem das mantas de filamento contínuo é seu custo muito alto em relação ao roving ou ao preform.
- *Mantas de fibras picadas.* Existem dois tipos de mantas de fibras picadas, um com ligante de baixa solubilidade em estireno e outro com ligante de alta solubilidade. Aquelas com alta solubilidade em estireno são usadas para fazer laminação manual. As outras são usadas para pultrusão, RTM ou prensagem. Essas mantas têm vantagens e desvantagens.

As mantas de baixa solubilidade são fôfas e favorecem o fluxo de resina, além de terem alta resistência ao arraste. Infelizmente elas não esticam, como as de fibras contínuas, e por isso formam dobras para acomodar na cavidade do molde. Essas dobras se manifestam como

rugos ou ondas na peça. Apesar de mais baratas que as de filamento contínuo, essas mantas são mais caras que as de alta solubilidade.

As mantas de alta solubilidade, usadas para laminação manual, também não esticam e podem formar rugas na peça. Além disso, elas são arrastáveis pelo fluxo de resina, e podem formar rugas. Todavia, esse detalhe não é importante na prensagem com vácuo, porque a resina flui com baixa velocidade e as fibras não são arrastadas. As mantas de alta solubilidade são muito compactas e isso dificulta o fluxo da resina. Essas mantas são de custo mais baixo que as de baixa solubilidade mas são mais caras que o preform ou o roving picado.

Preform. Os preforms são ótimos para prensagem com vácuo. Eles se ajustam com perfeição ao molde, não tem perda de alfaíataria (como as mantas), são fôfos e não são arrastados pelo fluxo de resina. Peças que usam preform não enrugam.

Roving. Os moldes com superfície horizontal, ou com pequenas inclinações em relação à horizontal, podem usar roving picado como reforço. O roving é cortado e espalhado na cavidade antes de despejar a resina e aplicar o vácuo. Se as paredes do molde forem muito inclinadas as fibras picadas podem cair (elas não tem ligante) e por isso não podem ser usadas. As fibras picadas de roving têm custo muito baixo, não têm problemas de conformação, são fôfas, facilitam o fluxo da resina e só têm mesmo duas desvantagens. A primeira já conhecemos, elas caem e não podem trabalhar em paredes inclinadas. A outra é a possibilidade de arraste pela resina, que no caso da prensagem com vácuo, é irrelevante devido à pequena velocidade de fechamento do molde.

Véus de Superfície Esses véus são usados para moldar peças com superfícies ricas em resina, com bom acabamento e boa resistência ao desgaste. Em alguns casos o véu de superfície pode substituir o gelcoat.

As fotos que seguem ilustram o uso de rovings na fabricação por prensagem com vácuo.





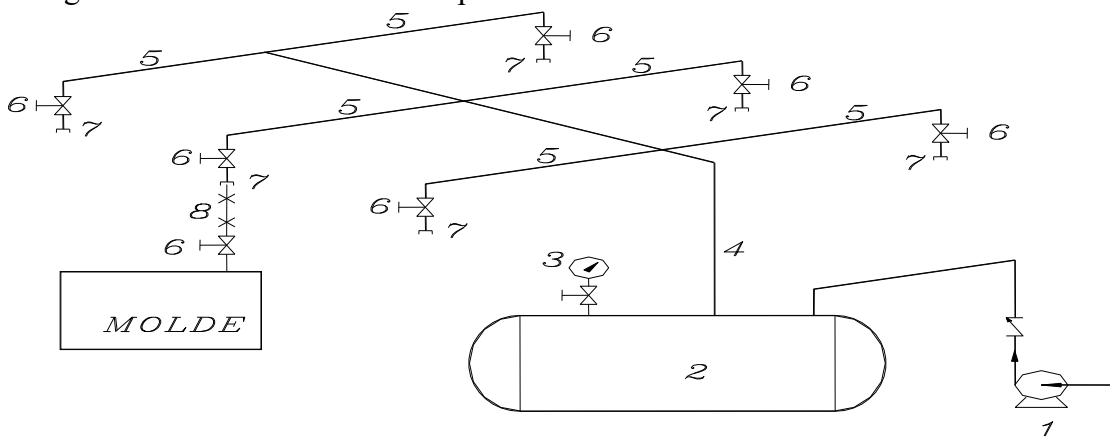
As peças prensadas com vácuo têm as duas superfícies lisas, mas apresentam acentuado desenho de fibras. Esse desenho de fibras pode ser escondido usando gelcoat ou então pintando a peça. O gelcoat, assim como a pintura, melhoram o acabamento mas reduzem a produtividade. Para reduzir o tempo de gel do gelcoat, a metade do molde gelcoateado pode trabalhar aquecida.

A pintura de compósitos de fibras de vidro requer intenso trabalho de preparação de superfície. Em geral é necessário massear, lixar e selar a superfície antes de aplicar o primer.

11 – Equipamentos. Para moldar peças grandes é necessário construir dispositivos que facilitem a abertura, fechamento e preparação dos moldes. Esses dispositivos podem, por exemplo, servir para suspender, descer e girar a metade superior do molde. Quanto à metade inferior, basta que tenha rodas para movimentação. Existem muitas maneiras práticas e baratas para construir e montar esses dispositivos.

As bombas de vácuo podem ser escolhidas entre vários tipos e modelos existentes no mercado. As linhas de vácuo podem ser construídas com tubos de PVC e devem ter válvula de esfera, duas válvulas de agulha e um vacuômetro para cada saída (tomada de vácuo). A válvula de esfera bloqueia a sucção. A primeira válvula de agulha regula a vazão de ar e controla a velocidade do fechamento do molde. A segunda válvula de agulha permite uma pequena entrada de ar para regular a pressão de fechamento e só deve ser acionada quando o molde estiver totalmente fechado.

Abaixo mostramos como ligar o sistema aos moldes. Uma mangueira com válvula de esfera na extremidade é conectada entre as duas válvulas de agulha. Essa mangueira é ligada ao molde. Uma vez feitas as regulagens, o processo tem início quando o operador aciona a válvula de esfera na ponta da mangueira. O vacuômetro indica a pressão no molde.



- 1 – Bomba de vácuo
- 2 – Tanque (pulmão)
- 3 – vacuômetro
- 4 – Linha de vácuo
- 5 – Ramais
- 6 – Válvula
- 7 – Engate rápido
- 8 – Válvula
- 9 - Mangueira

Apêndice

Um anel ou dois anéis?

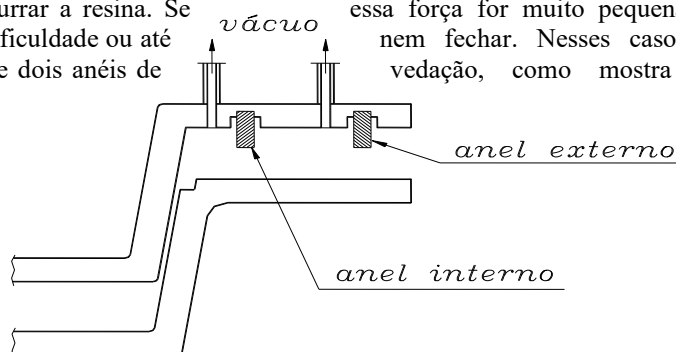
Sabemos que a força de fechamento do molde é proporcional ao vácuo aplicado e à soma das projeções horizontais das áreas da cavidade e da aba de fechamento.

$$\text{Força} = (\text{AP} + \text{AA}) (\text{vácuo})$$

Trabalhar com alto nível de vácuo na cavidade pode incrementar ou reduzir o aprisionamento de ar no laminado. Se o vácuo for muito alto, a resina flui em atmosfera rarefeita, e isso dificulta a oclusão de ar. Por outro lado, essa mesma condição de alto vácuo fecha o molde com muita rapidez e a resina pode ocluir ar. É difícil determinar *a priori* o vácuo ótimo para a moldagem de cada peça em particular. A situação ideal é aquela em que a cavidade é submetida a alto vácuo e o molde fecha com baixa velocidade. Isso pode ser conseguido colocando o anel de vedação próximo à linha de corte da peça, por exemplo ao lado do canal de excesso. Assim fazendo, a aba de fechamento AA não contribui para a força de fechamento, que passa a ser

$$\text{Força} = \text{AP} \times \text{vácuo}$$

Fazendo assim, a força de fechamento fica bem menor, mesmo com alto nível de vácuo. O problema é que essa força de fechamento pode não ser suficiente para vencer a resistência oferecida pelo anel de vedação (que deve ser totalmente comprimido), e pelo atrito do molde ao roçar nas fibras. O atrito com as fibras pode ser grande em peças com paredes verticais e com altos teores de vidro. Além de vencer todas essas resistências, a força de fechamento deve também empurrar a resina. Se essa força for muito pequena, o molde pode fechar com dificuldade ou até não fechar. Nesses casos podemos considerar o uso de dois anéis de vedação, como mostra a figura abaixo.



O uso de dois anéis torna possível aplicar um alto nível de vácuo na cavidade, para fechar parcialmente o molde em atmosfera rarefeita, e em seguida completar o fechamento puxando vácuo na aba de fechamento, entre os anéis. O uso de dois anéis permite controlar o vácuo da cavidade e a força de fechamento.

Originalmente escrito em 1995 com informações fornecidas por José Batista, da Fibermaq, inventor desse processo.

Revisado em Rio Claro, em Novembro de 2000.

Capítulo 14

Reparo de peças com gelcoats

1 – Introdução. Este capítulo trata das técnicas usadas para fazer reparos em laminados danificados em uso ou que apresentem defeitos de laminação. Em essência os reparos consistem na eliminação e substituição do material danificado ou defeituoso por outro que satisfaça as exigências estéticas e estruturais da aplicação.

Os reparos podem ser estruturais ou cosméticos.

Os danos e defeitos estruturais afetam a integridade das peças e reduzem sua capacidade de suportar esforços. Eles são caracterizados pela ruptura total ou parcial do laminado estrutural. Os reparos estruturais são feitos cortando e eliminando a parte danificada, e laminando outra em seu lugar.

Os danos e defeitos cosméticos afetam apenas a aparência das peças, sem reduzir sua capacidade estrutural. Eles são reparados simplesmente substituindo o gelcoat no local onde ele foi danificado.

Ao fazer qualquer reparo, lembre-se que:

- *A superfície de colagem deve estar bem limpa e seca. Toda e qualquer contaminação, como resíduo de desmoldante, deve ser eliminada para assegurar boa aderência.*
- *Os reparos estruturais devem ter capacidade de carga igual ou maior que a do laminado original.*
- *Se a umidade relativa do ar for muito alta, e o substrato permanecer durante muito tempo a baixa temperatura, o risco de água condensar na superfície de colagem pode ser muito grande. A água condensada forma uma película que impede a aderência do reparo ao substrato ou entre as camadas do reparo. Para evitar isso, a laminação deve ser iniciada imediatamente após a preparação da superfície e seguir sem interrupções ou, se isso não for possível, a área de colagem deve ser secada com ar quente ou lavada com acetona. A acetona evapora com rapidez e leva com ela a água condensada na superfície.*
- *Deve ser evitada a incidência direta dos raios solares, porque eles podem acelerar a cura da resina e surpreender o laminador.*

2 – Os materiais. Os reparos cosméticos são feitos com gelcoat igual ao original.

Os reparos estruturais são feitos manualmente com mantas e tecidos. As mantas M225 ou M450 são fáceis de acomodar em contornos complexos. Os tecidos difíceis de

conformar em superfícies não desenvolvíveis. Para melhor acabamento, são usados tecidos leves de malha fechada, T300. Os tecidos pesados, T800, são usados em reparos mais grosseiros e que não requeiram bom acabamento. Geralmente os tecidos são usados em combinação com mantas.

Os reparos são feitos com resina poliéster. Resinas epóxi são usadas apenas se a área de colagem for muito pequena, ou para colar ferragens. O gelcoat serve para dar acabamento superficial liso e brilhante como o da peça original. Deve ser usado gelcoat do mesmo fabricante original para minimizar diferenças de cores.

Os agentes tixotrópicos, aerosil e cabosil, são misturados na resina para fazer massas de alta viscosidade, usada para encher cavidades ou para fazer a base para as lâminas estruturais.

O álcool polivinílico (PVAL) é usado como desmoldante e também para formar barreira protetora contra inibição da cura da resina exposta ao ar. Seu uso é essencial em reparos de configuração complexa. Se a superfície sendo reparada for plana, O PVAL pode ser substituído por filmes de celofane ou de poliéster. Esses filmes servem de desmoldante e também podem cobrir o gelcoat para impedir inibição da cura. Mais detalhes adiante.

A limpeza das superfícies é feita com solventes como acetona, xilol ou cloreto de metileno. Esses solventes são inflamáveis ou tóxicos e devem ser usados conforme as instruções dos fabricantes.

3 – As ferramentas. As ferramentas incluem lixadeiras orbitais ou rotativas, furadeiras, brocas, discos de corte, limas, serras de arco e tico-tico e tesouras. Devem ser usadas ferramentas pneumáticas, porque o pó dos laminados é muito abrasivo e diminui a vida das ferramentas elétricas.

As lixadeiras rotativas são usadas para fazer operações grosseiras. As lixadeiras orbitais são usadas para fazer acabamento. As lixas grossas servem para desbastar a superfície, enquanto as finas, com grana 600, servem para dar acabamento. Os cortes podem ser feitos com serras tico-tico, serras circulares ou serras de arco. As limas são usadas para acertar as arestas do corte. O operador deve usar máscara contra pó e óculos de segurança. A resina é aplicada com rolos ou pincéis. As fibras são assentadas com roletes ou pincéis.

4 – Inspeção do dano ou defeito. As avarias cosméticas são restritas à superfície e não afetam a capacidade estrutural do laminado. Elas incluem arranhões, trincas, bolhas de água, e outros defeitos no gelcoat, que não afetam a integridade estrutural da peça. Nesses casos, os reparos são feitos apenas no gelcoat.

As avarias estruturais incluem delaminações, rachaduras, rupturas e perfurações das lâminas estruturais. Elas são reparadas cortando e substituindo o laminado danificado. As avarias estruturais podem ser de dois tipos, cada um exigindo uma técnica especial de reparo. No primeiro tipo elas são acessíveis dos dois lados do laminado. No segundo

estão os acessíveis apenas do lado acabado com gelcoat. Os danos estruturais acessíveis do lado liso (gelcoat) e do lado áspero são fáceis de ser reparados. Os acessíveis apenas do lado acabado (gelcoat), são difíceis de ser reparados.

5 – Danos estruturais acessíveis dos dois lados. Se o dano for muito extenso e a superfície for complexa, será necessário construir um molde auxiliar antes de cortar a área danificada. O molde auxiliar é feito usando como modelo a própria superfície danificada, que para isso deve ser rebarbada e alisada para restaurar a forma original.

As rebarbas são removidas com lixa, lima ou outros meios abrasivos. A forma original deve ser restaurada forçando o material danificado a conformar o mais próximo possível do original e enchendo os vazios com argila de modelagem. A argila é esculpida e alisada até restaurar o contorno e formato original da superfície.

As superfícies não danificadas são cobertas com papel, deixando exposta apenas uma faixa de 10 cm ao redor da área a ser cortada e descartada. O papel é fixado com fita crepe. Em seguida aplique sobre a superfície exposta uma camada uniforme de álcool polivinílico, que servirá de desmoldante para o molde auxiliar, como veremos mais adiante. Espere cerca de 20 minutos para o PVAL secar.

O molde auxiliar é feito com fibras e resina. A resina ativada para cura na temperatura do ambiente é aplicada com pincel sobre a área previamente coberta com PVAL. Em seguida aplicamos a manta, que é impregnada com resina e roletada como é feito no processo de laminação manual. Aplique mais uma ou duas lâminas de manta e espere o laminado esfriar.

Destaque o molde e remova as rebarbas. Lave a superfície com água, para eliminar o álcool polivinílico. Dessa maneira é feito o molde auxiliar que reproduz o contorno original da peça. O reparo será laminado sobre esse molde auxiliar.

Feito o molde auxiliar, podemos cortar e eliminar a área danificada. O corte é feito com serra tico-tico.

Lembre-se que estamos fazendo reparo de danos acessíveis dos dois lados. Depois de cortado, o buraco a ser reparado é coberto pelo molde auxiliar, para prover a superfície com o contorno original da peça. O reparo será feito do lado oposto ao gelcoat que, repetimos, nesse caso é acessível ao laminador. A borda do corte deve ser desbastada do lado áspero para ter inclinação 5:1. Esse desbaste pode ser feito com lima.

Para assegurar boa aderência, o laminado deve ser lixado ao redor dessa borda. O lixamento é feito do lado áspero, com lixa grossa (grânulo 24 a 60) em faixa de 5 cm ao redor do corte. O remendo cola no laminado nessa área lixada. Se o trabalho tiver de ser interrompido e houver suspeita de condensação de umidade nessa área lixada, ela deve ser lavada com acetona antes de laminar o reparo. A acetona evapora e leva com ela a umidade condensada.

Feito isso, fixe o molde auxiliar sobre o buraco cortado. A fixação pode ser feita com grampos ou fita adesiva. O molde deve ser previamente encerado ou coberto com PVAL.

Prepare gelcoat suficiente para cobrir o molde. Esse gelcoat não precisa ser pigmentado para ter a mesma cor do original. O gelcoat que vamos aplicar nesse momento deve ter alta viscosidade e pode ser feito misturando aerosil na resina. No momento não estamos interessados no gelcoat de acabamento.

Aplique 1000 g/m^2 desse gelcoat pastoso no molde auxiliar. Espere o gelcoat curar até o ponto de toque antes de aplicar a primeira lâmina de manta M225. As mantas e os tecidos devem ser cortados no formato aproximado do reparo e devem ter tamanhos variáveis de modo que o maior cubra toda a área lixada. Os pedaços menores devem ser laminados por cima dos maiores.

O remendo estrutural geralmente é construído com mantas. Algumas vezes as mantas são alternadas com tecidos. Em todos os casos, as mantas e os tecidos devem ser impregnados com resina ativada para curar na temperatura do ambiente. Comece com uma lâmina de M225 que, como dissemos, deve cobrir toda a área lixada. As bolhas de ar são removidas com pincéis e roletes, como se faz na laminação manual.

Se necessário, corte e estique a manta para facilitar o assentamento dela. Não se esqueça que a resina começa a gelar cerca de 20 a 30 minutos depois da adição do catalisador. Remendos com espessura maior que 6 mm devem ser feitos em mais de uma etapa, esperando o esfriamento dos primeiros 6 mm antes de laminar outros 6 mm, etc, até completar a espessura.

Depois do remendo curar, duas a três horas após o início da laminação, o molde auxiliar pode ser removido

A partir de agora, passamos a trabalhar do lado liso da peça. A primeira coisa a fazer é lixar o lado liso do reparo. Use lixa grossa (lixa 200), para eliminar as linhas de contorno e nivelar a superfície. Remova o pó e lave a superfície com acetona.

Em seguida encha as crateras com o mesmo gelcoat pastoso usado sobre o molde auxiliar para fazer a primeira lâmina do remendo. Lixe a superfície reparada (lixa 400) e em seguida limpe com acetona. A superfície está pronta para receber o gelcoat de acabamento.

O gelcoat de acabamento é aplicado com pistola e deve ser idêntico ao original. Note que o gelcoat de acabamento cura exposto ao ar e por isso deve ser coberto com PVAL para não ficar pegajoso. Após a cura do gelcoat de acabamento (várias horas ou no dia seguinte), o PVAL é removido com água e o reparo finalizado polindo a superfície com massa de polir.

Nota: Se a superfície danificada for plana, não é necessário construir molde auxiliar. Nesses casos, o molde auxiliar pode ser substituído por chapa plana de metal ou de madeira, coberta com celofane.

6 – Danos estruturais acessíveis apenas do lado do gelcoat. Esses reparos são difíceis de fazer, porque o laminador não tem acesso ao lado áspero da peça. Comece marcando os contornos da área danificada e da área a ser lixada. A área a ser lixada deve ser 8 cm mais larga que a danificada.

A área a ser trabalhada é isolada com jornal e fita crepe. Em seguida a parte danificada é cortada e removida. Notar que nesse caso não foi feito molde auxiliar. Desbaste a área a ser lixada até expor as fibras de vidro do laminado estrutural. O gelcoat é totalmente removido nesse processo.

Feito isso, corte um pedaço de uma chapa fina de alumínio, ligeiramente maior que o buraco a ser reparado. Essa chapa será usada como molde auxiliar. Fixe nessa chapa um ou mais fios de arame e introduza-a no buraco. Por ser fina e flexível, ela pode ser facilmente dobrada e inserida. Puxe o arame de modo a ajustar a chapa contra a parede interna da peça. Procure acomodar a chapa até ela ficar bem ajustada. Mantenha o arame tracionado.

Parafuse a chapa de alumínio ao laminado da peça. Isso deve ser feito com o arame tracionado. O arame pode ser cortado depois de terminar essa fixação. Se desejado, o reparo pode ser aplicado sem parafusar a chapa. É claro que nesse caso a laminação deve ser feita com o arame tracionado.

Em seguida corte os pedaços de manta e de tecidos que serão usados para fazer o remendo. Comece laminando os pedaços maiores, que devem cobrir toda a área lixada ao redor do buraco. As camadas são laminadas em sequência, iniciando com a menor e terminando com a maior, que cobre toda a área lixada.

Os parafusos usados para fixar a chapa de apoio (molde auxiliar) devem ser removidos após a cura do reparo.

Como no caso anterior, as bolhas de ar devem ser eliminadas com roletes ou pincéis. Espere a resina curar. Se o remendo tiver espessura maior que 6 mm, faça a laminação em estágios, esperando pelo esfriamento dos primeiros 6 mm antes de prosseguir.

Lixe a superfície do remendo (lixa 80 a 200), procurando aproximar o formato original. Limpe a área lixada com acetona antes de aplicar a base de gelcoat.

Prepare uma massa ou base misturando aerossil na resina. Aplique essa massa sobre a área reparada procurando reproduzir o formato original. Essa base deve ser coberta com PVAL para curar sem pegajosidade. Espere pelo menos duas horas para completar a cura, antes de lavar com água para remover o álcool polivinílico.

Lixe a base até eliminar as marcas do remendo. Comece com lixa 100 e termine com lixa 200. Limpe a superfície com acetona. Deixe secar e aplique o gelcoat de acabamento.

O gelcoat de acabamento deve ser aplicado com pistola e coberto com PVAL, para curar sem ficar pegajoso. Deixe curar e lave o PVAL com água.

Lixe com lixa d'água 400 – 600 e faça polimento para obter o acabamento final. Está pronto o reparo.

7 – Danos cosméticos, não estruturais. *Esses danos são fáceis de ser reparados porque não envolvem corte e remoção do laminado original, nem a laminação de mantas ou tecidos. Examine o dano para estar certo que as lâminas estruturais não foram afetadas. Depois, faça uma ranhura em V acompanhando o arranhão superficial.*

Lixe as bordas da ranhura com lixa 100 a 200. Adicione um pouco mais de agente tixotrópico ao gelcoat de acabamento, para deixá-lo pastoso e aplicável com espátula. Essa pasta é aplicada sobre as ranhuras. Procure encher as ranhuras com excesso de gelcoat, deixando uma protuberância de 1,0 a 1,5 mm que será eliminada depois da cura, por lixamento.

Cubra o reparo com PVAL e espere 2 horas para completar a cura. Remova o PVAL e lixe para nivelar o reparo. Complete o reparo com polimento.

Capítulo 15

Exemplo de reabilitação estrutural

1 - Introdução. Este capítulo mostra como fazer a reabilitação estrutural de costados de tanques. Como exemplo, vamos usar um tanque usado para armazenar formol, feito por enrolamento cruzado e que colapsou em uso. Apesar de o tanque ter sido usado para armazenar formol, os conceitos aqui apresentados valem para qualquer situação. O capítulo encerra discutindo o uso de compósitos na reabilitação estrutural de tanques de aço.

O formol, também conhecido como formaldeído ou aldeído fórmico, é solvente das resinas poliéster e vinil éster. Como todos solventes, ele é absorvido pelo laminado sem reagir com ele. Os danos causados pelo formol são meramente mecânicos, iguais aos de outros solventes. A vida química de laminados em presença de formol é infinita.

Quanto à vida estrutural, não é sabido se em longo prazo o formol ataca as fibras de vidro, como faz a água. Sabemos que ele penetra nas lâminas estruturais (todos solventes fazem isso), mas provavelmente sem atacar as fibras de vidro. Sendo assim, a vida estrutural dos tanques usados para armazenar formol é determinada pela água, que está sempre presente. Isso foi bem explicado em outras partes deste livro. É provável que o formol, mesmo sendo absorvido pelo laminado em grandes quantidades, não afeta a vida estrutural dos laminados.

Portanto, os tanques usados para armazenar formol devem trabalhar por longos anos sem necessitar de manutenção química e sem sofrer deterioração que cause falha estrutural. Mas, acidentes acontecem. Por exemplo, no tanque objeto deste capítulo, o respiro entupiu e o vácuo formado colapsou o tanque. Este capítulo mostra o protocolo para fazer a reabilitação estrutural desse tanque de 50 mil litros, que colapsou em uso.

2 - Descrição do problema. A figura 1 mostra o tanque colapsado, ainda murcho pelo vácuo. A figura 2 mostra as rachaduras no costado. As rachaduras são todas passantes, isto é, todas atravessam a parede, e algumas chegam a ter 100 cm de comprimento. Nosso problema é dimensionar e aplicar os laminados necessários para restaurar a capacidade estrutural desse tanque.



Figura 1
Mostra o tanque de formol, colapsado por vácuo.

O protocolo para executar reparos estruturais foi apresentado no capítulo 3. A dúvida que surgiu no caso desse tanque foi quanto à aderência do reparo em substrato altamente contaminado por formol. Ao contrário do que acontece com os produtos químicos reativos, que penetram lentamente formando frentes de avanço bem definidas, o formol penetra rapidamente em toda parede. Portanto, sabidamente toda espessura foi penetrada e está contaminada. A primeira coisa a fazer, portanto, é confirmar se é possível aderir reparos na superfície altamente contaminada desse tanque.

A verificação da aderência foi feita em laboratório, em placa extraída do costado. A figura 3 mostra a janela quadrada no costado, depois do corte. O teste de aderência foi feito na superfície interna da placa. As fotos na figura 4 mostram o estado da superfície interna do tanque.



Figura.2
 Mostra rachaduras horizontais e verticais no costado. As rachaduras são passantes, isto é, atravessam a espessura do costado.



Figura 3
 Janela de onde foi extraída a placa para fazer o teste de aderência.

O exame visual da placa extraída do costado revelou alguns fatos esperados e pelo menos um inesperado. Como esperado, foram observadas várias trincas e bolhas osmóticas no liner. As trincas resultam do inchaço do liner ao absorver formol. As bolhas resultam do acúmulo de formol em falhas de laminação, exatamente conforme o mecanismo descrito em outro capítulo para bolhas de água. Tudo isso era esperado. Porém, observamos também uma inesperada delaminação da barreira de corrosão. Essa delaminação é tão intensa que a barreira de corrosão foi removida com espátula. Veja a figura 4.



Figura 4

Mostra a vista interna da placa retirada do costado. O laminado de cor amarela na esquerda é a barreira de corrosão. O laminado estrutural tem cor escura. Como esperado, a alta absorção de formol trincou o liner e desenvolveu um grande número de bolhas osmóticas. As trincas são vistas com clareza na foto à direita. A barreira de corrosão delaminou do laminado estrutural.

3 - Teste de aderência. O teste de aderência foi feito sobre o laminado estrutural, após remover a barreira de corrosão. Como explicamos, a barreira de corrosão foi removida com espátula por estar solta e sem aderir à estrutura. O teste de aderência foi feito em laboratório no laminado cortado, e não no tanque. Tampouco preocupamos em medir a profundidade de penetração do formol, porque sabemos que ela ocorreu em toda a espessura. Nossa preocupação foi simplesmente verificar se havia aderência do reparo na parede estrutural contaminada com formol.

O teste de aderência seguiu o seguinte protocolo:

- *A barreira de corrosão foi removida com espátula, para expor o laminado estrutural.*
- *O laminado estrutural foi lixado logo em seguida, sem esperar pela evaporação do formol.*
- *A área lixada foi lavada com estireno.*
- *Após a secagem do estireno, a área de teste foi coberta com Atprime 2. O Atprime 2 é um primer que adere bem em substratos úmidos. Ele foi usado na expectativa que aderisse a substratos umedecidos com formol.*

- Sobre o Atprime 2 foram laminados 5 pedaços de aproximadamente 15 cm x 15 cm de manta M450, deixando uma pequena alça em uma das bordas para servir de ponto de agarre.
- Depois da cura (24 horas) o remendo foi arrancado do substrato e examinado visualmente para verificar a aderência.

Para nossa surpresa, a aderência foi muito boa. Tivemos dificuldade em arrancar o remendo e observamos que muitas fibras de vidro das mantas colaram no substrato, indicando a existência de falha coesiva. Como houve aderência, a reabilitação estrutural pode ser feita. Esses detalhes estão mostrados nas figuras 5, 6 e 7.



Figura 5

Mostra o laminado estrutural de cor escura, depois de lixado e lavado com estireno. O formol destruiu a barreira de corrosão sem afetar a estrutura de fibras UD. Esse fato está de acordo com a argumentação apresentada para o fenômeno cavalo de troia.

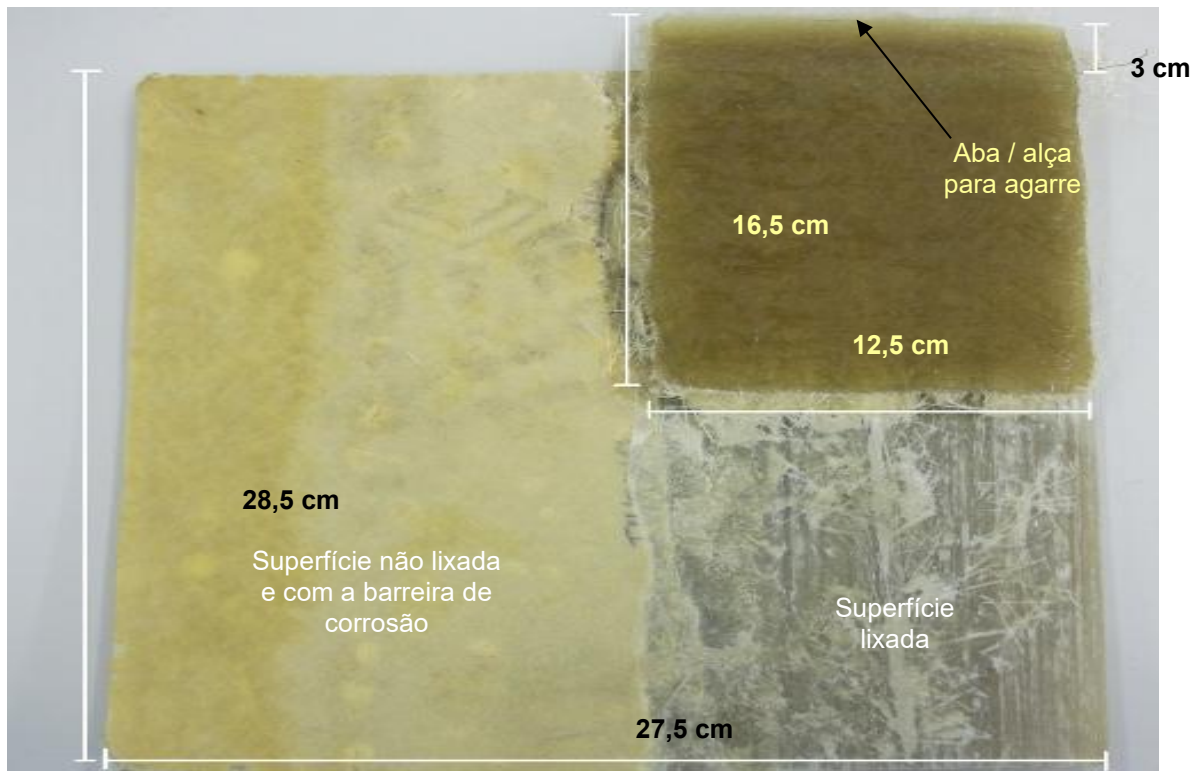


Figura 6
Mostra o laminado de teste aplicado sobre a estrutura lixada.

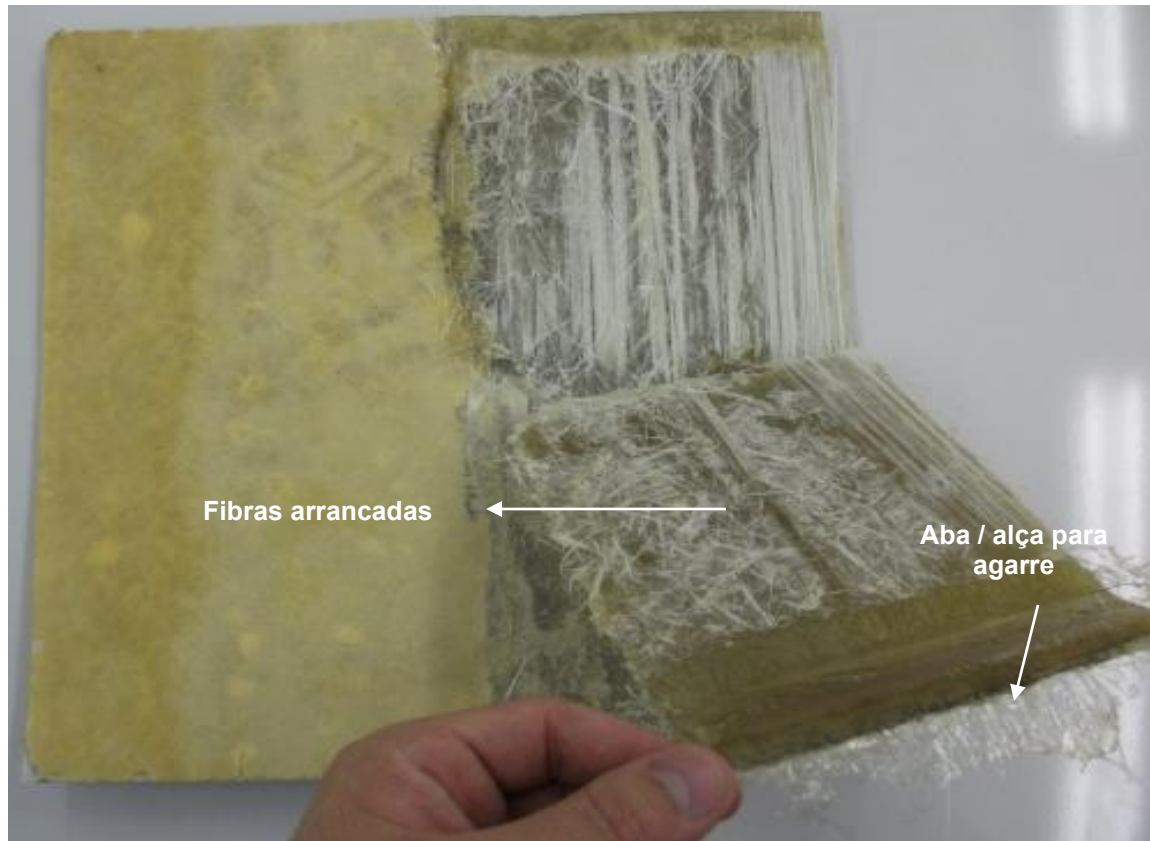


Figura 7

Mostra o laminado de teste depois de removido. A presença de fibras esgarçadas nas duas superfícies indica que a aderência é boa e permite a execução do reparo.

5 - Dimensionando o reparo. Uma vez decidido que o reparo adere ao substrato, o próximo passo é determinar a espessura, a construção e a área de colagem dele ao costado.

A espessura estrutural do reparo é calculada para ele ter rigidez circunferencial igual à do costado original. A composição do costado original foi determinada por queima de corpos de prova extraídos da placa usada para fazer o teste de aderência. Os resultados indicaram que o costado original foi feito por laminação cruzada UD70 com 65,5% de fibras UD e 4,4 mm de espessura. O módulo E_y desse laminado é calculado pela fórmula abaixo, extraída do capítulo 3 do livro “Propriedades Mecânicas de Laminados”.

$$\begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ G_{xy} \end{bmatrix} = \left[\frac{3,12}{1,20 + 1,40(res)} \right] \begin{bmatrix} 163000(pic) + 68672(UD) + 25000 \times K \\ 163000(pic) + 220668(UD) + 25000 \times K \\ 63000(pic) + 48840(UD) + 9610 \times K \end{bmatrix}$$

Onde K é a secura do laminado

$$K = (res) - \left[\frac{3}{7}(UD) + \frac{7}{3}(pic) \right]$$

$$K = (0,345) - \left[\frac{3}{7}(0,655) + \frac{7}{3}(0) \right] = 0,064$$

O modulo de elasticidade circunferencial é

$$E_y = \left[\frac{3,12}{1,20 + 1,40(res)} \right] \times [163000(pic) + 220668(UD) + 25000 \times K]$$

$$E_y = \left[\frac{3,12}{1,20 + 1,40(0,345)} \right] \times [163000(0) + 220668(0,655) + 25000 \times 0,064] = 271000 \text{ kg/cm}^2$$

A espessura do laminado estrutural é $t_s = 4,4$ mm. O reparo será feito alternando lâminas de tecido T800 com lâminas de manta M450.

$$t_r = \frac{E_y}{E_r} \times t_s$$

A equação acima, vista no capítulo 3, calcula a espessura do reparo estrutural quando são conhecidos o módulo de elasticidade E_y e a espessura t_s do laminado original e o módulo de elasticidade E_r do reparo. Para reparos feitos com pares de mantas M450 e de tecidos T800, $E_r = 123\ 000 \text{ kg/cm}^2$.

$$t_r = \frac{271000}{123000} \times 4,4 = 9,70 \text{ mm}$$

Portanto, o reparo estrutural deve ter 9,70 mm de espessura, e deve ser feito com 5 pares MT, isto é, 5 lâminas M450 e 5 tecidos T800.

Falta dimensionar a largura Δ da faixa de ancoragem que transfere por cisalhamento os esforços de tração do costado para o reparo. Esse assunto é discutido na parte 2 do capítulo 17.

$$\Delta = \frac{N_y \times CS}{\tau}$$

Onde

N_y é a força circunferencial atuante em tanques verticais cilíndricos

$CS = 10$ é o coeficiente de segurança de longo prazo mandado pela ASME RTP1

$\tau = 140 \text{ kg/cm}^2$ é a resistência ao cisalhamento secundário segundo a ASME RTP1.

A força N_y por unidade de comprimento nesse caso é

$$N_y = \frac{P \times D}{2} = \frac{0,1 \times H \times \gamma \times D}{2}$$

Onde

N_y é a força circunferencial por unidade de comprimento (kg/cm)

$H = 7,5 \text{ m}$ é a altura do tanque

$\gamma = 1,1$ é a densidade do formol (g/cm^3)

$D = 300 \text{ cm}$ é o diâmetro do tanque

$$N_y = \frac{0,1 \times 7,5 \times 1,1 \times 300}{2} = 105 \text{ kg/cm}$$

Essa solicitação circunferencial é pequena e pode ser facilmente acomodada. Os cálculos devem mostrar isso. A largura da faixa de ancoragem é

$$\Delta = \frac{105 \times 10}{140} = 7,5 \text{ cm}$$

Vamos adotar $\Delta = 25 \text{ cm}$ nesse caso. A geometria da faixa de ancoragem é mostrada na figura 8

Nota: O comprimento $\Delta = 25 \text{ cm}$ é muito grande e foi adotado nesse caso, porque o formol tem rápida penetração nos compósitos e fatalmente vai chegar na interface da emenda. Como o efeito dele na resistência ao cisalhamento não é conhecido, optamos por esse colossal comprimento da faixa de ancoragem. Se o reparo fosse feito em tanque que armazenasse produtos químicos não penetrantes, o comprimento da faixa de ancoragem poderia ser 15 cm.

6 - Como executar o reparo. A parede do equipamento foi cortada para eliminar as trincas passantes, deixando nesses locais, janelas que serão cobertas pelo reparo. A borda de corte deve ser chanfrada por dentro e envelopada. O cálculo do chanfro foge do escopo deste livro. O leitor interessado pode consultar o livro “Cálculo de Tanques”.

No caso do tanque analisado, optamos por não fazer o chanfro. A figura 8 mostra os detalhes. Observe que a espessura do reparo cai em degraus, desde o valor máximo 9,70 mm (5 pares MT) para 1,90 mm (1 par MT) nas bordas.

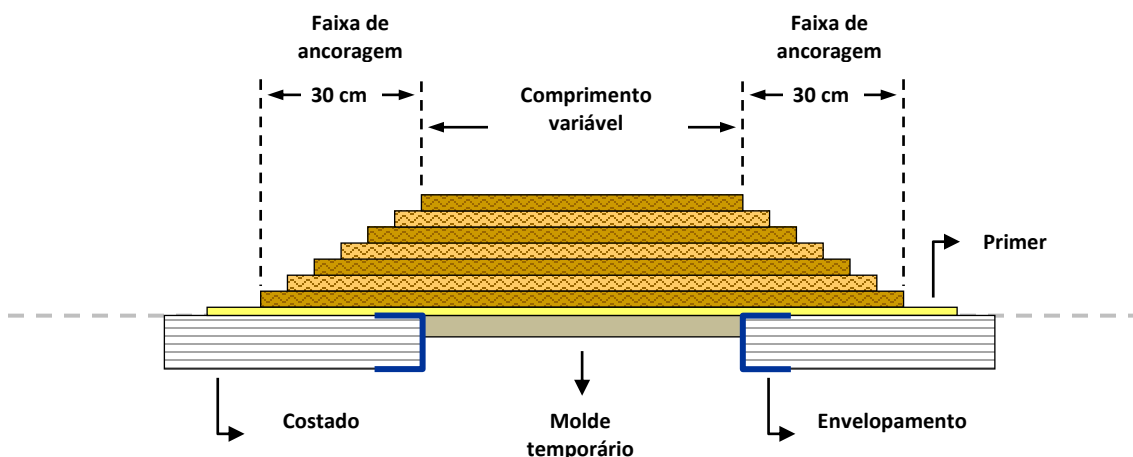


Figura 8

O reparo estrutural foi laminado por fora, sobre molde descartável. A espessura do reparo cai do valor máximo, 9,70 mm no centro, ao valor mínimo 1,90 mm nas bordas. Observe que o reparo nesse caso é construído com 5 degraus MT.

O reparo é laminado do lado externo, sobre molde descartável que acompanha a curvatura original do tanque. O protocolo de execução é descrito em seguida.

1. Marcar com pincel atômico, do lado externo do costado, os contornos da área danificada e da área de ancoragem. A largura da faixa de ancoragem deve ser 25 cm na direção circunferencial e 5 cm na direção axial.

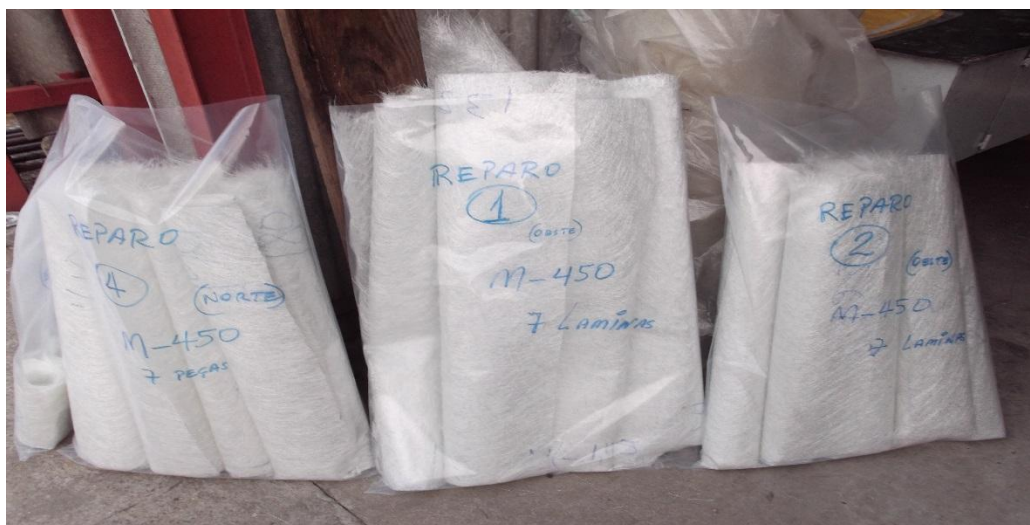
2. *Cortar e remover o laminado na área danificada. Esse corte é opcional. Muitas vezes é conveniente evitar esse corte, deixando o laminado danificado como molde para laminar o reparo.*
3. *Remover a barreira de corrosão ao redor da área do reparo. Essa remoção pode ser feita com espátula nesse caso, porque a barreira de corrosão se soltou devido ao ataque do formol.*
4. *Chanfrar o costado por dentro, para reduzir sua espessura a 1,0 mm. O chanfro pode ter qualquer inclinação. O comum é inclinação 6:1. Como dissemos, nesse caso o costado não foi chanfrado.*
5. *Lixar na superfície interna uma faixa de largura 100 mm ao redor da borda cortada. Essa área lixada serve para envelopar a borda de corte.*
6. *Lixar na superfície externa a área de ancoragem previamente demarcada*
7. *Limpar as superfícies lixadas com estireno*
8. *Aplicar Atprime 2 sobre as superfícies lixadas.*
9. *Envelopar a borda cortada com 2 mantas M450 e 1 véu de superfície. Esse envelopamento protege a borda cortada e deve reproduzir a barreira de corrosão original.*
10. *Cobrir a janela cortada com molde descartável. O molde deve ter a mesma curvatura do equipamento original e deve ser bem ajustado na janela, sem deixar ressaltos ou depressões. Os ressaltos devem ser nivelados por lixamento. Da mesma maneira, as depressões devem ser enchidas e niveladas com massa de resina.*
11. *Laminar o reparo sobre o molde, do lado de fora, começando com as lâminas grandes e terminando com as pequenas. Essa sequência de laminação impede que as lâminas do reparo sejam submetidas a esforços fora do plano.*



As trincas horizontais foram cortadas e alargadas para fazer o reparo.



Moldes temporários usados para laminar os reparos. Esses moldes são colocados sobre as janelas para servir de apoio para a laminação.



Kits para fazer os reparos. Os pares MT foram cortados nos comprimentos e larguras certos para fazer os degraus, conforme a necessidade de cada janela.



Molde temporário colocado sobre a janela. Este molde serve de apoio para laminar o costado e deve ser removido depois de feito o trabalho.



O reparo é laminado externamente sobre o molde. As lâminas maiores são colocadas por baixo.



O reparo pronto. A laminação é feita aplicando uma lâmina de cada vez.

7 - Reabilitação estrutural de tanques de aço. A reabilitação estrutural de tanques de aço é discutida em detalhes no livro “Propriedades Mecânicas de Laminados”. Nesta seção vamos explicar como foi feita a reabilitação estrutural de 2 tanques de aço na Refinaria do Planalto, Replan, em Paulínea, SP.

Os tanques reabilitados têm 16 metros de altura e 46 metros de diâmetro, sendo usados para armazenar produtos derivados de petróleo. Após anos de uso, a pintura feita com tinta anti-corrosiva foi destruída e o tanque precisava ser pintado internamente. A Petrobrás considerou substituir a tinta por revestimentos de compósitos, que têm longa vida sem requerer manutenção. Porém, foi notado que algumas chapas haviam sofrido corrosão muito intensa e tiveram suas espessuras reduzidas para valores abaixo da mínima requerida. Portanto, os 2 tanques necessitavam de passar por uma extensa reabilitação estrutural antes da aplicação do revestimento contra a corrosão.

O manual da API que trata da reabilitação estrutural de tanques de aço prevê duas alternativas para casos como esses. A primeira é trocar as chapas corroídas. A segunda é aumentar a espessura das chapas nos locais corroídos usando técnicas de soldagem. As duas alternativas foram descartadas para evitar risco de incêndio. As soluções tradicionais não podiam ser usadas e os 2 tanques não poderiam ser recolocados em uso.

A solução cogitada pelo CENPES foi inovadora. Por que não fazer a reabilitação estrutural a frio, sem soldas, usando compósitos? Esse problema foi colocado para as empresas brasileiras para que apresentassem suas soluções. Nossa solução foi fazer a reabilitação estrutural usando fibras UD de carbono com resina vinil éster. Os quatro desafios que tivemos que resolver foram:

- *Determinar o número de lâminas UD necessárias em cada chapa.*
- *Determinar as larguras das faixas de ancoragem para transferir os esforços das fibras de carbono para as chapas de aço*
- *Quantificar o risco de arrancamento (pull off) do reparo com os tanques operando vazios no inverno.*
- *Passar pelo crivo e aprovação do CENPES.*

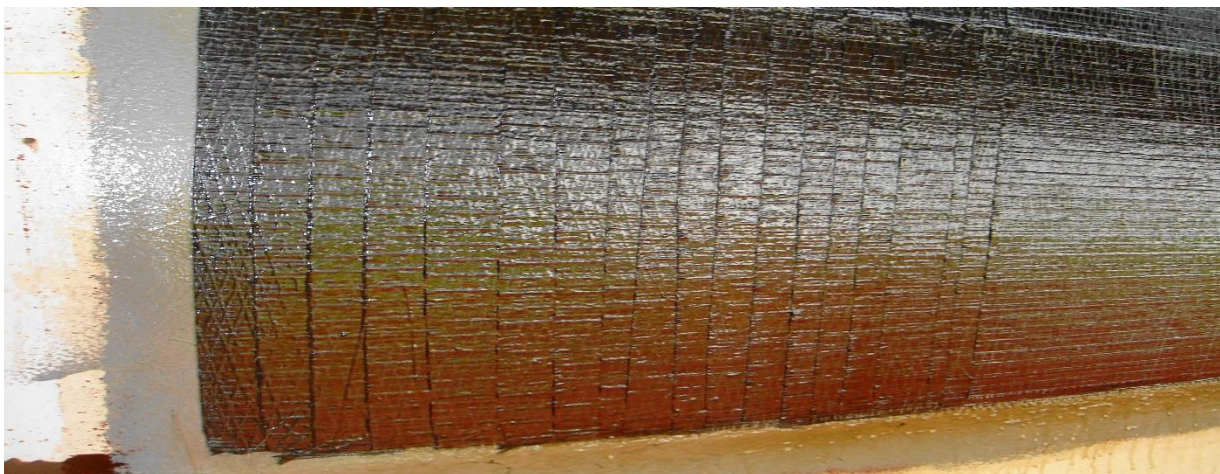
As fotos que seguem mostram a aplicação do revestimento interno e da reabilitação estrutural externa.



Os dois tanques foram revestidos internamente com resina vinil éster. Foto cedida por Olavo Barbour.



*A reabilitação estrutural das chapas corroídas foi feita por fora, com fibras de carbono e resina vinil éster.
Foto cedida pela Petrobras.*



Observe os degraus da faixa de ancoragem. Note que as lâminas mais compridas foram aplicadas por baixo, como deve ser. Foto cedida por Olavo Barbour.



Apenas os locais corroídos foram reabilitados. A espessura do reforço varia conforme a necessidade. Foto cedida pela Petrobras.



Depois da reabilitação os tanques foram pintados. O ressaltado das lâminas de reparo é quase invisível.

CAPÍTULO 16

REVESTIMENTO EM SUBSTRATOS DE AÇO

1 - Introdução. As estruturas de aço ou de concreto necessitam de proteção contra o ataque de ambientes agressivos. Em ambientes agressivos, quando o ataque é muito intenso, os sistemas protetores tradicionais, feitos com pintura, geralmente têm vida curta. A melhor solução nesses casos é dada pelos revestimentos de compósitos.

Os revestimentos de compósitos são usados para proteger estruturas de aço ou de concreto contra o ataque de ambientes muito agressivos. São três as razões para isso.

- **Grande espessura.** *As resinas poliéster e vinil éster curam sem liberar materiais voláteis, permitindo a construção de revestimentos de grande espessura. As tintas secam por evaporação de solventes, sendo por isso aplicadas em filmes de pequena espessura.*
- **Ausência de trincas.** *As fibras de vidro impedem a propagação de trincas nos revestimentos. Os compósitos não desenvolvem trincas.*
- **Baixa dilatação térmica.** *Essa propriedade é importante em revestimentos de grande espessura que trabalham em altas temperaturas. Ela deriva das fibras de vidro e das cargas inertes usadas nos revestimentos.*

A combinação de grande espessura, com baixa dilatação térmica e total ausência de trincas, permite o uso de revestimentos de compósitos em altas temperaturas e em contato com ambientes extremamente agressivos. A proteção com revestimentos de compósitos é mais cara que a feita com pinturas convencionais, sendo por isso usada apenas em ambientes muito agressivos.

Este capítulo descreve o protocolo de aplicação e o desempenho de revestimentos de compósitos em substratos de aço. Os substratos de concreto são discutidos em outro capítulo.

2 – A importância da espessura. Os substratos de aço imersos em soluções aquosas agressivas podem ser atacados de duas maneiras.

- *Ataque químico dos produtos contidos na solução agressiva. Alguns produtos são muito agressivos ao aço e o atacam com muita intensidade.*
- *Corrosão galvânica em presença de água e de oxigênio.*

Esta seção discute o efeito protetivo da espessura do revestimento nesses dois tipos de agressão a substratos de aço.

2.1 – Espessura e ataque químico. No que diz respeito à proteção contra o ataque químico, o efeito da espessura é fácil de entender. Tanto os revestimentos de grandes espessuras como os filmes de tinta formam barreiras protetoras que isolam o substrato das moléculas agressivas. As moléculas agressivas solubilizam na resina do revestimento ou da pintura, difundindo e avançando lentamente através dela até chegar no substrato. A vida do revestimento depende da concentração de moléculas agressivas na superfície do substrato. Se essa concentração for alta, o ataque ao substrato é intenso, e vice-versa. A função da barreira protetora – tinta ou revestimento – é explicada pelo chamado “efeito escudo”.

O efeito escudo está relacionado à solubilidade do produto agressivo na resina da tinta ou do revestimento. A concentração “c” de produto agressivo na resina de barreiras protetoras em contato com soluções agressivas de concentração C_0 é

$$c = S \times C_0$$

Onde

c é a concentração do produto agressivo na resina

S é a solubilidade da espécie agressiva na resina.

C₀ é a concentração da solução

Obviamente, a solubilidade S depende da temperatura.

Exemplo 1. Calcular as concentrações “c” de água e de um produto agressivo na interface de um substrato de aço revestido com resina poliéster.

São dados

Para a água:

C₀ = 80% é a concentração da água na solução armazenada

S = 0,001 é a solubilidade da água na resina do revestimento

Portanto, a concentração de água na interface do substrato é

$$c = S \times C_0$$

$$c = 0,001 \times 80 = 0,80\%$$

Para a espécie agressiva:

C₀ = 20% é a concentração da espécie agressiva na solução armazenada

S = 0,005 é a solubilidade da espécie agressiva na resina do revestimento

Portanto, a concentração de espécie agressiva na interface do substrato é

$$c = S \times C_0$$

$$c = 0,005 \times 20 = 0,10\%$$

Este exemplo ilustra o efeito escudo do revestimento. A concentração da substância agressiva cai de $C_0 = 20\%$ para apenas $c = 0,10\%$ na interface do substrato. Essa baixa concentração, resultante do efeito escudo, tem efeito pequeno na corrosão do substrato. A durabilidade dos revestimentos está, portanto, intimamente ligada ao efeito escudo.

O efeito escudo não depende da espessura do revestimento. Uma película de tinta de pequena espessura pode ter o mesmo efeito escudo que um revestimento de compósito de grande espessura. O efeito escudo depende apenas da solubilidade da espécie agressiva na resina.

Se o efeito escudo não depende da espessura, por que usar revestimentos espessos?

A vantagem dos revestimentos de maior espessura é observada apenas nos produtos extremamente agressivos, aqueles em que a concentração “c” abatida pelo efeito escudo ainda mantém uma agressividade objetável. A vida do revestimento nesses casos termina quando os produtos químicos atingem o substrato de aço. Em casos assim, quanto mais espesso o revestimento, mais longo é o tempo para o produto agressivo chegar no substrato, isto é, maior é a durabilidade.

Os revestimentos de compósito têm grandes espessuras e por isso são melhores que as pinturas para proteger substratos de aço contra o ataque de produtos muito agressivos. A durabilidade do revestimento pode ser calculada em função da espessura. O cálculo é idêntico ao feito para calcular a durabilidade e a vida residual de equipamentos, usando os parâmetros K e C discutidos no livro “Durability of Industrial Composites”.

2.2 – Espessura e corrosão galvânica. No que diz respeito à corrosão galvânica, o efeito da espessura é um pouco mais difícil de explicar. Vamos iniciar lembrando que a corrosão galvânica do aço ocorre apenas em presença de água e de oxigênio. Acontece que a água e o oxigênio – ao contrário dos produtos químicos – penetram facilmente nos laminados e rapidamente chegam ao substrato. Como o aço é impermeável, a água e o oxigênio acumulam no revestimento até saturar a resina. A figura 1 mostra a variação temporal do perfil de concentração de água em revestimentos aplicados sobre substratos impermeáveis. Observe que, ao atingir o equilíbrio, a concentração fica determinada pela solubilidade da água na resina.

O tempo que a água leva para saturar revestimentos aplicados em substratos impermeáveis pode ser estimado pela expressão.

$$t_{sat} = \frac{\pi}{4} \times \frac{\Delta^2}{D}$$

Onde

t_{sat} = tempo de saturação (dias)

Δ = espessura do revestimento (mm)

D = coeficiente de difusão da água no revestimento (mm^2/dia)

Os coeficientes de difusão da água @ 40C são mostrados na tabela 1, para lâminas feitas com resinas poliéster de alta reatividade e vinil éster DK 470.

<i>Lâmina</i>	<i>Coeficiente de difusão D Poliéster</i>	<i>Coeficiente de difusão D DK 470</i>
<i>Liner</i>	<i>0,35 mm²/dia</i>	<i>0,17 mm²/dia</i>
<i>Fibras picadas</i>	<i>0,17 mm²/dia</i>	<i>0,09 mm²/dia</i>
<i>Fibras tecidas</i>	<i>0,09 mm²/dia</i>	<i>0,04 mm²/dia</i>
<i>Fibras UD</i>	<i>0,03 mm²/dia</i>	<i>0,02 mm²/dia</i>

Tabela 1

Mostra os coeficientes de difusão da água @ 40 °C em lâminas comerciais feitas com resinas poliéster de alta reatividade e DK 470.

Exemplo 2. *Calcular o tempo para água @ 40C saturar revestimentos de espessura 5,0 m, feitos com resina poliéster de alta reatividade. Fazer os cálculos para revestimentos de fibras picadas e de fibras UD.*

São dados:

$$\Delta = 5,00 \text{ mm}$$

$$D = 0,17 \text{ mm}^2/\text{dia} \text{ (fibras picadas + poliéster)}$$

$$D = 0,03 \text{ mm}^2/\text{dia} \text{ (fibras UD + poliéster)}$$

Para as lâminas de fibras picadas:

$$t_{sat} = \frac{\pi}{4} \times \frac{(5)^2}{0,17} = 115 \text{ dias}$$

Para as lâminas de fibras UD:

$$t_{sat} = \frac{\pi}{4} \times \frac{(5)^2}{0,03} = 654 \text{ dias}$$

Este exemplo mostra que a penetração de água é rápida e satura os revestimentos de fibras picadas, com 5,0 mm de espessura, em menos de 4 meses. Nos revestimentos feitos com fibras UD, o tempo de saturação é mais longo e pode demorar quase 2 anos. Essa diferença entre as fibras picadas e as UD é explicada pelo efeito Cavalo de Troia, discutido em outra parte deste livro.

A penetração de água é inevitável. Aumentar a espessura e reduzir a permeabilidade do revestimento atrasa, mas não evita a penetração de água. A única maneira de evitar a penetração de água é usando filme impermeável de alumínio.

O tempo para a saturação varia com a espessura e com a permeabilidade do revestimento, mas a concentração final da água é determinada pela solubilidade dela na resina. Assim, para as resinas poliéster, a concentração de água na saturação é próxima a 1,0%. Para a resina DK 470, a saturação ocorre com absorção de 1,2%.

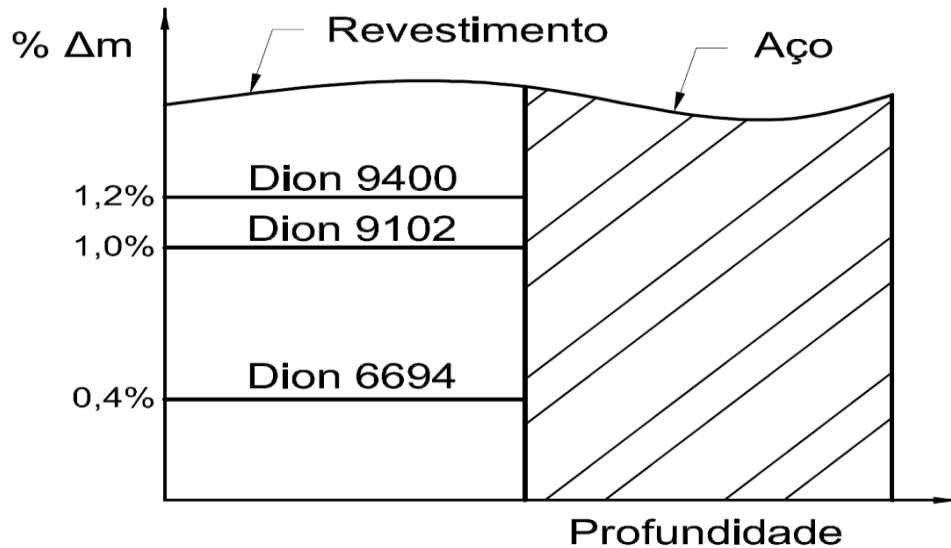


Figura 1

A concentração final da água absorvida é determinada pela solubilidade dela na resina e não depende da espessura ou da permeabilidade do revestimento. A espessura e a permeabilidade afetam o tempo até a saturação, mas não a concentração final.

Podemos dizer o mesmo para as moléculas de oxigênio que, como as de água, penetram com facilidade em laminados. Existe, porém, uma diferença sutil entre a atuação da água e a do oxigênio no processo galvânico. A água não é consumida no processo e mantém sua concentração inalterada na superfície do substrato. Porém, ao contrário da água, o oxigênio é consumido e precisa ser reabastecido para manter o processo corrosivo. Em outras palavras, o processo galvânico exige fluxo contínuo de oxigênio através do revestimento. Neste ponto está a explicação para o efeito da espessura. Os revestimentos de grande espessura abatem o fluxo de oxigênio e reduzem a corrosão galvânica. Isso explica a excepcional proteção oferecida pelos revestimentos feitos com escamas de vidro, que além de grande espessura, têm também coeficiente de difusão muito baixo.

Portanto, para dar proteção contra corrosão galvânica, os revestimentos devem ter grande espessura e baixa permeabilidade ao oxigênio. A espessura e a permeabilidade não são relevantes no caso da água, porque ela não é consumida no processo de corrosão. Isso é ilustrado na figura 2.

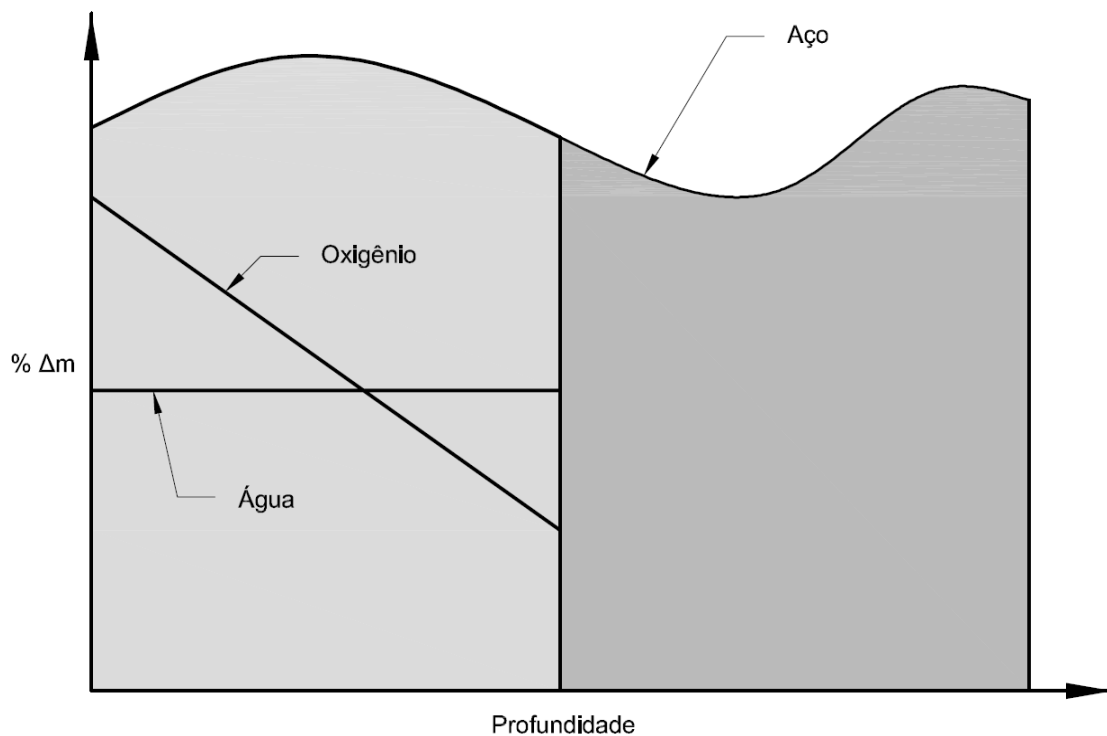


Figura 2

A água não é consumida no processo galvânico e eventualmente satura o revestimento. A concentração da água depende da absorção dela pela resina e não depende da espessura do revestimento. O oxigênio é consumido pela oxidação do substrato e sua concentração varia com a espessura do revestimento. É por isso que o aumento da espessura do revestimento reduz a corrosão galvânica.

Vemos assim que a grande espessura explica o bom desempenho dos revestimentos de compósitos em substratos de aço. Como dissemos, os revestimentos feitos com fibras ou com escamas de vidro são mais caros que as pinturas, mas devem ser usados em ambientes muito agressivos.

3 – Propagação de trincas. Existem no mercado várias sistemas de revestimentos poliméricos de grande espessura que não usam fibras de vidro. Esses revestimentos são feitos principalmente com epóxi ou poliuréia e, como os de compósitos, são muito bons para retardar o avanço dos produtos químicos e para abater o fluxo de oxigênio. Porém, eles não têm boa resistência a trincas e isso prejudica seu desempenho em algumas aplicações. A grande vantagem dos revestimentos de compósitos sobre os que não usam fibras, é que os compósitos não propagam trincas. A não propagação de trincas explica a superioridade dos revestimentos de compósitos sobre os de base polimérica sem fibras.

4 – Dilatação térmica. O coeficiente de dilatação térmica dos revestimentos de compósitos depende do esquema de laminação, mas podemos dizer de maneira simplificada que ele é aproximadamente 2 vezes o do aço ou o do concreto. Para substratos de aço, essa diferença não é relevante, mas pode danificar as bordas de substratos de concreto em condições extremas de choque térmico.

<i>Tipo de lâmina</i>	<i>Coefficiente de dilatação térmica 1/°C</i>
<i>Resina pura</i>	$60,0 \times 10^{-6}$
<i>Resina com 70% de fibras UD Direção das fibras</i>	$7,5 \times 10^{-6}$
<i>Resina com 70% de fibras UD Direção transversal</i>	$45,0 \times 10^{-6}$
<i>Resina com 30% de fibras picadas</i>	$25,0 \times 10^{-6}$
<i>Resina com 80% de areia</i>	$13,0 \times 10^{-6}$
<i>Resina com 20% de escamas</i>	$13,0 \times 10^{-6}$
<i>Substrato de aço ou de concreto</i>	$13,0 \times 10^{-6}$

Tabela 1

A areia, as escamas de vidro e as fibras de vidro, têm efeito notável na dilatação térmica dos laminados. A grande eficiência das escamas fica bem explícita observando que 20% delas têm o mesmo efeito que 80% de areia.

Os coeficientes de dilatação térmica das lâminas feitas com areia ou com escamas de vidro são praticamente iguais ao do aço ou do concreto. As escamas de vidro são particularmente eficientes, sendo que 20% de escamas têm o mesmo efeito no coeficiente de dilatação térmica que 80% de areia. Essa grande eficiência resulta da geometria e da orientação das escamas na lâmina. As escamas têm o formato de discos ou placas, que deitam durante a aplicação ficando paralelas ao substrato. Nessa posição, elas usam toda a sua capacidade de reduzir dilatações no plano paralelo ao substrato, onde essa propriedade é importante. As partículas de areia, que tem formato granular, reduzem a dilatação em todas as direções e assim perdem eficiência no plano paralelo ao substrato. Isso explica porque as escamas de vidro, que têm o mesmo coeficiente de dilatação térmica da areia, são mais eficientes que ela para reduzir dilatações.

Os coeficientes de dilatação térmica das resinas, dos laminados e dos substratos são mostrados na tabela 1

O cálculo das forças e das tensões cisalhantes geradas nos revestimentos por variações de temperatura pode ser encontrado no livro “Propriedades Mecânicas de Compósitos”.

5 - Vida química longa. Outro ponto relevante é a baixa velocidade de penetração dos produtos químicos em revestimentos. Os revestimentos feitos com escamas são particularmente notáveis nesse quesito. Porém, as lâminas de escamas não impedem a propagação de trincas e, quando usadas em altas temperaturas, devem ser protegidas com uma lâmina externa de manta ou de tecido, como discutido na apresentação da tecnologia

split-liner. Os revestimentos feitos com escamas são inegavelmente superiores aos construídos com fibras de vidro, principalmente em altas temperaturas.

A literatura cita com grande destaque a baixa permeabilidade das lâminas feitas com escamas de vidro. São várias as publicações que mostram tabelas de permeabilidade de vapor de água em revestimentos feitos com e sem escamas. De fato, a baixa permeabilidade das lâminas de escamas é vantajosa para reduzir o fluxo de oxigênio e atenuar a corrosão galvânica. Aliás, as escamas são usadas em tintas com a mesma finalidade.

6 - Outros benefícios. Os benefícios citados acima vêm acompanhados de boa resistência a choques mecânicos e térmicos, ótima resistência à abrasão e boa aderência ao substrato. O efeito combinado desses benefícios explica o excelente desempenho dos revestimentos de compósitos em condições extremas.

Terminada essa introdução, passamos à apresentação dos esquemas de revestimento usados em substratos de aço ou de concreto.

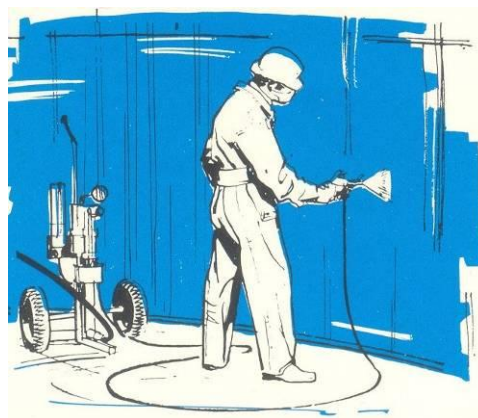
7 - Substratos de aço. Os substratos de aço podem ser revestidos com mantas e/ou escamas de vidro. As mantas podem ser laminadas diretamente sobre a chapa de aço ou sobre base de resina com areia. Se o ambiente não for agressivo aos compósitos (por exemplo, petróleo), apenas uma lâmina de manta M450 é suficiente. Revestimentos assim têm sido usados com sucesso há décadas para revestir fundos de tanques usados para armazenar petróleo na temperatura ambiente. Ambientes contendo produtos agressivos requerem pelo menos duas lâminas de manta M450. Essa construção vale apenas para substratos novos ou pouco agredidos pelo ambiente.

Os substratos de aço com grau de corrosão avançado, e que têm a capacidade estrutural comprometida, requerem a aplicação de revestimentos estruturais. Esses revestimentos são feitos com primer, camada base e o número de lâminas de reforço que for necessário para reabilitar a capacidade estrutural do equipamento. Esses casos são tratados como reabilitação estrutural, cujos laminados devem ser calculados.

As figuras que seguem mostram como aplicar revestimentos em substratos de aço.



O substrato é jateado para limpar a superfície. Em seguida é aplicado o primer ou fundo.



A primeira lâmina de manta é aplicada sobre o primer. Por último são aplicados o liner e o topcoat paraafinado. Os revestimentos de compósito são usados em ambientes muito agressivos, porque têm grande espessura e não propagam trincas.

O texto que segue detalha a aplicação do revestimento sobre substratos de aço.

8 - Inspeção do substrato. A superfície interna do substrato deve ser inspecionada antes de iniciar o jateamento. Os requisitos mínimos a ser observados são: Avaliação do grau de corrosão da superfície, de acordo com as normas SIS 05.5900-1967 e ISO 8501-1. As superfícies de aço não podem apresentar cantos vivos, respingos de solda e outras irregularidades. Os cordões de solda devem ser contínuos e as saliências devem ser esmerilhadas. Os cantos vivos devem ser arredondados por esmerilhamento para dar raio aproximado de 5,0 mm. A superfície deve estar seca, limpa e livre de contaminantes como manchas ou vestígios de óleo, graxa ou gordura. A remoção dos contaminantes deve ser efetuada pelo processo de limpeza por ação físico-química, segundo a ABNT NBR 15158 – Limpeza de Superfície de Aço por Compostos Químicos. Todos os

serviços que envolvam solda ou aquecimento da superfície, devem ser executados antes do jateamento.

9 - Jateamento abrasivo. O aço deve ser jateado ao metal quase branco. Isso é necessário para assegurar boa aderência do revestimento e impedir o avanço do ambiente pela interface (“undercutting”) com o substrato. O jateamento ao metal quase branco elimina a carepa de laminação, a ferrugem e os materiais estranhos. O jateamento é feito com granalha de aço ou com óxido de alumínio, para obter grau de acabamento Sa 2 ½, de acordo com a ISO 8501-1, ou com a norma sueca SIS 05 5900 - 1967. O perfil de rugosidade deve ser 100 µm +/- 25 µm. Depois do jateamento, a superfície deve ser limpa com aspiradores, ar comprimido limpo e seco e escovas de cerdas duras e limpas.



A foto na esquerda mostra a execução do jateamento abrasivo. Observe a cor cinza da superfície metálica recém jateada. A foto da direita mostra a superfície de aço depois do jateamento.

10 - Limpeza mecânica. A limpeza mecânica é utilizada em áreas pequenas, ou quando o jateamento abrasivo for difícil de aplicar. Essa limpeza corresponde ao Grau St 3 da Norma SIS e da ISO 8501-1. A operação compreende o tratamento de superfície com ferramentas elétricas ou pneumáticas, escovas rotativas, lixadeiras ou esmerilhadeiras, pistolas de agulha ou ferramentas de impacto.

11 - Primer ou fundo. O primer, ou fundo, é uma lâmina fina de resina vinil éster, epoxi ou poliuretano aplicada sobre o substrato recém jateado. O primer serve duas funções essenciais:

- Impedir a oxidação do substrato recém-jateado
- Auxiliar no combate à corrosão pela água
- Reduzir a presença de produtos agressivos na superfície do substrato

O primer impede a oxidação do aço se o intervalo entre o término do jateamento e o início da aplicação do revestimento for superior a 8 horas. O primer deve ter espessura suficiente para cobrir o perfil rugoso do metal jateado, sem deixar expostos picos de

rugosidade. A espessura do primer não precisa exceder 100 microns. Em geral 1 kg de primer aplicado com rolo é suficiente para cobrir 6 a 7 m² de substrato.

Para reduzir a oxidação, os primers usados em substratos de aço contém pigmentos inibidores de corrosão, como o fosfato de zinco. Esses fundos são muito usados em pinturas industriais anticorrosivas e podem ser facilmente encontrados no mercado.

O efeito escudo em revestimentos é controlado pelo primer, que mantém contato direto com o substrato. Dessa maneira, a concentração de produtos agressivos na superfície do substrato é muito sensível à presença de porosidade e da resina do primer. Para aumentar a durabilidade do revestimento, a resina do primer deve ter baixa solubilidade com o produto agressivo. E o primer deve ser aplicado sem porosidade



A foto na esquerda mostra a laminação da primeira manta. A foto na direita mostra um detalhe da superfície metálica depois de coberta por primer. Para evitar oxidação do aço, o primer deve ser aplicado imediatamente após o jateamento. A espera entre o término do jateamento e a aplicação do primer não deve exceder 8 horas.

12 - Lâmina base. A lâmina base, também conhecida como camada base, deve ser aplicada sobre o primer assim que ele atingir o ponto de toque. Essa espera é necessária para evitar que a espessura do primer seja perturbada pela pressão da desempenadeira ao aplicar a base.

A lâmina base é feita sem fibras, com resina e areia. Sua função é nivelar irregularidades e arredondar cantos vivos. Ela é formulada com 4 partes de areia e 1 parte de resina, o que resulta em teor de areia igual a 80%. A viscosidade da base deve ser ajustada pela adição de aerosil ou de cabosil, para dar espessura de 1,5 mm quando aplicada com desempenadeira.



A foto na esquerda mostra a aplicação da lâmina base com desempenadeira. Na direita é mostrada a aplicação da primeira lâmina de fibras picadas.

O teor de areia determina o coeficiente de dilatação térmica da lâmina base. Minha recomendação é misturar 4 partes de areia em 1 parte de resina. A areia deve ser grossa, com grãos entre a malha 30 e a malha 60. Uma fonte que não consigo identificar agora cita a graduação mostrada na tabela 2. Observando a tabela 2 notamos que a “fonte desconhecida” usa areia bem graduada, com vários tamanhos de grãos. De qualquer maneira, a graduação da areia é menos importante que o seu teor. Minha recomendação é que sejam usadas 4 partes de areia para 1 parte de resina.

Os revestimentos de substratos novos de aço, sem irregularidades, não precisam de camada base e podem receber diretamente as mantas.

<i>Malha</i>	<i>Minha sugestão</i>	<i>Fonte desconhecida</i>
	<i>% retenção</i>	<i>% retenção</i>
30	0	25
60	100	17
80	----	20
150	----	16
200	----	22

Tabela 2

A tabela mostra a granulometria da areia usada para fazer camadas de base. Minha recomendação é usar areia com tamanho de partículas entre a malha 30 e a malha 60. A coluna ao lado mostra a recomendação de uma fonte desconhecida. Independente da graduação, a lâmina base deve ser feita com 4 partes de areia para 1 parte de resina.

Repetindo, a lâmina base aplicada nos substratos de aço tem por finalidade:

- *Preencher e nivelar pequenas crateras na chapa metálica.*
- *Cobrir irregularidades, como frestas e arestas de chapas soldadas, linhas de rebites, ou outras protuberâncias.*
- *Arredondar cantos para facilitar a aplicação.*

- Reduzir o coeficiente de dilatação térmica do revestimento.
- Aumentar a espessura do revestimento.

Nota 1: As escamas de vidro reduzem a velocidade de penetração e o coeficiente de dilatação térmica apenas se ficarem paralelas ao substrato. Para isso, elas devem ser espalhadas com desempenadeira (escamas de 1/8") ou aplicadas com rolo ou pistola (escamas de 1/64"). Se a resina carregada com escamas for simplesmente despejada dentro de irregularidades do substrato, ou aplicada em camadas espessas, sem o devido nivelamento, elas não alinham e não desempenham essas funções.

13 - Mantas. A primeira lâmina de manta M450 deve ser aplicada sobre a base imediatamente após o ponto de toque. Isso deve ser assim para evitar que a pressão de compactação nas mantas perturbe a espessura da base.

A laminação da primeira manta é feita após banhar a base com resina. Em seguida é colocada a manta. A resina penetra na manta de baixo para cima, facilitando a saída de ar. A manta é em seguida molhada com mais resina e compactada até ficar completamente impregnada. Os pontos secos são eliminados aplicando mais resina, para assegurar completa impregnação e remoção do ar. As emendas das mantas devem superpor pelo menos 5 cm, para assegurar continuidade.

A segunda manta é aplicada da mesma maneira. Cada manta M450 acrescenta cerca de 1,0 mm à espessura do revestimento. Se o revestimento for aplicado em substratos horizontais, onde não existe a possibilidade de escorrimento, a segunda manta pode ser aplicada imediatamente sobre a primeira, sem esperar que ela cure. Se a aplicação for feita em superfícies verticais, como nos costados de tanques, a segunda manta deve ser aplicada depois da resina da primeira gelar. Isso evita a queda do revestimento. Segundo Olavo Barbour, que tem mais experiência nessa área que qualquer pessoa, essa precaução é desnecessária. Ele afirma que a aplicação úmido-sobre-úmido de duas mantas M450 em superfícies verticais pode ser feita sem problema.

Se o ambiente for muito agressivo (ácido clorídrico, dióxido de cloro e outros) o revestimento deve ser feito com mais de 2 lâminas de manta.



As lâminas de manta são impregnadas com resina. A aplicação é feita com rolos de lã.

14 - Escamas de vidro. As escamas de vidro podem ser usadas como alternativa às mantas. Nesse caso a resina é pré-misturada com escamas de 3,2 mm e a aplicação é feita com desempenadeira, como a camada base. As lâminas com escamas de 3,2 mm são aplicadas com espessura de 0,8 mm. O excepcional efeito impermeabilizante das escamas assegura a proteção desejada com duas lâminas, totalizando 1,6 mm.

As escamas devem deitar e ficar paralelas ao substrato. Se não for assim, elas não retardam a penetração de produtos químicos e também não reduzem o coeficiente de dilatação térmica do revestimento. Para que possam deitar no substrato quando aplicadas em lâminas de 0,8 mm por demão, as escamas devem ter 3,2 mm de diâmetro. Se o diâmetro das escamas for muito pequeno, elas não deitam e não ficam paralelas ao substrato. As escamas pequenas, com 0,4 mm de diâmetro, não deitam se aplicadas em camadas com 0,8 mm por demão. As escamas de 0,4 mm devem ser aplicadas com rolo, pincel ou pistola em camadas finas, de 0,2 mm.



Os revestimentos de compósitos são muito usados em tanques de armazenagem de óleo cru. As chapas de aço do fundo desses tanques são corroídas pela umidade do solo. Em casos extremos, as chapas metálicas podem até ser destruídas, mas o revestimento de compósito permanece e assegura a estanqueidade. Os tanques de aço usados para armazenar óleo cru podem ser feitos sem fundo de aço, com nada mais que uma “lona de compósitos”. Fotos cedidas pela Beta Compósitos.

15 – Teste de faísca. O teste de faísca serve para detectar eventuais porosidades no revestimento, sendo feito logo após a cura da última lâmina de manta. Os locais porosos devem ser reparados. Os reparos são feitos apenas nos locais indicados no ensaio, removendo a parte defeituosa até expor o substrato e reaplicando o esquema de revestimento original. O ensaio de faísca deve ser feito como descrito no apêndice deste capítulo.

16 - Acabamento. O acabamento é feito aplicando uma lâmina de resina com véu de superfície. Como alternativa, podem ser usadas 4 demãos de resina com escamas de 0,4 mm. Como sabemos, as escamas de 0,40 mm devem ser aplicadas com rolo ou com pistola, em demãos de aproximadamente 0,20 mm, para que fiquem paralelas à superfície do substrato. Por exemplo, os acabamentos com 0,50 mm de espessura devem ser construídos com três passadas do rolo ou da pistola. Se a aplicação for com rolo, o laminador deve esperar pelo tempo de toque da camada anterior antes de aplicar a seguinte. A aplicação com pistola pode ser feita de uma vez só, úmido-sobre-úmido.

Para controlar a aplicação, as demãos de acabamento devem ter cores diferentes. A última demão deve ser feita com resina parafinada, para evitar inibição da cura.

17 - Split-liner. Se a temperatura de trabalho for muito alta, ou se o ambiente for muito agressivo, o revestimento deve ser completado com uma lâmina de manta ou de tecido, como explicado na discussão da tecnologia split-liner e no apêndice 2 deste capítulo.

18 - Inspeção. A inspeção é feita observando os pontos seguintes:

- *A espessura pode ser verificada com sensores eletromagnéticos.*
- *A qualidade do laminado é conferida por ensaio de faísca como mostrado no apêndice deste capítulo. Esse ensaio deve ser feito antes do acabamento.*
- *O grau de interligação (cura) da resina pode ser verificado de duas maneiras.*

1. *A primeira é pela sensibilidade à acetona. A resina bem interligada não fica pegajosa quando esfregada com estopa embebida em acetona. Se a resina ficar ligeiramente pegajosa, podemos concluir que a interligação dela foi insuficiente. Esse problema pode ser corrigido aplicando topcoat parafinado.*

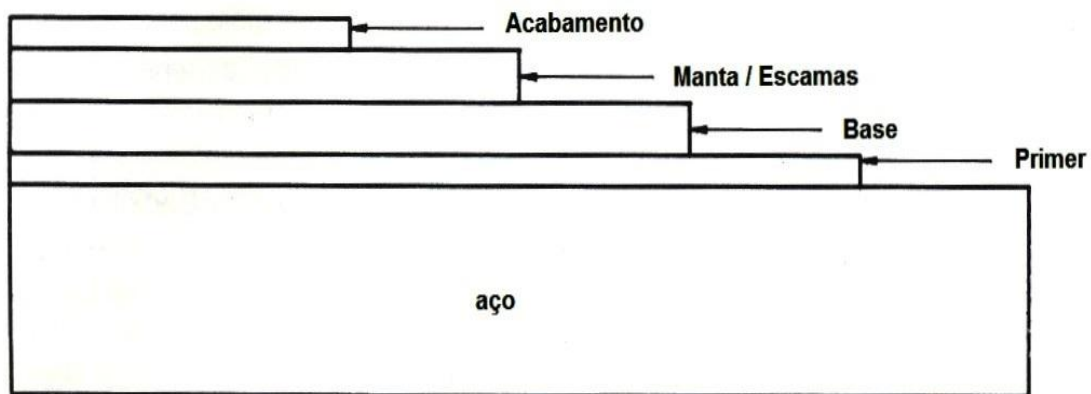
Nota 2: A parafina é adicionada à resina da seguinte maneira. Primeiro a parafina (ponto de fusão 55C) é fundida. Em seguida, uma parte dela é misturada com nove partes de estireno aquecido em banho Maria (deve ser evitada chama direta no estireno). Em seguida, 3% dessa solução é adicionada na resina.

2. A segunda é medindo a dureza da resina com durômetro Barcol GYZJ 934-1. A dureza Barcol dos revestimentos é mais baixa que a normalmente encontrada em equipamentos construídos inteiramente em compósitos. Isso acontece porque os revestimentos não desenvolvem altas temperaturas necessárias para avançar a interligação. A temperatura desenvolvida durante a cura dos revestimentos não passa de 40°C, o que resulta em baixa interligação da resina e em baixa dureza. Se o ambiente for muito agressivo e exigir maior grau de interligação, o revestimento deve ser pós-curado.

A figura 4 mostra o esquema de revestimento usado em substratos de aço.



Medindo a dureza. A dureza da resina é medida pela profundidade penetrada por agulha padrão submetida a uma força padrão.



Aço jateado, limpo e seco, com rugosidade mínima 100 microns.

Primer ou fundo, com 100 microns de resina epoxi, poliuretano ou vinil éster. Deve ser aplicado apenas se o revestimento não for aplicado no mesmo dia do jateamento. Os fundos de epoxi com pigmentos inibidores de corrosão (fosfato de zinco) são muito populares.

Base feita com 1 parte de resina e 4 partes de areia. A base é aplicada com desempenadeira e tem espessura de 1,5 mm.

Duas lâminas de manta M450. As mantas são colocadas manualmente e a resina é aplicada com rolo de pintor. As mantas devem ser compactadas com roletes e pincéis para eliminar bolhas de ar. As duas lâminas de manta acrescentam 2,0 mm à espessura do revestimento. Os ambientes muito agressivos exigem mais de 2 lâminas de manta.

Lâmina de escamas. As lâminas de escamas podem ser usadas como alternativa às de manta.

Ensaio de faísca. O spark test deve ser feito antes de aplicar o acabamento.

Acabamento feito com véu de superfície ou resina com 20% de escamas de 0,4 mm. A aplicação das escamas deve ser feita com rolo ou pistola, sendo necessárias três demãos de 0,20 mm para completar a espessura de 0,60 mm. Depois de aplicadas, as demãos devem ser alisadas com rolos de cerdas curtas, para deitar as escamas. Para facilitar o controle, as demãos podem ter cores diferentes. A última demão deve ser feita com resina parafinada.

Split-liner. A tecnologia split-liner é usada em ambientes muito agressivos, ou se a temperatura de trabalho for muito alta.

Figura 4 - Revestimento de substratos de aço.



Revestimento de tinas de aço em fábrica de celulose. Laminado feito com camada base, duas mantas M450, véu de superfície e topcoat parafinado. Foto cedida pela Beta Compósitos.

19 – Comentários finais. Vamos lembrar mais uma vez que as escamas devem deitar na aplicação para ficar paralelas à superfície do substrato. Nos filmes de tinta, que têm pequena espessura, isso ocorre naturalmente. Nos revestimentos de compósitos, de grande espessura, as escamas são deitadas alisando a superfície com rolos de lã embebidos em estireno. Os rolos de lã devem ter cerdas curtas.

O capítulo anterior discutiu a restauração de barreiras de corrosão envelhecidas em uso. Essa restauração nada mais é que um revestimento executado em substratos de compósitos. O que foi dito no capítulo anterior é essencialmente o mesmo que dissemos aqui. A única diferença está no teste de aderência, essencial para os substratos de compósitos, e que não é necessário para revestimentos.

A vida química dos revestimentos em substratos de aço é mais curta que a das barreiras de corrosão feitas em equipamentos construídos integralmente com compósitos. Existem três explicações para isso. As duas citadas na literatura são

- *As más condições de trabalho na execução de revestimentos no campo*
- *A menor interligação da resina devido à baixa temperatura no processo de cura do revestimento.*

Uma terceira causa é a maior pressão osmótica. Vimos no capítulo anterior que quando o substrato é impermeável – como é o caso do aço – toda a massa do revestimento fica plenamente saturada com água e sujeita a pressão osmótica plena. Esse tipo de coisa não ocorre nos equipamentos integrais, que sofrem pressão osmótica plena apenas no liner.

Muitas vezes o ambiente agressivo não ataca a resina ou as fibras, mas pode atacar o substrato. Um exemplo disso é a água salgada, que não ataca resinas, mas danifica substratos de aço. É por isso que o aço coberto com tinta de pequena espessura enferruja rapidamente quando colocado em contato com água salgada, mesmo que a tinta em si não seja atacada. Nesses casos, os revestimentos falham porque os substratos são atacados. Esse problema pode ser aliviado com revestimentos de grande espessura.

A tabela 3 resume as espessuras e os consumos teóricos de material para alguns esquemas de revestimentos aplicados sobre substratos de aço. Essa tabela serve de referência rápida para o engenheiro.

Substrato de aço			
Esquema	Espessura (mm)	Espessura total (mm)	Consumo teórico (kg/m²)
Primer	0,10	4,30	Primer: 0,12
Base	1,50		M450: 0,90
M450	1,05		Resina: 3,60
M450	1,05		Véu: 0,04
Véu	0,30		Areia: 2,20
Topcoat	0,30		
Substrato de aço			
Esquema	Espessura (mm)	Espessura total (mm)	Consumo teórico (kg/m²)
Primer	0,10	1,40	Primer: 0,12
Escama 1/8"	1,00		Escamas: 0,45
Topcoat	0,30		Resina: 1,40

Tabela 3

Espessuras e consumo teórico de materiais para dois esquemas de revestimento. Comparados aos revestimentos feitos com mantas, os feitos com escamas consomem menos material por metro quadrado.

Apêndice 1

Teste de faísca.

O teste de faísca serve para detectar discontinuidades em revestimentos aplicados sobre substratos condutores. O protocolo é baseado na diferença entre a rigidez dielétrica do ar (K_{ar}) e a rigidez dielétrica do laminado (K_{lam})

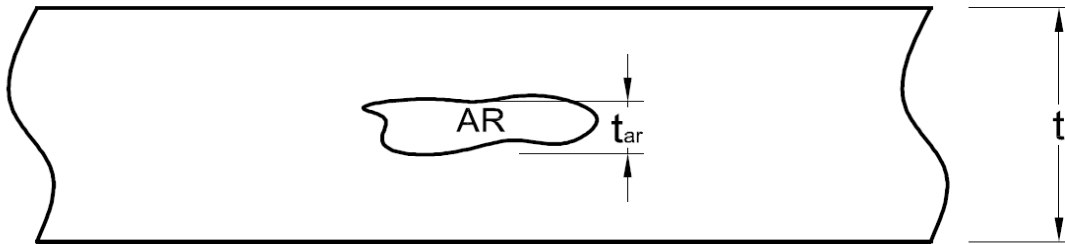


Figura 8

Mostra uma bolha de ar na seção de um laminado típico.

A figura 8 mostra uma bolha de ar encapsulada num revestimento típico. A voltagem máxima que esse revestimento é capaz de sustentar é dada pela soma da voltagem resistida pela parte íntegra dele, isto é, aquela constituída por resina com fibras, mais a resistida pelo ar presente na bolha. A expressão abaixo mostra como calcular essa voltagem.

$$V = K_{ar} \times (t_{ar}) + K_{lam} \times (t - t_{ar})$$

Onde

V é a voltagem resistida pelo laminado, expressa em KV

t é a espessura total do laminado, expressa em mm

t_{ar} é a soma das espessuras das bolhas de ar, expressa em mm

K_{ar} é a rigidez dielétrica do ar, expressa em KV/mm

K_{lam} é a rigidez dielétrica do laminado, expressa em KV/mm

A voltagem resistida pelo revestimento por mm de espessura é

$$\frac{V}{t} = K_{ar} \times \frac{t_{ar}}{t} + K_{lam} \times \left(1 - \frac{t_{ar}}{t}\right)$$

A equação acima computa a voltagem, em KV/mm, que falha o revestimento. Essa voltagem pode ser aplicada com equipamento de corrente alternada ou de corrente contínua.

Os equipamentos de corrente alternada têm as propriedades seguintes:

- São mais seguros para operar que os de corrente contínua.
- Exigem fonte externa de energia
- Formam capacitores com substratos metálicos e por isso não precisam ser conectados ao aço.
- Não funcionam em revestimentos aplicados sobre concreto, porque não formam capacitores com substratos maus condutores.

As observações seguintes valem para os equipamentos de corrente contínua:

- São menos seguros que os de corrente alternada
- Não exigem fonte externa de energia
- Não formam capacitores com o substrato e só funcionam se forem conectados a ele.
- Podem ser usados em revestimentos aplicados sobre substratos de concreto. Nesse caso, o concreto deve ser coberto com uma camada condutora de resina contendo 33% de grafite. Como dito antes, o equipamento de corrente contínua deve ser conectado a essa camada condutora.

A voltagem a ser usada no ensaio depende da qualidade desejada para o revestimento, isto é, da maior ou menor tolerância à presença de bolhas de ar. Essa voltagem pode ser calculada pela equação acima usando os valores seguintes para a rigidez dielétrica do ar e do laminado

$$K_{ar} = 1,8KV / mm \quad K_{lam} = 20KV / mm$$

Por exemplo, se aceitarmos que a soma das espessuras das bolhas de ar seja no máximo igual à metade da espessura do revestimento, isto é, $\frac{t_{ar}}{t} = 0,5$, então a voltagem a ser aplicada no ensaio é

$$\frac{V}{t} = 1,8 \times 0,5 + 20 \times (1 - 0,5) \cong 10KV / mm$$

O ensaio feito com 10 KV/mm identifica os pontos onde a soma das espessuras das bolhas de ar for maior que a metade da espessura do revestimento.

A literatura sobre revestimentos de compósitos cita voltagem de teste igual a 3,5 KV/mm, quando o ensaio é feito com equipamento de corrente contínua. Isso quer dizer que revestimentos de 4,0 mm não devem faiscar quando ensaiados com 14 KV. Essa voltagem me parece muito baixa, porque implica em

$$3,5 = 1,8 \times \frac{t_{ar}}{t} + 20 \times \left(1 - \frac{t_{ar}}{t}\right)$$

$$\frac{t_{ar}}{t} = 0,91$$

Ou seja, a voltagem de teste 3,5 KV/mm aceita revestimentos com falhas de 90% da espessura do laminado. Isso me parece inadequado.



Aparelho Holiday Detector regulado para tensão de saída de 14 KV

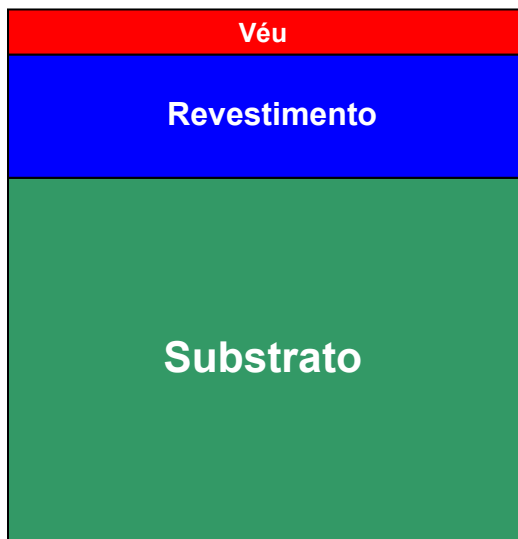


O teste de falsa é feito passando a escova energizada sobre a superfície do revestimento.

Apêndice 2

A tecnologia split-liner aplicada a revestimentos

A tecnologia split-liner foi desenvolvida para evitar trincas de liners operando em altas temperaturas ou em ambientes muito agressivos. Os fundamentos da tecnologia split-liner estão bem explicados no livro “Introdução aos Compósitos”. Em essência, essa tecnologia evita trincas por meio de uma lâmina externa de fibras picadas, aplicada sobre o liner. As fibras picadas impedem o crescimento de trincas e dessa maneira protegem o liner. A figura abaixo mostra uma lâmina de manta aplicada sobre o liner.



O diagrama na esquerda mostra o esquema de revestimento convencional, com o liner exposto ao ambiente agressivo. O diagrama na direita mostra a tecnologia split-liner, com a lâmina de fibras picadas sobre o liner. As fibras picadas impedem a propagação de trincas e mantêm a integridade do liner.

Capítulo 17

Revestimento sobre concreto

1 – Introdução. Os revestimentos em substratos de concreto têm algumas diferenças em relação aos aplicados em aço. Por exemplo, os primers de poliéster ou vinil éster devem ser evitados se a umidade do concreto exceder 2%. Para substratos úmidos, é melhor usar fundos de poliuretano ou de epoxi, mesmo que o revestimento seja feito com poliéster.

Se a umidade residual for muito alta, o concreto deve ser desumidificado com maçarico de propano. Maçaricos de querosene, ou outros combustíveis que não tenham combustão completa, devem ser evitados porque deixam resíduos oleosos no substrato.

A nata deve ser removida da superfície antes de aplicar o revestimento. Também devem ser eliminados os agentes de cura aplicados na superfície do concreto. Esses agentes são difíceis de ser percebidos no concreto curado, mas devem ser removidos, porque prejudicam a aderência do revestimento.

O concreto deve estar bem curado antes de receber o revestimento. Essa precaução é necessária, porque concretos novos encolhem ao completar a cura. Além disso, os concretos novos geralmente têm alto teor de umidade, o que não é bom para a aderência.

Em essência, os revestimentos devem ser aplicados sobre concreto limpo e seco, sem nata e sem resíduos de agentes de cura. As juntas e as trincas presentes no concreto são discutidas no apêndice deste capítulo.

Vejamos agora as recomendações para revestir substratos de concreto.

2 – Jateamento. O jateamento abrasivo é o melhor método para limpar e preparar substratos de concreto. Ele elimina a nata de concretagem, as partes soltas e frágeis da superfície e produz um substrato firme e áspero.

3 – Limpeza com ácido. Se o jateamento for muito difícil, a superfície do concreto deve ser lavada com solução 30% de ácido clorídrico. Aplique 1 litro dessa solução por metro quadrado de superfície, usando escova de cerdas duras para remover o material solto. O ácido reage com o hidróxido de cálcio do concreto e borbulha. A superfície deve ser escovada vigorosamente durante o borbulhamento. Depois de 10 ou 15 minutos, a efervescência cessa e o caldo pode ser removido com jato de água. A acidez da superfície é conferida com papéis indicadores de pH. A acidez residual pode ser neutralizada com solução de 1% de hidróxido de amônio. Feita a neutralização, a superfície deve ser novamente lavada com água. Essa técnica é usada para fazer revestimentos em áreas pequenas, ou onde o jateamento não pode ser feito.

4 - Primer ou fundo. Vimos no capítulo anterior, ao discutir o efeito escudo, que o primer controla a concentração do produto agressivo na superfície do substrato. Se essa concentração for muito baixa e se o produto for pouco agressivo, é provável que o revestimento dê proteção adequada ao concreto por um longo período.

Além dessa função, o primer serve também para selar e reforçar a superfície a ser revestida. A quantidade de primer a ser aplicada por metro quadrado depende da porosidade do concreto. A espessura final da camada, depois do enchimento dos poros, deve ficar próxima de 0,1 mm. A inspeção visual é feita duas horas após aplicar o primer. As áreas sem brilho indicam que o concreto absorveu o primer. O primer deve ser reaplicado nesses locais.

Nota 1: Se for desejado fazer teste de faísca, a resina do primer deve ser carregada com pelo menos 33% de grafite malha 200.

5 - Base. A camada base nivela as irregularidades da superfície. Ela tem a mesma função que nos substratos de aço. A aplicação é feita da mesma maneira, com desempenadeira, para dar espessura de 1,5 mm.

6 - Tecido. A lâmina de tecido serve para impedir que trincas no concreto propaguem para o revestimento. Ela deve ser laminada logo após a aplicação da base. Podem ser usados tecidos de 800 g/m², de 600 g/m² ou de 330 g/m².

Lâminas de tecido são usadas apenas em substratos de concreto, para evitar que eventuais trincas rompam o revestimento. A lâmina de tecido descola no local da trinca, sendo desviada para crescer por baixo dele, sem romper o revestimento. O tecido delamina numa faixa de largura Δ . Essa faixa absorve a dilatação da trinca e evita a ruptura do revestimento, como mostra a figura 1 e o apêndice 1 deste capítulo. Observe que a trinca propaga entre o tecido e a base, sem romper o revestimento. Os substratos de aço não trincam e por isso dispensam o uso de tecidos. Para substratos de aço, as lâminas de manta podem ser aplicadas diretamente sobre a base.

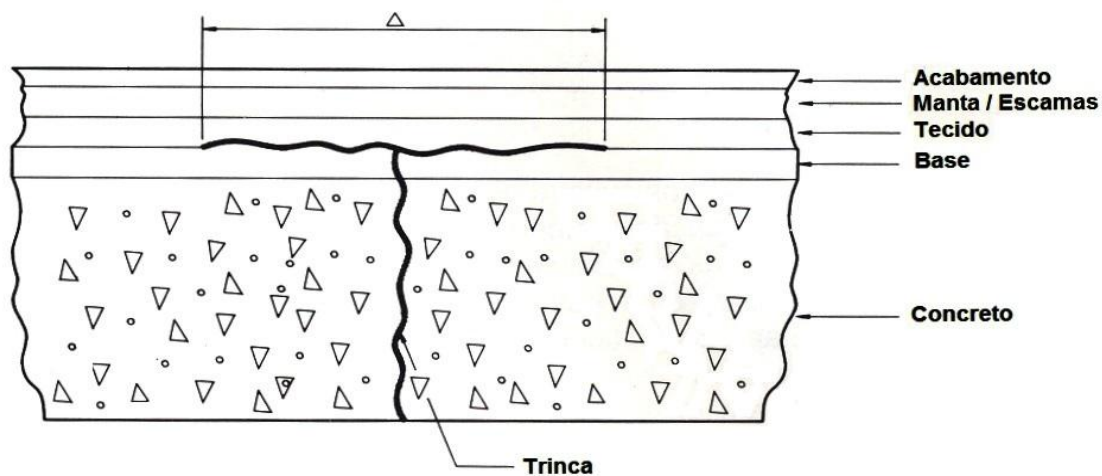


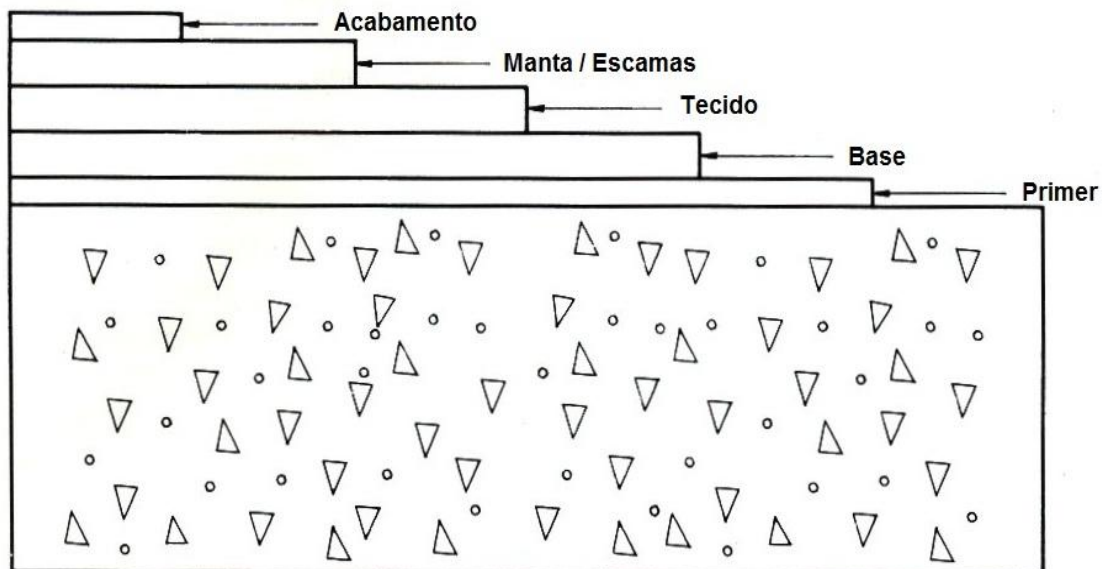
Figura 1

A trinca estrutural do concreto desvia e propaga entre o tecido e a camada base, delaminando uma faixa de largura Δ . Para soltar com facilidade, a lâmina de tecido é aplicada após a cura da camada base. Alguns aplicadores não concordam com esse procedimento. Dizem eles que o tecido deve ser comprimido na camada base antes que ela cure, para aumentar sua aderência a ela, o que contraria frontalmente nossa recomendação.

7 - Manta ou Escamas. Valem aqui as mesmas considerações feitas para substratos de aço.

8 - Acabamento. Valem aqui as mesmas considerações feitas para substratos de aço.

A figura 2 mostra o esquema de revestimento em substratos de concreto.



Concreto jateado (ou lavado com ácido), limpo e seco. Se lavado com ácido, neutralizar com solução de hidróxido de amônio.

Primer com 0,10 mm de resina aplicado com pincel, rolo ou pistola. Essa camada impregna e reforça a superfície do concreto.

Base com 1 parte de resina e 4 partes de areia. A camada base é aplicada com desempenadeira e tem espessura de 1,5 mm.

Tecido T800, T600 ou T330 laminado manualmente. A resina é aplicada com rolo.

Manta ou escamas. As camadas de escama devem ser aplicadas com desempenadeira e ter 0,8 mm de espessura. Usar escamas de 3,2 mm. As camadas de manta M450 têm 1,0 mm de espessura.

Acabamento com véu de superfície ou com 3 demãos de resina com 20% de escamas de 0,4 mm. A última demão deve ser com resina parafinada. Usar cores contrastantes para facilitar o controle da aplicação.

Split-liner usado se a temperatura de operação for alta e o ambiente for muito agressivo.

Figura 2 - Revestimento de substratos de concreto

A tabela 1 mostra as espessuras e o consumo de materiais para revestimentos de concreto

Substrato de concreto			
<i>Esquema</i>	<i>Espessura (mm)</i>	<i>Espessura total (mm)</i>	<i>Consumo teórico (kg/m²)</i>
<i>Primer</i>	<i>0,10</i>	<i>5,10</i>	<i>Primer: 0,12</i>
<i>Base</i>	<i>1,50</i>		<i>T800: 0,80</i>
<i>T800</i>	<i>0,85</i>		<i>M450: 0,90</i>
<i>M450</i>	<i>1,05</i>		<i>Resina: 4,10</i>
<i>M450</i>	<i>1,05</i>		<i>Véu: 0,04</i>
<i>Véu</i>	<i>0,30</i>		<i>Areia: 2,20</i>
<i>Topcoat</i>	<i>0,30</i>		

Tabela 1

Espessuras e consumo teórico de materiais para revestimento de concreto.



Os revestimentos de compósitos são muito usados para proteger tanques e outras estruturas de concreto. Cortesia Fibra Engenharia.

Apêndice

Trincas e juntas de dilatação em substratos de concreto.

Não devemos esperar que uma fina casca de revestimento seja capaz de impedir as dilatações de uma grande massa de concreto. As dilatações do concreto devem ser absorvidas (e não resistidas) pelo revestimento. Pequenas trincas superficiais não devem incomodar o aplicador. Porém, as trincas passantes (trincas estruturais), assim como as juntas de dilatação, requerem atenção especial. Nossa sugestão para vencer trincas estruturais e juntas de dilatação em substratos de concreto é mostrada na Figura 3.

Como vemos na figura 3, nossa sugestão consiste em absorver a dilatação como flexão do revestimento sobre uma saliência formada por meia cana de espuma de poliuretano, de papelão ou de PVC, centrada ao longo da trinca. O raio R da saliência é calculado pela expressão

$$R = \sqrt{\frac{2,13 \times \Delta l \times t}{\varepsilon}}$$

Onde

R – Raio da saliência, ou protuberância.

Δl – Oscilação máxima da abertura da trinca ou junta de dilatação (inverno/verão)

t – Espessura do revestimento sobre a saliência

ε – Alongamento admissível para o revestimento

Exemplo 2. Calcular o raio da meia cana para uma junta de dilatação revestida com base de areia (1,5 mm), tecido T800 (0,85 mm), 1 manta M450 (1,0 mm) e véu de superfície (0,5 mm). A oscilação máxima da abertura da junta de dilatação, considerando as temperaturas de inverno e de verão, é $\Delta l = 2,0$ mm. A espessura do revestimento é 3,75 mm. Como a camada base não é aplicada na meia cana, a espessura $t = 3,75 - 1,5 = 2,25$ mm. O alongamento admissível nesse caso, é $\varepsilon = 0,002$.

O raio de curvatura da meia cana deve ser

$$R = \sqrt{\frac{2,13 \times \Delta l \times t}{\varepsilon}}$$

$$R = \sqrt{\frac{2,13 \times 2,0 \times 2,25}{0,002}} = 70 \text{ mm}$$

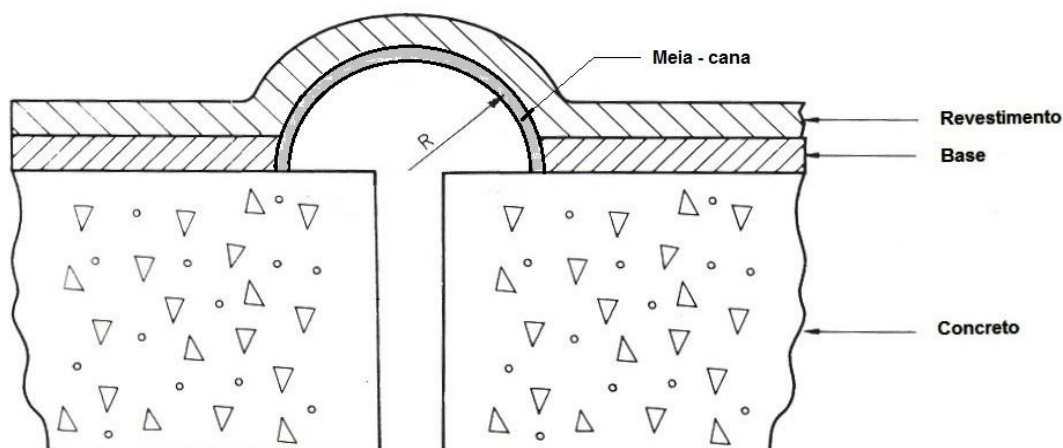


Figura 3

As dilatações do concreto são absorvidas como flexão na meia cana de raio R



PREFÁCIO DO AUTOR

Quando perguntado como teve as idéias para escrever sua magnífica obra sobre a Teoria da Gravitação Universal, Isaac Newton respondeu:

“Eu pensei no assunto”

Se me perguntassem de onde tirei as idéias para escrever estes livros eu diria essencialmente a mesma coisa. Sempre trabalhei como assistente técnico para compósitos desde o início de minha vida profissional, em 1971. Nunca fiz outra coisa, e isso me fez pensar muito no assunto.

Estes anos focados em um único tema produziram cinco livros.

- Durability of Industrial Composites
- Introdução aos compósitos Industriais
- Cura e pós-cura de resinas poliéster e vinil éster
- Propriedades mecânicas de compósitos.
- Cálculo estrutural de tanques e tubos

Estes livros estão recheados de conceitos, de explicações e de exemplos numéricos cuidadosamente escolhidos para guiar e formar especialistas. A abordagem profunda e detalhada procura atender as necessidades de quem trabalha em projeto, fabricação e manutenção de equipamentos industriais de compósitos.

Eu coloquei nestes livros praticamente tudo que os profissionais precisam saber para construir carreiras sólidas. O esforço foi grande. A atenção aos detalhes foi imensa. É minha esperança que os leitores encontrem nesses livros a inspiração para criar novos conhecimentos.

Mas, hábitos arraigados são difíceis de mudar. Eu sei que muitas das inovações aqui introduzidas não terão impacto imediato na tecnologia dos compósitos. Elas vão influenciar o futuro, quando os jovens leitores de hoje assumirem posições de comando.

Passos, Minas Gerais, 11 de Dezembro de 2022.

ABC DOS COMPÓSITOS

1 – Introdução. As substâncias simples são formadas por átomos de um único elemento. O oxigênio, o hidrogênio e o cloro são exemplos de substâncias simples. As substâncias compostas são contituídas por átomos de elementos diferentes. A água contém átomos de oxigênio e de hidrogênio e por isso é uma substância composta.

Os materiais compostos são obtidos misturando substâncias que podem ser simples ou compostas. A salmoura é um exemplo de material composto, resultante da mistura de duas substâncias compostas, água e cloreto de sódio. O aço é um material composto formado pela mistura de substâncias simples, como ferro, carbono e outros metais.

Repetindo, as substâncias simples são formadas por um único tipo de átomo, isto é, por um único elemento. As substâncias compostas resultam da combinação de átomos diferentes. Os materiais compostos são obtidos misturando substâncias que podem ser simples ou compostas.

Os compósitos são uma classe especial de materiais compostos. Em sentido amplo, os compósitos são definidos como “*materiais compostos estruturais, com duas ou mais fases macroscópicas e que têm propriedades mecânicas melhores que as de cada fase considerada isoladamente*”. Assim, os compósitos formam um grupo especial dentro dos materiais compostos. As propriedades que caracterizam os compósitos e os colocam numa classe especial são:

- *Eles são materiais estruturais*
- *Que têm duas ou mais fases distintas e visíveis macroscopicamente*
- *Que têm propriedades mecânicas superiores às de cada fase considerada isoladamente.*

A fase contínua dos compósitos é conhecida como matriz. A fase descontínua pode ser chamada de carga, de agregado ou de reforço, dependendo do tamanho e do formato de suas partículas. A madeira e o concreto são dois compósitos muito conhecidos. A madeira é formada por fibras de celulose (fase descontínua) envolvida por matriz (fase contínua) de linina. O concreto é formado por uma fase descontínua de agregado em matriz de cimento.

O conceito amplo de compósitos abrange materiais como madeira e concreto. Porém, em sentido restrito, os compósitos são entendidos como materiais estruturais com matriz polimérica (plástico) reforçada por fibras.

Assim, em sentido restrito, quando falamos em compósitos queremos dizer materiais compostos resultantes da combinação de matriz de plástico reforçada com fibras. As resinas mais usadas para a fase plástica são as termofixas da família dos poliésteres e dos

epóxies, seguidas de algumas termoplásticas como as poliamidas e outras. As fibras mais populares são as de carbono e as de vidro.

As resinas poliéster termofixas são muito usadas como matrizes de compósitos moldados por contato, porque elas são fáceis de ser transformadas em plástico. Elas são processadas no estado líquido e curam (isto é, transformam em plástico) na temperatura do ambiente usando moldes simples e baratos. A cura na temperatura do ambiente e sem exigir moldes caros viabiliza a produção de peças grandes e complexas em pequenas escalas. Este livro trata apenas dos compósitos feitos de poliéster e fibras de vidro.

Existem varios processos para produzir peças de compósitos, mas neste trabalho vamos tratar apenas dos feitos em moldes abertos por laminação manual, com pistola ou por enrolamento. Vamos começar apresentando as matérias-primas. Depois mostraremos os processos.

2 – As matérias –primas. As matérias primas, como as fibras de vidro, o catalisador, o acelerador, o poliéster, e outras que serão descritas depois, diferem dos materiais de consumo por fazerem parte das peças acabadas. Os materiais de consumo, como o desmoldate, os solventes para limpeza, as lixas, os pincéis e outros, são usados nos processos, mas não integram o produto final.

Vamos começar com a resina. A classificação dos poliésteres insaturados é feita de modo a identificar a matéria prima que os caracteriza. Por exemplo:

• <i>Poliéster PET</i>	<i>feito com Poli Etileno Tereftalato.</i>
• <i>Poliéster ortoftálico</i>	<i>feito com ácido Ortoftálico</i>
• <i>Poliéster isoftálico</i>	<i>feito com ácido Isoftálico</i>
• <i>Poliéster tereftálico</i>	<i>feito com ácido Tereftálico</i>
• <i>Poliéster DCPD</i>	<i>feito com Di Ciclo Penta Dieno</i>
• <i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>feito com Bisfenol A</i>
• <i>Poliéster iso-NPG</i>	<i>feito com ácido Isoftálico e Neo Pentil Glicol</i>

Essas resinas têm alto peso molecular, podendo ser sólidas na temperatura do ambiente. Elas são usadas no estado líquido, diluídas em solvente reativo (estireno) como veremos a seguir. A mistura líquida resultante (estireno e resina) é ativada para curar na temperatura do ambiente. Quando dizemos que os poliésteres insaturados são líquidos, queremos dizer que a mistura da resina com o estireno é líquida. Os polímeros de poliéster, sem o estireno, têm alto peso molecular e podem ser sólidos na temperatura do ambiente.

As resinas ortoftálicas são usadas em ambientes pouco agressivos. As isoftálicas e as tereftálicas podem ser usadas em ambientes ácidos moderadamente agressivos. As bisfenólicas, de maior inércia química, são usadas em ambientes muito agressivos. Todas elas são diluídas em estireno, são processadas no estado líquido, sendo curadas sem pressão e na temperatura do ambiente. A cura na temperatura do ambiente é conhecida como cura a frio. Ela acontece quando a resina é ativada quimicamente por substancias

conhecidas como catalisadores e aceleradores. A cura transforma a resina líquida em plástico termofixo, isto é, um tipo de plástico infusível e insolúvel.

Para a cura acontecer na temperatura do ambiente, o sistema formado pela resina e pelo estireno precisa ser ativado por catalisadores e aceleradores específicos. O catalisador mais usado para fazer cura a frio é o peróxido de metil-etil-cetona, mais conhecido como MEKP. O MEKP é um líquido incolor que ao ser decomposto libera radicais livres que iniciam a cura dos poliésteres insaturados. A grande vantagem do MEKP sobre outros catalisadores é a facilidade com que ele mistura na resina. Isso permite que ele seja usado no processo de laminação com pistola, onde a mistura ocorre imediatamente antes da laminação. Para dar cura adequada, a quantidade de MEKP não deve ser menor que 1% nem maior que 3% do peso da resina.

O acelerador que faz dupla com o MEKP é um líquido de cor escura conhecido como “cobalto”. O “cobalto” encontrado no mercado contém 6% de cobalto e, nessa concentração, ele deve ser usado em teores que variam entre 0,1% e 0,5% do peso da resina. Se a temperatura ambiente for muito baixa pode ser necessário adicionar também um pouco de DMA (dimetil anilina) para auxiliar o cobalto. Esse sistema de três componentes, formado por um catalisador (MEKP) e dois aceleradores (cobalto e DMA), não é de uso muito comum. O usual é usar apenas a dupla MEKP e Cobalto, sem o DMA.

O estireno é um líquido incolor que serve duas finalidades. A primeira é reduzir a viscosidade da resina para ela ficar líquida na temperatura do ambiente. A segunda é interligar as moléculas de poliéster no processo de cura, para transformá-lo de líquido em sólido. Assim, o poliéster era sólido antes de ser diluído em estireno, fica líquido depois dessa diluição, e se torna outra vez sólido depois de curar por interligação com o estireno.

As cargas minerais são usadas principalmente para reduzir custos. As principais cargas minerais usadas para essa finalidade são a calcita (carbonato de cálcio moído) e a areia. A areia é uma carga inerte que não é atacada por produtos agressivos. A calcita, porém, não é inerte e só deve ser usada em peças que trabalhem em ambientes secos. Outras cargas, como o talco, o carbonato de cálcio precipitado, a argila, etc, são menos usadas, porque têm granulometria muito fina e aumentam a viscosidade da resina.

Algumas cargas dão propriedades especiais aos laminados, como é o caso da alumina hidratada, que tornam as peças retardantes de chamas e auto-extinguíveis.

Em resumo, para reduzir custos, o laminador deve escolher entre carga de areia ou de calcita. A calcita deve ser misturada na resina antes da laminação. A areia, por ser muito abrasiva, deve ser aplicada em separado, sem ser misturada na resina.

Vamos agora falar sobre os gelcoats. Os gelcoats têm três funções.

- Substituir a pintura, para dar às peças acabamento liso, brilhante e colorido.
- Proteger a superfície da peça contra a ação das intempéries e do meio ambiente.

- Servir de base para pintura nas peças que, por uma razão qualquer, devam ser pintadas.

Os gelcoats são muito complexos, obtidos misturando vários ingredientes, como resina poliéster, carga mineral, absorvedor de UV, pigmentos, agente tixotrópico, desaerante e aditivo auto-nivelante. Devido a essa complexidade e também por serem muito visíveis e aparentes, os gelcoats são responsáveis pela grande maioria dos problemas encontrados na laminação. A seguir falamos sobre os principais ingredientes usados para fazer gelcoats

Os pigmentos são fornecidos como partículas sólidas aglomeradas e insolúveis no sistema resina-estireno. Eles servem para dar cor e opacidade aos gelcoats. As partículas aglomeradas são muito grandes e reduzem o brilho do gelcoat, além de diminuir os poderes de cobertura e de tingimento do pigmento. Por isso, os aglomerados devem ser moídos e dispersos em pastas antes de ser usados para fazer gelcoats

Os pigmentos usados para fazer gelcoats são moídos e dispersos em pasta não reativa feita de poliéster sem estireno. A remoção do estireno reduz drasticamente a capacidade de cura dessa resina e por isso ela é chamada de “não reativa”. De fato, ela é reativa, porque é sintetizada com ácido maleico. Mas, como ela não tem estireno, essa reatividade é muito pequena. Portanto, os pigmentos são adicionados nos poliésteres dispersos em pastas não reativas.

Os corantes, ao contrário dos pigmentos, são solúveis na resina e permitem a fabricação de gelcoats coloridos e transparentes. Assim, para fazer gelcoats coloridos e transparentes, os pigmentos devem ser substituídos por corantes. Esse tipo de gelcoat, porém, é raramente usado.

O agente tixotrópico evita que o gelcoat líquido escorra quando aplicado em paredes inclinadas. Ele é muito importante, porque os gelcoats são aplicados em camadas espessas (0,5 mm) que têm grande tendência a escorrer em paredes inclinadas.

Outro aditivo muito importante para os gelcoats é o absorvedor de UV, que serve para dar proteção contra a ação dos raios solares. Essa proteção é essencial porque o gelcoat forma a superfície externa e visível das peças.

Existem outros ingredientes usados para fazer gelcoats, como os desaerantes (facilitam a remoção do ar ocluído durante a laminação) e os aditivos auto-nivelantes, que servem para reduzir a aparência de “casca de laranja” na superfície das peças.

Deixando o gelcoat, vamos agora falar sobre as fibras de vidro. As fibras servem para reforçar e dar estabilidade dimensional às peças de compósitos. A laminação manual é feita usando mantas ou tecidos. As mantas têm gramagens nominais de 225 g/m², 450 g/m² ou 600 g/m². As mantas de 225 g/m² (espessura 0,5 mm por lâmina) facilitam a remoção de ar e são muito usadas para laminar sobre gelcoats. As mantas M450 (1,0 mm por lâmina) dão um equilíbrio satisfatório entre produtividade e facilidade de remoção do

ar. As mantas M600 (1,4 mm por lâmina) são muito pesadas para ser usadas sobre gelcoats, sendo usadas para aumentar a produtividade na laminação de peças de grande espessura.

Os tecidos usados para laminação manual tem gramagens de 200g/m², 300 g/m², 600/m² ou 800 g/m². Os tecidos de malha aberta, como os T600 ou T800 não devem ser usados sobre gelcoats, porque marcam as superfícies das peças. Para evitar essa marcação, os tecidos só devem ser laminados depois da aplicação de pelo menos duas mantas sobre o gelcoat. Os tecidos servem para aumentar a resistência dos laminados a cargas de impacto. Eles são muito usados na construção de cascos de embarcações.

A laminação com pistola é feita com fibras contínuas conhecidas como roving. As fibras contínuas são cortadas antes de ser impregnadas com a resina poliéster. O roving tem custo mais baixo que as mantas e que os tecidos e por isso é muito usado nos processos de laminação com moldes abertos.

Os poliésteres só podem ser usados em aplicações estruturais se reforçados com fibras de vidro. A combinação de fibras de vidro com resinas poliéster produz um material compósito que tem boa estabilidade dimensional e excelentes propriedades mecânicas. Os compósitos são muito usados para substituir metais em aplicações estruturais.

É claro que as propriedades mecânicas dos compósitos melhoram com o aumento do teor de fibras. Esse teor depende do arranjo das fibras no laminado. Por exemplo, quando o laminado é feito com fibras picadas (manta ou roving), esse teor pode variar entre 20% e 40% por peso. O laminador pode se esforçar e fazer laminados com menos de 20% ou com mais de 40% de vidro, mas isso não é fácil, porque nesses extremos os laminados ficam muito molhados ou muito secos. Se o laminador não se esforçar para obter esses teores extremos, mas deixar que a resina aceite a quantidade de vidro que lhe é natural, os laminados feitos com fibras picadas terão teor médio de vidro igual a 30%. Os cálculos para estimar os custos e as propriedades mecânicas de laminados feitos com fibras picadas consideram o teor de vidro igual a 30% por peso.

Os laminados feitos com fibras contínuas unidirecionais (conhecidas como fibras UD) têm teor de vidro igual a 70% por peso.

Terminamos aqui nossos comentários sobre as matérias primas usadas nos processos de molde aberto. Vamos agora falar sobre os materiais de consumo.

3 – Materiais auxiliares. Os desmoldantes são usados para impedir que a peça cole no molde. Existem três tipos de desmoldantes no mercado. O primeiro é o álcool polivinílico, também conhecido como PVAL, que forma filme sobre a superfície do molde e impede que a peça cole nele. As grandes vantagens do álcool polivinílico são sua infalibilidade como desmoldante e o fato dele ser facilmente removível da superfície da peça. A desvantagem é que ele é destruído durante a desmoldagem e deve ser reaplicado sempre que for feita uma nova laminação.

O segundo desmoldante é formado por uma mistura de cera de carnaúba, cera de abelha, parafina e solventes. Esse desmoldante é conhecido na indústria simplesmente como “cera desmoldante”, sendo muito usado nos processos de laminação com molde aberto. Ao contrário do PVAL, a cera não forma filme sobre o molde e por isso não é infalível como desmoldante.

A cera não é destruída durante a desmoldagem e uma aplicação dela serve para fazer várias peças. As ceras são difíceis de remover e isso pode ser um problema nas peças que devem ser pintadas.

O terceiro tipo de desmoldante é conhecido como semipermanente. Esse tipo de desmoldante adere no molde e não contamina as peças. Esse fato é muito apreciado nas peças que precisam ser pintadas e que devem ter superfícies sem desmoldantes para não afetar a aderência da tinta. Os desmoldantes semipermanentes tem esse nome porque aderem ao molde e permitem múltiplas desmoldagens com uma única aplicação.

Os solventes servem para limpar os roletes, os pincéis e outras ferramentas usadas na laminação. Os mais comuns são a acetona e o thinner, o mesmo thinner usado como solvente de tintas. Esses solventes não são reativos e por isso não devem ser usados para diluir resinas ou gelcoats. Essa diluição, se necessária, deve ser feita apenas com solvente reativo, como o estireno.

Os processos de “molde aberto” usam também facas, espátulas, pincéis, roletes, lixas e outros materiais e ferramentas. Mais adiante veremos as aplicações dessas ferramentas e desses materiais de consumo.

O entendimento do mecanismo de cura dos poliésteres facilita a descrição dos processos de laminação com molde aberto. A cura acontece quando o estireno reage com as insaturações do ácido maleico que estão presentes na resina.

4 – O processo de cura. A cura começa quando a resina líquida é ativada pela adição do cobalto (acelerador) seguido do MEKP (catalisador). O cobalto atua no MEKP, que por sua vez atua no estireno e no poliéster e assim tem início a cura. O estireno interliga com as moléculas do poliéster, formando com elas uma estrutura reticulada tridimensional. Enquanto o estireno permanece sem reagir com o poliéster, ele atua como solvente e a massa é líquida. A adição do cobalto e do MEKP inicia a interligação. A partir desse ponto, a resina passa gradualmente do estado líquido ao estado sólido. Essa transformação não acontece imediatamente após a ativação, porque a resina vem aditivada de fábrica com uma substância conhecida como inibidor, que retarda a ação da dupla cobalto-MEKP. A interligação começa somente depois do inibidor ser consumido. O tempo transcorrido entre a adição do MEKP e o início da interligação é conhecido como tempo de gel ou tempo de gelificação.

O tempo de gel depende dos teores de catalisador e de acelerador adicionados pelo laminador. Depende também da temperatura ambiente e do teor de inibidor que o

fabricante colocou na resina. O laminador deve aplicar a resina imediatamente após a adição do MEKP e antes dela gelificar.

A cura acontece com liberação de calor, que pode causar grande aumento de temperatura e empenamento da peça. A cura deve acontecer com a peça no molde e a desmoldagem não deve ser feita antes dela estriar.

5 – Os moldes abertos. Os moldes abertos usados para laminação manual ou a pistola podem ser feitos de madeira ou de compósitos. Os de madeira têm custo baixo e vida curta. Eles devem ser usados apenas para pequenas produções, para fazer no máximo 50 peças.

Os moldes de compósitos custam mais caro que os de madeira, mas podem ser usados para produzir um grande número de peças. Informações detalhadas sobre como construir, manter e reparar moldes de compósitos podem ser encontradas no capítulo 6.

Os moldes devem reproduzir com fidelidade todos os detalhes desejados para a superfície das peças. As reentrâncias e as saliências, bem como todos os detalhes e os acabamentos especiais, devem ser construídos neles para que possam ser transferidos para as peças. Para evitar deformações, os moldes de compósitos devem ser enrijecidos com nervuras de aço ou de madeira. Para facilitar a desmoldagem, eles devem ser construídos com bicos para ar comprimido.

6 – A laminação manual. Podemos agora iniciar a descrição dos processos de laminação com molde aberto, começando com a laminação manual. O processo começa com a aplicação do desmoldante. A cera deve ser espalhada e polida antes da evaporação dos solventes. Devem ser aplicadas várias demãos sucessivas de cera, sempre polindo a demão anterior antes de aplicar a seguinte. Depois de encerado, o molde pode ser usado várias vezes (talvez 5 vezes) antes de ser necessária uma nova aplicação.

Em seguida vem o gelcoat. Como a cura vai acontecer na temperatura do ambiente, o gelcoat deve ser ativado com Cobalto e com MEKP. O Cobalto é difícil de ser misturado e por isso deve ser adicionado antes do MEKP, em uma quantidade grande de gelcoat. A mistura pode ser feita com batedores simples, tipo hélice. Para a cura acontecer é necessário que o gelcoat seja ativado com Cobalto e com MEKP. Portanto, o gelcoat contendo apenas Cobalto (sem MEKP) não corre o risco de curar na temperatura do ambiente.

Depois de acelerado com cobalto, o gelcoat é transferido para um vasilhame menor, onde será catalisado. A cura começa imediatamente após a adição do MEKP. Por isso a catalisação é feita adicionando MEKP apenas no material que vai ser aplicado de imediato. O MEKP pode ser misturado por agitação manual, usando espátula de madeira, bague de vidro ou outro objeto que sirva essa finalidade. Isso pode ser feito assim, porque o MEKP mistura com grande facilidade nas resinas.

No processo manual o gelcoat é aplicado com pistolas de caneco, do mesmo tipo das usadas para aplicar tintas em pintura convencional. Essas pistolas devem ter bicos grandes para facilitar a aplicação de gelcoats de alta viscosidade. Algumas vezes o gelcoat é aplicado sem pistola, usando pincéis ou rolos. Isso pode ser feito, mas as pistolas dão melhor acabamento.

O gelcoat deve cobrir a superfície do molde com uma camada de 600 g/m² a 1000 g/m², aplicada de uma só vez. Essa camada deve ser aplicada de maneira uniforme em várias passadas da pistola, para facilitar o escape do ar. Deve ser lembrado que o gelcoat, ao contrário das tintas, é aplicado em camadas de grande espessura (0,3 mm a 0,5 mm), que dificultam o escape do ar oculto. Por isso o gelcoat deve ser aplicado com várias passadas da pistola.

A espessura do gelcoat é medida antes da gelatinização, e deve ficar entre 0,3 mm e 0,5 mm. Se o gelcoat tiver espessura muito pequena, inferior a 0,3 mm, ele corre o risco de enrugar ao ter contato com o estireno da resina do laminado estrutural. Por outro lado, se a espessura for maior que 0,5 mm, a peça fica suscetível a empenamento e a trincas superficiais.

O laminado estrutural pode ser aplicado depois do gelcoat atingir um grau de cura suficiente para resistir ao ataque do estireno da resina de laminação. Se o laminado estrutural for aplicado antes do tempo de toque, o estireno pode atacar e enrugar o gelcoat. Para saber se a laminação pode ser feita com segurança, o laminador deve fazer um teste rápido, conhecido como “teste de toque”.

O teste de toque é feito tocando o gelcoat com a ponta do dedo. Se o gelcoat marcar o dedo, ele ainda está suficientemente curado. Nesse caso o laminador esperar um pouco e repete o teste de toque.

O laminado estrutural pode ser aplicado quando o gelcoat atingir o tempo de toque, isto é, quando ele não manchar o dedo ao ser tocado. Vamos mostrar como aplicar o laminado estrutural. Da mesma maneira que o gelcoat, a resina de laminação também deve ser ativada com cobalto e com MEKP. Primeiro o cobalto é adicionado em uma quantidade grande de resina.

Parte dessa resina é transferida para vasilhames menores, onde a ativação é completada com a adição do MEKP. A adição do MEKP é feita apenas na resina a ser usada de imediato. Lembre-se que o material catalisado deve ser aplicado dentro do tempo de gel. Se uma quantidade muito grande de resina for catalisada, ela pode gelar antes de ser aplicada e deve ser descartada. A laminação manual de peças grandes exige que a catalisação seja feita várias vezes em quantidades pequenas de resina previamente acelerada.

A laminação da primeira lâmina estrutural é iniciada banhando a superfície do molde (coberta pelo gelcoat) com resina devidamente catalisada e acelerada. Isso pode ser feito com pincel ou com rolo de lã. As mantas de fibras de vidro devem ser aplicadas antes da

gelatinização dessa resina. A manta de fibras de vidro deve ser previamente cortada com faca ou tesoura antes de ser colocada no molde.

A laminação prossegue aplicando o poliéster com pincéis ou com rolos de lã. O laminado deve ser compactado com roletes para impregnar as fibras e eliminar as bolhas de ar. A espessura final da peça é obtida aplicando várias lâminas de manta. É por isso que as estruturas de compósitos são conhecidas como “laminados” e os processos de moldagem como “laminação”.

Os tecidos de fibras de vidro são usados em aplicações que exijam alta resistência a impacto. Eles são laminados como as mantas, ou seja, são cortados e aplicados do mesmo modo que elas. Apesar de mais fáceis de impregnar que as mantas, os tecidos também devem ser roletados para eliminar bolhas de ar.

Os tecidos pesados e de malha aberta, como os T600 ou T800, não devem ser aplicados diretamente sobre gelcoats. Eles devem ser isolados do gelcoat por pelo menos 2 mm de manta. Esses 2 mm de fibras picadas evita que o desenho do tecido marque o gelcoat.

Os rolos, os roletes e os pincéis usados no processo de laminação manual devem ser lavados com thinner ou com acetona. Essa limpeza deve ser feita antes da resina curar.

Depois de laminada, a peça fica no molde até completar a cura. O corte das rebarbas pode ser feito com a peça no molde, logo após a resina atingir um estágio intermediário de cura. Nessa condição a rebarba pode ser cortada com faca ou espátula. A laminação está terminada. Como a resina libera calor ao curar a peça deve permanecer no molde até esfriar. A desmoldagem prematura, antes do esfriamento, causa empenamento e afeta o acabamento da peça.

A desmoldagem é feita inserindo cunhas de madeira entre o molde e a peça. Algumas peças mais complicadas só saem do molde com a ajuda de ar comprimido. As estruturas de compósitos são leves e fáceis de ser manuseadas. A superfície da peça reproduz com precisão os detalhes do molde. A peça moldada com gelcoat sai do molde acabada e na cor desejada, sem necessitar pintura.

Vamos agora abrir um parêntese para mostrar uma modalidade um pouco mais sofisticada de laminação manual. Essa variante do processo manual é feita com roving em lugar de manta. O roving é cortado em picotadores pneumáticos e as fibras são espalhadas sobre o molde. Esse processo é essencialmente o mesmo usado para a laminação manual clássica. O desmoldante e o gelcoat são aplicados no molde, a resina é laminada depois do tempo de toque, etc. A única diferença é que a manta é substituída por roving.

A resina é aplicada com pincéis ou com rolos de lã. Comparado com a manta, o roving picado tem custo menor e é mais fácil de laminar em moldes complexos.

A espessura das peças feitas com manta depende do número de lâminas e da gramagem delas. Assim, uma peça feita com 3 mantas M450 tem espessura 3,5 mm, sendo 3,0 mm de laminado estrutural (cada manta M450 acrescenta 1,0 mm à espessura) e 0,5 mm de gelcoat. Se a laminação for feita com roving, a espessura final depende da habilidade do operador.

7 – Laminação com pistola. Vamos descrever a laminação com pistola. Nesse processo as fibras de vidro, a resina e o gelcoat são aplicados com máquinas especialmente construídas para essa finalidade.

Vamos iniciar a discussão descrevendo as máquinas usadas para aplicar gelcoats. Essas máquinas são acionadas por ar comprimido e têm três tanques, um para o gelcoat, outro para o MEKP e o terceiro para o solvente de limpeza. Elas usam gelcoats pré-acelerados e não têm tanque para cobalto.

O gelcoat e o MEKP são bombeados até a pistola de aplicação onde são misturados e atirados contra o molde. Nas máquinas de mistura interna, como indicado pelo nome, o MEKP é misturado com o gelcoat dentro da pistola. É claro que essas pistolas devem ser lavadas com solvente depois da laminação, para evitar entupimento se o gelcoat curar dentro delas. As bombas usadas para bombear o MEKP e o gelcoat são ligadas por braço escravo que garante a precisão da dosagem do catalisador qualquer que seja a vazão do gelcoat. As máquinas de mistura externa não são usadas para aplicar gelcoat.

As máquinas laminadoras aplicam as fibras e a resina do laminado estrutural. Elas diferem das gelcoateadeiras por terem um cortador para as fibras de vidro. O tanque para o catalisador, a resina pré-acelerada, as bombas ligadas pelo braço escravo e a pistola de laminação, seguem essencialmente o mesmo conceito das gelcoateadeiras. Em geral as laminadoras fazem a mistura do MEKP com a resina fora, e não dentro, da pistola. Essas pistolas de mistura externa dispensam o uso de solvente para limpeza.

Nas gelcoateadeiras, ao contrário das laminadoras, a mistura do MEKP é geralmente feita dentro da pistola. Isso deve ser assim porque os gelcoats são muito sensíveis e exigem uma grande homogeneização na mistura com o MEKP, o que é difícil de ser conseguido em máquinas de mistura externa.

Voltando à máquina laminadora, a resina pré-acelerada encontra o catalisador dentro (mistura interna) ou fora (mistura externa) da pistola, onde é feita a mistura. Ao sair da pistola o jato de resina catalisada encontra as fibras picadas e o conjunto é atirado contra o molde. A partir daí o processo de cura tem início e a resina começa a passar gradualmente do estado líquido ao estado de gel e depois ao estado sólido.

O molde deve ser encerado com várias demãos de cera desmoldante, que devem ser polidas antes da evaporação dos solventes. A superfície do molde deve estar bem polida e brilhante para transferir essas qualidades à peça moldada. Sobre esse molde é aplicado o gelcoat. Como na laminação manual, o gelcoat deve ser aplicado em uma demão. Para

facilitar a remoção do ar, essa demão deve ser aplicada com várias passadas rápidas da pistola.

O teor de catalisador é ajustado acertando a posição do braço escravo que conecta as bombas de MEKP e de gelcoat. Como a mistura do gelcoat acontece dentro da pistola (mistura interna) no momento da aplicação, o teor de catalisador pode ser ajustado para dar cura rápida. Entretanto, devemos tomar cuidado para que esse teor não seja maior que 3% nem menor que 1,5%. O laminador deve aplicar entre 600 gramas e 1000 gramas de gelcoat por metro quadrado. Com essas quantidades e levando em conta a evaporação do estireno que ocorre durante a aplicação e a cura, a espessura final do gelcoat deve ficar entre 0,3 mm e 0,5 mm. A medição da espessura deve ser feita imediatamente após a aplicação, com o gelcoat ainda úmido e em condição de aceitar uma passada extra da pistola se for o caso. A espessura final do gelcoat, depois da cura, deve ficar entre 0,3 mm e 0,5 mm.

Note que para os gelcoats o teor mínimo de MEKP é 1,5%, ao passo que, para o laminado estrutural, o teor mínimo pode chegar a 1,0% do peso da resina.

Do mesmo modo que na laminação manual, o gelcoat deve permanecer no molde até atingir o tempo de toque, quando então ele estará suficientemente curado para receber o laminado estrutural.

Os gelcoats e as resinas de laminação são fornecidos com as viscosidades certas para ser aplicados com pistola na temperatura do ambiente. Pode acontecer, porém, que em baixas temperaturas essas viscosidades fiquem um pouco alta e dificultem a aplicação. Nesses casos, o laminador pode acrescentar até 10% de estireno para baixar a viscosidade. No caso de gelcoats essa diluição deve ser feita com cautela, porque excesso de estireno pode torná-lo quebradiço e suscetível a deterioração pelos raios solares. Além disso, a evaporação do excesso de estireno polue o ambiente de trabalho. A diluição do gelcoat (e da resina também) deve ser feita apenas com estireno e nunca com solventes não reativos como thinner ou acetona.

Estamos prontos para laminar as lâminas estruturais. Primeiro é aplicada uma demão de resina, sem fibras de vidro. Essa resina molha o gelcoat na superfície do molde e serve para impregnar as fibras de baixo para cima, para facilitar a remoção do ar ocluído. Em seguida é laminada a primeira lâmina estrutural com resinas e fibras. O poliéster impregna com rapidez as fibras, impedindo que elas caiam mesmo quando aplicadas em paredes verticais.

A roletagem deve ser iniciada imediatamente em seguida, antes que a resina comece a gelar. O rolete comprime e assenta as fibras contra a superfície do molde, eliminando dessa maneira as bolhas de ar. O operador deve aplicar lâminas uniformes e com teores corretos de fibras, de resina e de catalisador. A vazão da resina pode ser regulada na laminadora, ajustando a pressão do ar que aciona a bomba dosadora. Isso, porém não é recomendado, porque excesso de pressão aumenta a atomização, as perdas por overspray

e a poluição do ambiente de trabalho. A vazão da resina deve ser ajustada trocando o bico da pistola.

O teor de catalisador é acertado ajustando a posição do braço escravo. O braço escravo assegura que qualquer variação na vazão da resina seja automaticamente ajustada para o MEKP. O cobalto, como já dissemos, vem pré-misturado na resina. Está pronta a primeira lâmina estrutural. Vamos agora à segunda.

A segunda lâmina estrutural pode ser aplicada logo após a roletagem da primeira. Como no processo manual, a espessura do laminado é construída em lâminas sucessivas. Em geral as lâminas aplicadas com pistola têm aproximadamente 1,5 mm de espessura. As lâminas muito espessas dificultam a remoção do ar e podem cair quando aplicadas em paredes inclinadas.

A roletagem deve ser feita com esmero para assentar as fibras nas reentrâncias e nas saliências do molde. A roletagem serve para compactar e eliminar o ar ocluído no laminado. Em locais difíceis de roletar, a compactação deve ser feita com pincéis.

A uniformidade da espessura depende da habilidade do operador. Supondo que cada lâmina estrutural tenha 1,5 mm, e a de gelcoat tenha 0,5 mm, são necessárias duas demãos da laminadora e uma da gelcoateadeira para fazer um laminado de 3,5 mm de espessura.

As rebarbas são cortadas da mesma maneira que no processo manual, antes da resina alcançar grau de cura muito avançado. Essa rebarbação pode ser feita com faca ou espátula, acompanhando as bordas do molde.

As estruturas de compósitos são muito flexíveis e podem sofrer grandes deformações. Essas estruturas podem ser enrijecidas com nervuras para facilitar o manuseio e impedir a ocorrência de deformações excessivas. As nervuras podem ser laminadas sobre formas de papelão ou de outro material leve e resistente ao ataque de estireno. As melhores formas para nervuras são feitas com espuma de polietileno. As formas são colocadas nos locais apropriados e em seguida cobertas com fibras e resina, que são assentadas com roletes ou com pincéis, como já falado. Para minimizar empenamento e distorção, as nervuras devem curar com a peça no molde.

A cura segue seu curso normal e a peça pode ser desmoldada quando esfriar. A desmoldagem é feita com cunhas de madeira ou com ar comprimido, do mesmo modo que no processo manual. As peças de compósitos são leves e fáceis de ser desmoldadas e de ser manuseadas.

A superfície lisa da peça, feita em gelcoat, reproduz com fidelidade os detalhes do molde. O acerto final das bordas é feito com lixadeira. Eventuais cortes ou furos são feitos com ferramentas diamantadas. Se desejado, o brilho superficial pode ser acentuado polindo a peça com massa usada para polir automóveis.

Está pronta a peça. Ela tem cor inerente e não precisa ser pintada.

Rio Claro, Setembro 2000

CAPÍTULO 1

FIBRAS DE VIDRO

Introdução. A grande maioria dos compósitos é reforçada com fibras de vidro. Existem aplicações específicas que fazem uso de fibras de carbono, ou de aramida ou outras, mas com certeza nada remotamente comparável ao uso das fibras de vidro. Produzidas industrialmente desde a década de 1940, essas fibras possibilitaram o uso crescente dos compósitos em aplicações comerciais antes reservadas a metais e suas ligas. As principais propriedades das fibras de vidro, que as tornam tão atraentes para a indústria dos compósitos, são:

- ***Baixo coeficiente de dilatação térmica, que dá aos compósitos estabilidade dimensional compatível com a dos metais. Essa propriedade é essencial para componentes que trabalham em conjunto com aço em aplicações eletroeletrônicas ou automotivas.***
- ***Alto módulo de elasticidade, essencial para reforçar matrizes poliméricas de baixo módulo.***
- ***Retenção de módulo em altas temperaturas, que permite o uso dos compósitos até os limites impostos pela resina. A máxima temperatura de uso dos compósitos reforçados com fibras de vidro é limitada pela distorção térmica da matriz polimérica.***

Essas propriedades das fibras devem ser comparadas às das matrizes poliméricas. Por exemplo, o módulo de elasticidade das fibras de vidro (720.000 kg/cm^2) é pelo menos 20 vezes maior que o das resinas poliéster ou vinil éster (30.000 kg/cm^2). Da mesma maneira, o coeficiente de dilatação térmica das fibras de vidro ($5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) é pelo menos 10 vezes menor que o dessas resinas ($60 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$).

Além dessas propriedades, as fibras de vidro são particularmente atraentes pela facilidade de processamento e pelo baixo custo em relação a outras fibras, como as de carbono. Os plásticos reforçados com fibras de vidro exibem todas propriedades desejáveis dos não reforçados, como resistência à corrosão, baixo custo de processamento, liberdade de projeto e outras. As deficiências dos plásticos, como baixa estabilidade dimensional, baixa rigidez e, para alguns plásticos, baixa tenacidade, são eliminadas pela inclusão de fibras de vidro. Portanto, parece natural que os plásticos devem ser reforçados com fibras de vidro

A combinação com fibras de vidro transforma plásticos de baixo custo em materiais de engenharia. As propriedades dos plásticos reforçados mais apreciadas para aplicações industriais, são

- *Boa rigidez*
- *Boa resistência a altas temperaturas*
- *Leveza*
- *Resistência à corrosão*
- *Excelente estabilidade dimensional*
- *Excepcional resistência à fadiga*

- Não propagação de trincas

A inclusão das fibras de vidro expande o campo de aplicação dos plásticos, tornando possível seu uso em concorrência direta com metais.

	<i>Vidro E tradicional</i>	<i>Vidro E sem boro</i>
<i>SiO₂</i>	55,3%	59,9%
<i>Al₂O₃</i>	14,2%	13,3%
<i>CaO</i>	22,9%	22,3%
<i>MgO</i>	0,5%	2,9%
<i>B₂O₃</i>	5,8%	-----
<i>Outros</i>	1,30%	1,60%

Tabela 1

Composições típicas do vidro E tradicional e do vidro sem boro. Os vidros sem boro têm melhor resistência à hidrólise que os vidros E tradicionais, e por isso são preferidos em obras de infra-estrutura. Nas aplicações industriais, onde o horizonte de durabilidade é mais curto, esses dois tipos de vidro podem ser usados indistintamente.

1 - Composição do vidro. As fibras de vidro são obtidas por fusão e fiberização de uma mistura de óxidos metálicos devidamente moídos, dosados e misturados. A natureza e a proporção dos óxidos definem os tipos de vidro. As composições usadas comercialmente são mostradas na tabela 1.

O vidro comumente usado para fazer garrafas, copos, vidraças, para-brisas de automóveis e outros produtos, tem baixa resistência à hidrólise, e por isso não é usado para fazer fibras de reforço. As fibras usadas para reforçar plásticos são feitas com vidro E ou com vidro sem boro. A exclusão do boro melhora consideravelmente a resistência das fibras à hidrólise causada por água ou ácidos. Veremos mais adiante que a alta resistência à hidrólise torna as fibras sem boro altamente desejáveis em aplicações de infra-estrutura, que exigem longa vida estrutural dos equipamentos.

A durabilidade dos compósitos é discutida em detalhes no livro “Durability of Industrial Composites”.

2 - Formação dos filamentos. A figura 1 mostra o corte longitudinal de um forno típico usado para fundir massas vítreas e fazer as fibras. Os óxidos metálicos devidamente moídos e misturados são alimentados no forno de fusão aquecido a aproximadamente 1550⁰C. Antes de passar para o canal de alimentação, a massa fundida é homogeneizada insuflando ar na zona de fusão. A temperatura da massa decresce gradualmente da zona de fusão até as fieiras, onde as fibras são formadas. Nas fieiras, localizadas embaixo do canal de distribuição, a temperatura é rigorosamente controlada em torno de 1250⁰C. Esse controle é importante para aumentar a eficiência do processo de formação das fibras.

Fieiras são placas retangulares de platina, com vários orifícios por onde flui a massa fundida que forma os filamentos. A figura 2 mostra a geometria de um orifício típico onde as fibras (filamentos) são formadas.

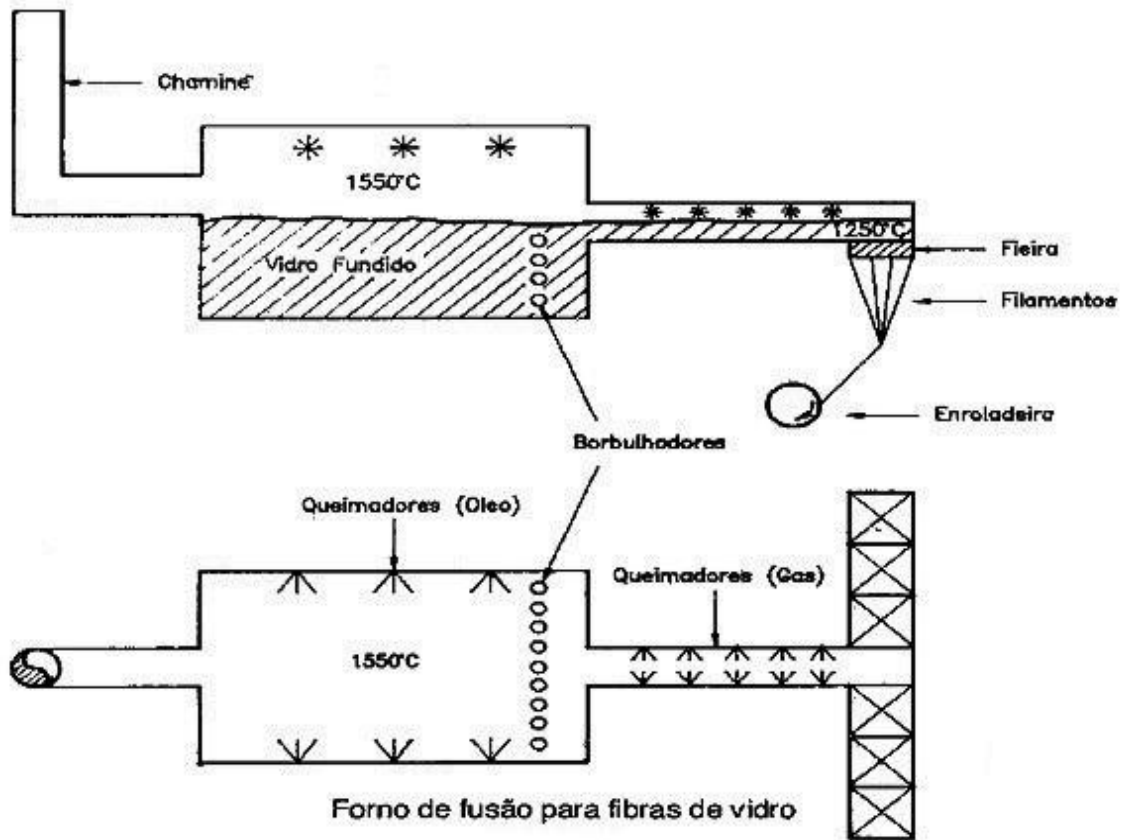
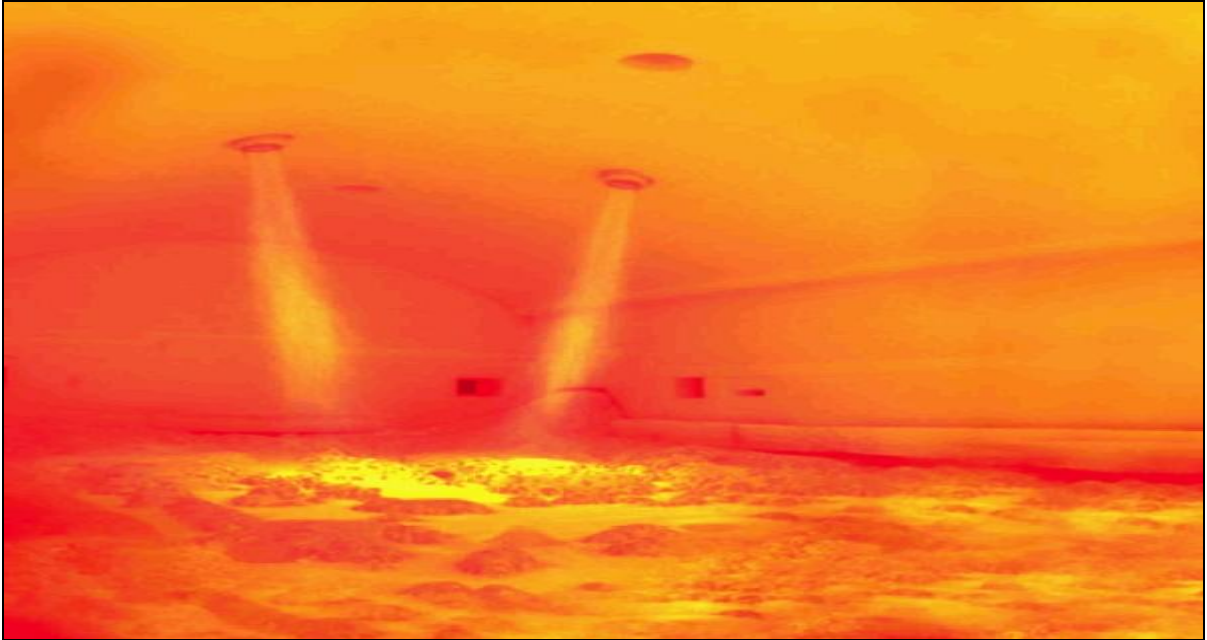
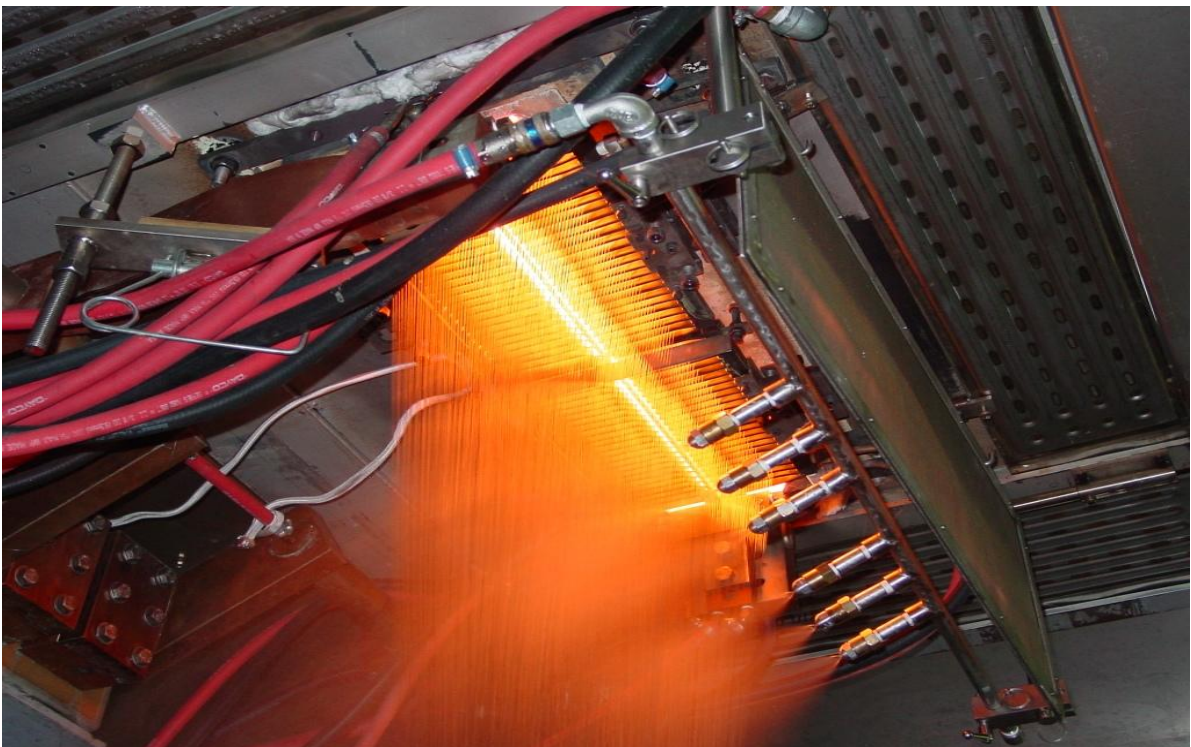


Figura 1

Forno de fusão para fibras de vidro. A massa fundida a 1550°C escorre para as fieiras mostradas na parte direita da figura. As fibras são formadas nas fieiras.



A temperatura no interior do forno é mantida acima de 1500 °C, geralmente por meio de queimadores a gás ou a óleo. Em alguns casos o aquecimento é feito com energia elétrica.



Fieira onde as fibras de vidro são formadas. A temperatura das fieiras deve ser mantida dentro de intervalos estreitos, para estabilizar a vazão da massa fundida e assegurar a alta eficiência da operação.

Se a temperatura da fieira oscilar fora dos limites ótimos, a variação de viscosidade afeta a vazão, o diâmetro dos filamentos e a eficiência do processo.



A foto mostra o escoamento da massa de vidro fundido e a formação do filamento. As fieiras usadas comercialmente têm milhares de orifícios como esse. Cada orifício forma um filamento. Os filamentos são agrupados em mechas. As mechas são agrupadas em rovings.

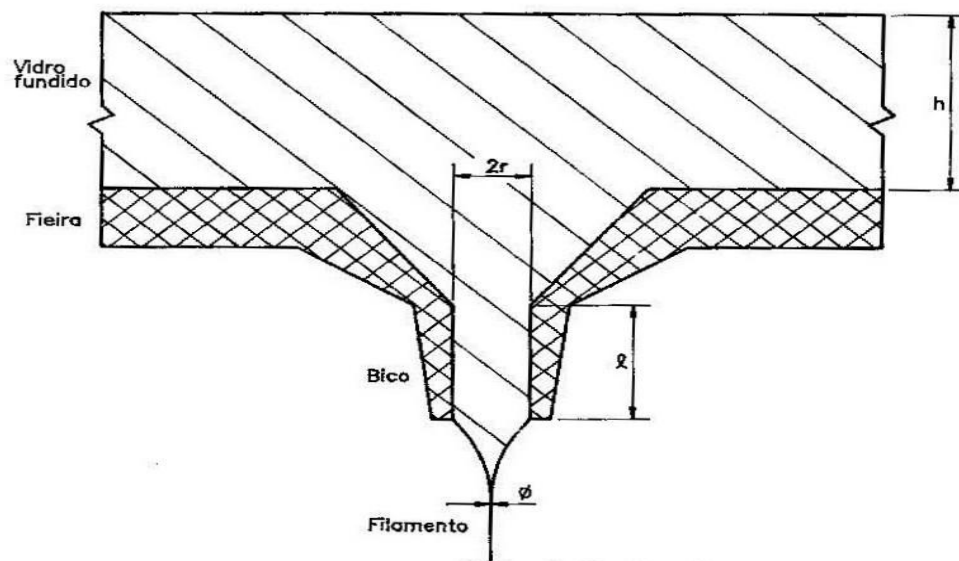


Figura 2

Geometria do orifício de formação das fibras. Como dissemos, as fieiras comerciais combinam milhares de orifícios com essa geometria.

A vazão de vidro fundido nos orifícios das fieiras pode ser estimada pela expressão:

$$Q = K \times \frac{R^{5/2} \times h}{l \times \eta}$$

Onde

Q é a vazão

K é um coeficiente de ajuste

R é o raio do orifício

h é a altura da coluna de vidro fundido

l é o comprimento do bico

η é a viscosidade da massa fundida

Observe que a vazão depende do raio do orifício, mas não depende do diâmetro do filamento. Tanto faz puxar fibras de grande ou de pequeno diâmetro, a vazão na fieira é a mesma. Como a geometria dos orifícios não varia, essa vazão pode ser mantida constante controlando a altura da coluna e a viscosidade do vidro fundido.

A altura da coluna é controlada pela taxa de alimentação de material no forno. A viscosidade da massa fundida é controlada pela temperatura da fieira. Nessa situação, o diâmetro das fibras é estabelecido pela velocidade de puxamento das enroladeiras. Quanto maior a velocidade de puxamento, menor é o diâmetro dos filamentos. Existe um limite para a relação de atenuação $2R/\Phi$ entre o diâmetro do orifício e diâmetro do filamento, de modo que para obter filamentos de pequeno diâmetro é necessário usar fieiras de baixa vazão. Isso explica porque as fibras de pequeno diâmetro custam mais caro que as de grande diâmetro. E explica também porque os fabricantes preferem fornecer fibras de grandes diâmetros.

Depois das fieiras os filamentos passam por uma emulsão aquosa para receber o tratamento superficial (sizing). O tratamento superficial contido nessa emulsão tem três funções.

- *Aglutinar os filamentos em mechas de alta integridade.*
- *Proteger os filamentos contra abrasão.*
- *Compatibilizar as fibras de vidro com a matriz plástica.*

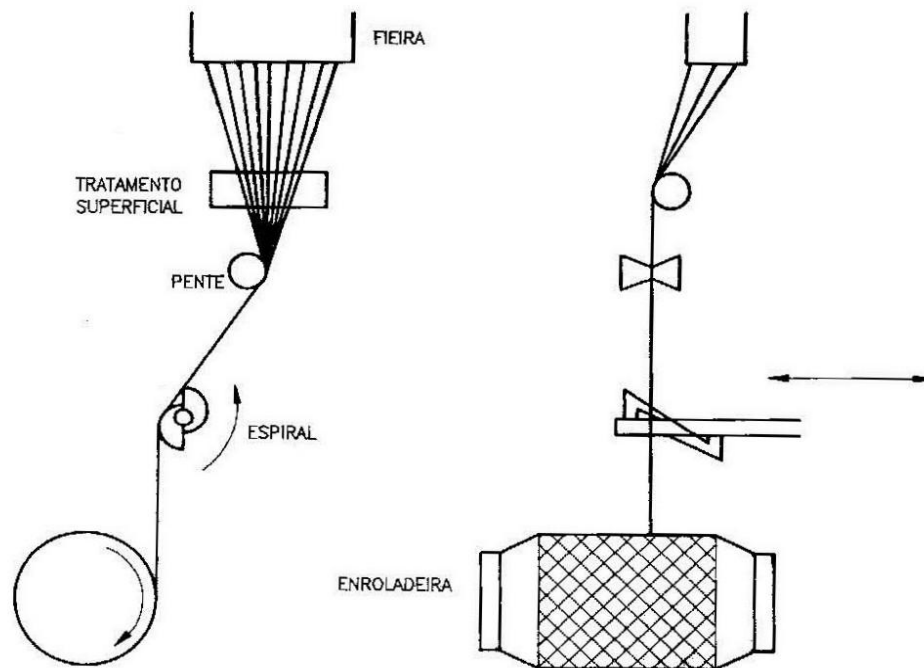


Figura 3

Os filamentos são tratados superficialmente, agrupados em mechas e enrolados em tortas

Geralmente a emulsão aquosa da encimagem (outro nome dado ao sizing) contém os seguintes ingredientes:

- *Água* – Usada como veículo não inflamável, sendo eliminada em estufa após a formação dos filamentos.
- *Emulsificante* – Usado para emulsionar em água os ingredientes do tratamento superficial.
- *Filmógeno* - Polímero formador da película que envolve os filamentos e os mantém unidos em mechas coesas e de alta integridade. O filmógeno é o ingrediente mais importante do tratamento superficial aplicado às fibras. Ele determina as propriedades da interface (superfície das fibras) e da interfase (região de transição entre as fibras e a resina), tendo efeito direto em algumas das propriedades fundamentais dos compósitos, como a translucidez e o umbral de infiltração. O filmógeno deve ser solúvel na resina de laminação.
- *Antiestático* – Alguns processos (por exemplo, laminação com pistola) geram muita eletricidade estática nas fibras. Os agentes antiestáticos são usados nesses casos.
- *Lubrificante* – Alguns processos submetem as fibras a atritos consideráveis, que quebram os filamentos e formam grande quantidade de penugem. Os lubrificantes são usados para minimizar isso.
- *Silano* – Os silanos são moléculas bifuncionais muito especiais, capazes de fazer ligação química entre as fibras de vidro e a resina. Eles aparecem em segundo lugar na lista dos ingredientes mais importantes usados no sizing. Juntamente com os filmógenos, os

silanos têm grande importância no controle do descolamento vidro-resina, que inicia o processo de deterioração dos compósitos.

Os filamentos são formados quando a massa de vidro escoia pelos orifícios da fieira. Cada orifício gera um filamento, que é agrupado com outros para formar mechas. As mechas (strands) são enroladas em tortas, como mostra a figura 3. O número de filamentos por mecha varia conforme a vontade do fabricante. Os filamentos oriundos da fieira são agrupados em várias mechas, todas enroladas na mesma enroladeira, isto é, na mesma torta. Assim, as tortas são formadas por várias mechas.

A figura 4 mostra uma enroladeira típica. A espiral mostrada tem um movimento de vai-vem paralelo ao eixo da enroladeira. Esse vai-vem facilita o desenrolamento das fibras na fabricação dos rovings e das mantas. As tortas secam em estufa antes de ser processadas em produtos acabados, isto é, antes de ser enroladas em bobinas de roving ou picadas para fazer mantas.

3 - Tex. Como vimos, a vazão nas fieiras pode ser considerada constante nas condições normais de formação dos filamentos. Sendo assim, a densidade linear das mechas é controlada apenas pela velocidade de puxamento das fibras. A densidade linear das mechas é expressa em uma unidade muito usada na indústria têxtil, conhecida como tex. Tex, por definição, é o número de gramas por quilômetro de fio. O tex depende do diâmetro e do número de filamentos nas mechas, como mostra a relação seguinte.

$$N \times \Phi^2 = 490 \times tex \quad (1)$$

Na equação acima, N é o número de filamentos e Φ é o diâmetro dos filamentos expresso em microns. Tex, como informado, é a densidade linear da mecha em g/km.

Exemplo 1. Suponha uma fieira com 5000 orifícios. Essa fieira produz 5000 filamentos que são agrupados em 20 mechas de $N = 250$ filamentos. Calcule o diâmetro dos filamentos, sabendo que as mechas têm tex 50 g/km.

Usando a equação (1) obtemos

$$N \times \Phi^2 = 490 \times tex$$

$$250 \times \Phi^2 = 490 \times 50$$

$$\Phi = 10 \text{ microns}$$

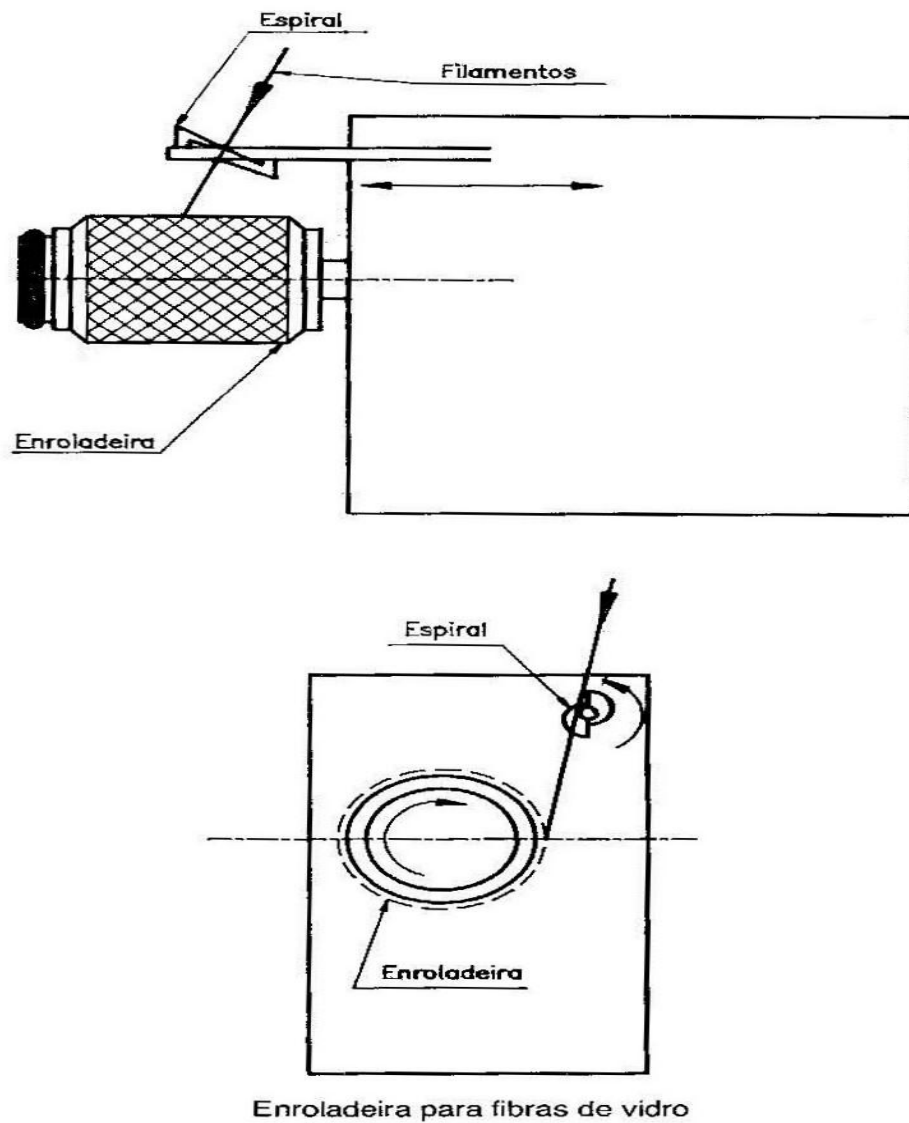


Figura 4

Depois de receber o sizing (tratamento superficial) os filamentos são agrupados em mechas que por sua vez são coletadas e enroladas em tortas. As tortas são formadas por várias mechas. As mechas são formadas por vários filamentos.

4 - Fabricação das fibras. As figuras seguintes mostram os processos de fabricação das fibras de vidro usadas em compósitos.

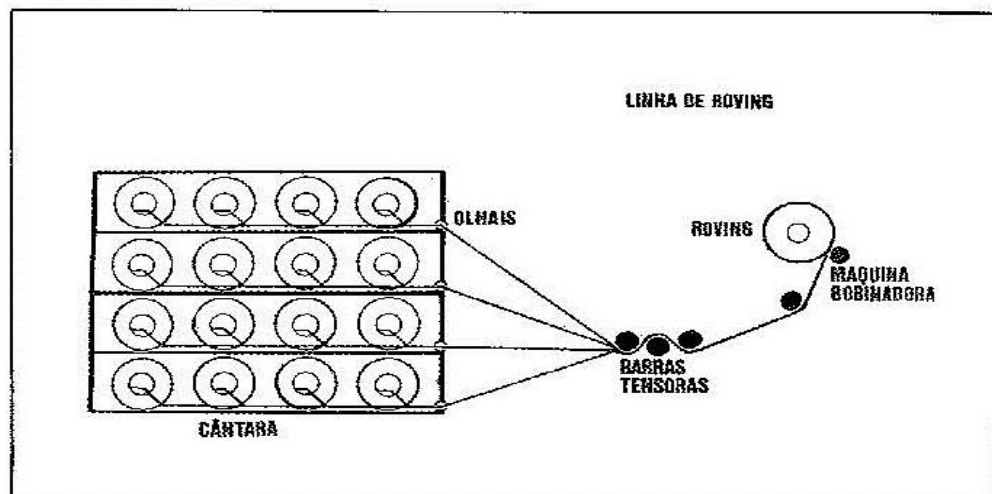


Figura 5

Esquema de fabricação do roving para laminação com pistola. As tortas saem das cântaras e são enroladas para formar a bobina. O tex do roving depende do número de tortas que é enrolado.

As bobinas de roving são obtidas combinando mechas de várias tortas. O tex dos rovings é a soma dos texes das mechas que o compõem.

Exemplo 2. Calcule o tex do roving obtido combinando 4 tortas como as descritas no exemplo 1.

O exemplo 1 diz que as mechas têm $\text{tex} = 50 \text{ g/km}$ e que as tortas têm 20 mechas. Portanto, a combinação de 4 tortas produz um roving com tex igual a

$$\text{TEX} = 4 \times 20 \times 50 = 4000 \text{ g / km}$$

O número de mechas – ou de cabos, como se dizia antigamente – neste roving é

$$[\text{número de mechas}] = 4 \times 20 = 80$$

Os rovings como esse, feitos com várias mechas, são usados para fazer telhas translúcidas ou para fazer peças laminadas com pistola. A diferença essencial entre os produtos usados para laminação com pistola e os usados para fazer telhas está no filmógeno. Os rovings para telha são feitos com filmógeno de epóxi, que são mais solúveis nas resinas de laminação que o de PVA usado nos rovings para pistola. A baixa solubilidade do PVA nas resinas de laminação deixa as fibras com aparência esbranquiçada e seca. Os produtos químicos infiltram no laminado através dessa interfase seca e isso reduz a vida química dos equipamentos. Para mais detalhes, o leitor deve ler o capítulo 3, que trata do efeito cavalo de Tróia. Os laminados usados em ambientes agressivos devem ser feitos com roving de telha.

Os rovings UD, usados no processo de enrolamento (filament winding) e para fazer tecidos, são feitos com apenas uma mecha. Por terem mecha única, os filamentos dos rovings UD são rigorosamente paralelos uns em relação aos outros.

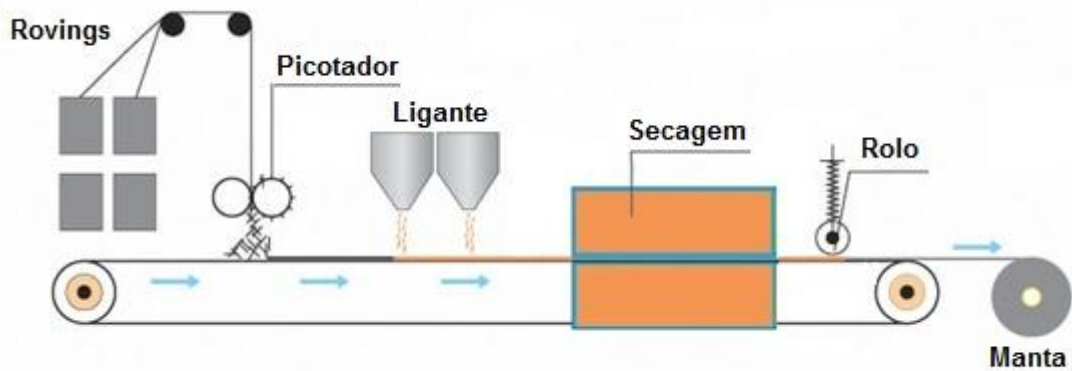


Figura 6

Esquema de fabricação de mantas. As fibras picadas são espalhadas sobre a esteira e aglutinadas com ligante de resina poliéster bisfenólica. O ligante é aplicado por gravidade, em pó, sendo em seguida fundido na estufa de secagem. A compactação é feita antes do esfriamento, para o ligante (ainda fundido) aglutinar as fibras picadas.

Na fabricação de mantas, as tortas são colocadas em prateleiras de onde as mechas são desenroladas e cortadas em comprimentos de 2,5 cm e 5,0 cm. As fibras picadas são espalhadas sobre esteira rolante onde recebem o ligante de poliéster bisfenólico em pó. Esse poliéster bisfenólico não contém estireno, sendo sólido na temperatura ambiente. Em seguida a esteira entra em estufa onde o ligante é fundido para aglutinar as fibras. Ao sair da estufa, a manta é compactada, cortada na largura desejada e enrolada. Deve ser notado que o ligante de poliéster bisfenólico tem excepcional resistência a ambientes alcalinos, ácidos e oxidantes, o que permite o uso das mantas para fazer a barreira de corrosão de equipamentos industriais. Notar também que a resina do ligante não cura ao passar na estufa (ela não tem estireno), permanecendo solúvel para facilitar a laminação.

As mantas são fornecidas com gramatura de 225 g/m², 450 g/m² ou 600 g/m², que são representadas neste livro como M225, M450 e M600. A gramatura é controlada pela velocidade da esteira rolante. As mantas são usadas em processos de laminação manual, para reforçar resinas poliéster, vinil éster ou epóxi.

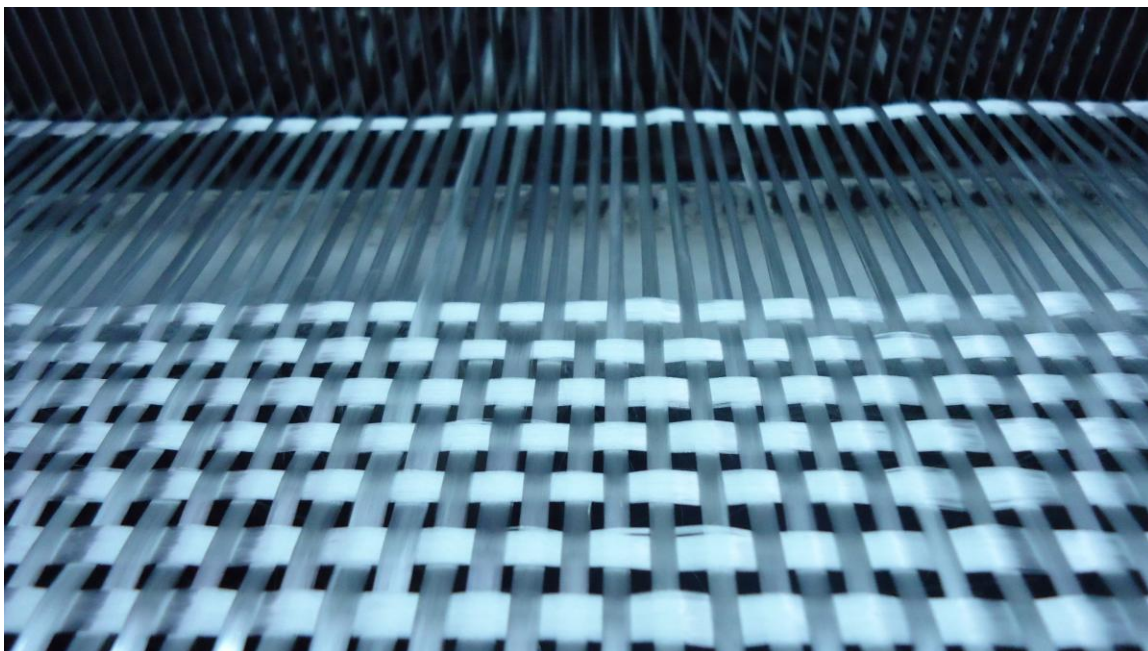


Figura 7

Processo de tecelagem para fabricação de tecidos T600 e T800. Os rovings UD são tecidos em teares convencionais. Cortesia Texiglass.



Figura 8

Os tecidos UD tem as fibras orientadas em uma única direção. Para obter altos teores de vidro, as mechas de roving devem ser posicionadas bem próximas umas das outras. Cortesia Texiglass.

Os tecidos de fibras de vidro são feitos tecendo rovings UD, isto é, rovings feitos com uma mecha. A mecha única assegura o paralelismo dos filamentos e o máximo aproveitamento das propriedades das fibras de vidro. Os tecidos de uso comercial são compatíveis com resinas poliéster, epóxi e vinil éster, sendo disponíveis em várias gramaturas. As mais comuns são 600 g/m^2 ou 800 g/m^2 . Estes tecidos são representados neste livro como T600 e T800.

Algumas aplicações requerem o uso de tecidos unidirecionais, isto é, feitos com as fibras orientadas em uma única direção. Os tecidos UD produzem lâminas com alto módulo ($E_1 = 280\,000 \text{ kg/cm}^2$) na direção das fibras, sendo usados para fazer reforços localizados

com pequena espessura, como nas uniões de tubos. Isso está bem explicado no livro que trata das propriedades mecânicas dos compósitos.

4 - Efeito das fibras na durabilidade dos compósitos. No início da tecnologia dos compósitos, na década de 50, as fibras de vidro eram consideradas inertes e sem efeito na durabilidade dos compósitos em contato com ambientes agressivos. A ideia dominante na época era que a “vida química” fosse controlada unicamente pela resina. Porém, simples ensaios de imersão demonstram sem sombra de dúvida a rápida deterioração das fibras de vidro em ambientes agressivos. De fato, essa deterioração é tão rápida, que o problema passou foi invertido, passando a ser “como explicar a comprovada durabilidade química” dos equipamentos de compósitos.

Esse impasse foi solucionado recentemente com a introdução dos conceitos de “umbral de infiltração” e do essencial “efeito escudo”, no livro “Durability of Industrial Composites”. Abaixo de um alongamento crítico, conhecido como umbral de infiltração, a penetração de produtos agressivos em laminados acontece através do lento processo de difusão molecular. Por outro lado, o efeito escudo afirma que a concentração desses produtos agressivos no laminado é extremamente baixa, sendo definida pela solubilidade delas na resina. Portanto

- *Abaixo do umbral de infiltração, a durabilidade química dos compósitos é controlada pela lenta deterioração das fibras e da resina, ambas protegidas pelo efeito escudo.*
- *Acima do umbral de infiltração, com a perda do efeito escudo, a durabilidade é controlada pelas fibras. Como as fibras têm baixa resistência a produtos químicos, podemos definir a vida química dos compósitos como o “tempo até o laminado atingir o umbral de infiltração”.*

Esses conceitos simples e óbvios não apenas resolveram o paradoxo imposto pela baixa resistência química das fibras, mas também permitiram o desenvolvimento de métodos precisos para computar a vida residual de equipamentos de compósitos em ambientes agressivos. Para detalhes, veja o capítulo 17 e o livro “Durability of Industrial Composites”.

Apêndice 1

O trabalho de Mark Greenwood

Mark Greenwood ensaiou em ambientes agressivos diversas varas cilíndricas de diâmetro 6,4 mm, pultrudadas com 70% de fibras UD e sem barreira de corrosão. Essas varas com fibras rigorosamente paralelas são perfeitas para avaliar o efeito de produtos químicos nas fibras de vidro embutidas em laminados. Os ensaios foram executados em varas sob vários níveis de tensão, imersas em água e em soluções aquosas de ácido e de extrato alcalino. O tracionamento das varas foi feito por pesos aplicados em uma de suas

extremidades. Esse é um típico ensaio de “stress-rupture” em ambientes agressivos. Os tempos de ruptura foram anotados em função do alongamento nas varas.

Os corpos de prova ensaiados por Mark Greenwood eram idênticos em todos os aspectos (igual teor de vidro, mesma resina, etc), exceto na composição do vidro. Os ensaios foram feitos com fibras de vidro E tradicional e com a então nova formulação de vidro E isento de boro. Aliás, o objetivo da pesquisa era provar que as fibras feitas com o novo vidro, sem boro, tinham desempenho superior ao das fibras feitas com o vidro E tradicional.

Portanto, Mark ensaiou dois tipos de varas, umas feitas com fibras de vidro E tradicional e outras feitas com fibras de vidro E sem boro. Nos dois casos, as varas foram submetidas a diferentes níveis de tração e imersas em diferentes ambientes agressivos. Os corpos de prova foram feitos com fibras UD e sem barreira de corrosão. A expectativa era que esse ensaio de “creep-rupture” mostrasse as diferenças de desempenho dos dois tipos de vidro em contato com água e com ambientes agressivos. O objetivo do ensaio era quantificar essa esperada diferença de desempenho.

Deve ser notado que os ensaios foram executados em corpos de prova sob tração, e não sob flexão. Portanto, esse é um ensaio típico de “stress-rupture”. Devemos acrescentar que nos ensaios feitos por Mark Greenwood, as lâminas de fibras UD foram tracionadas na direção principal 1.

As varas imersas nas soluções agressivas e submetidas a vários níveis de tração romperam em tempos diferentes. Os tempos de falha foram anotados, juntamente com os alongamentos correspondentes. Esses pontos de falha foram usados para traçar retas de regressão “alongamento x tempo”, para prever os tempos de ruptura em função dos alongamentos. As retas de regressão são mostradas na figura 9.



Montagem feita por Mark Greenwood para ensaiar varas pultrudadas. As varas são tracionadas na direção 1 das fibras UD. O ambiente agressivo penetra lentamente nelas, atacando as fibras e a resina. O núcleo das varas demora para ser alcançado, sendo por isso menos atacado. Como o ensaio é feito sem tracionar as varas na direção 2, as fibras não separam da resina e a penetração do ambiente é muito lenta. Foto cortesia Owens Corning.

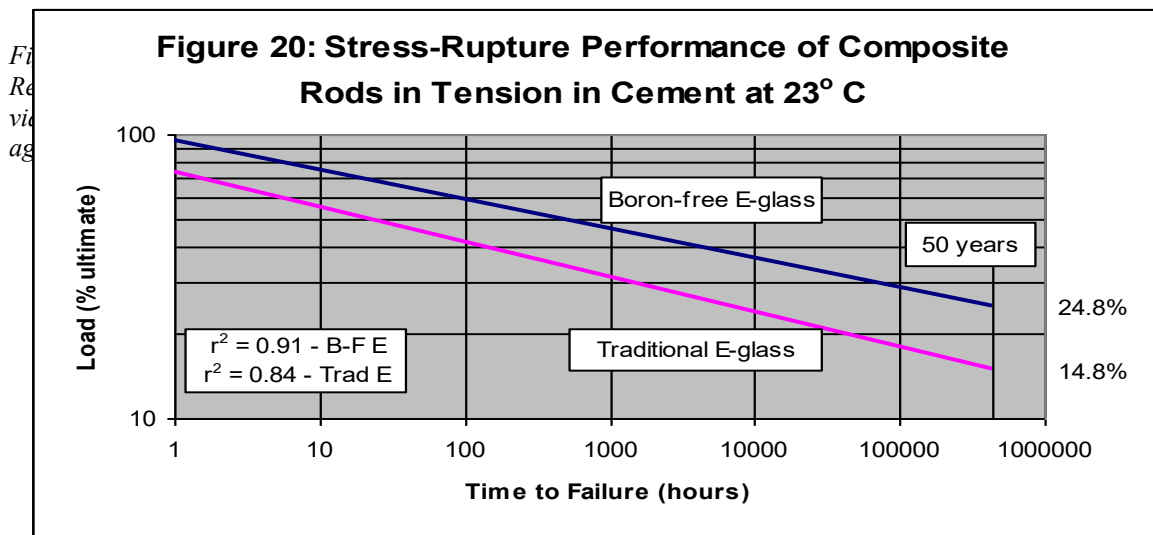
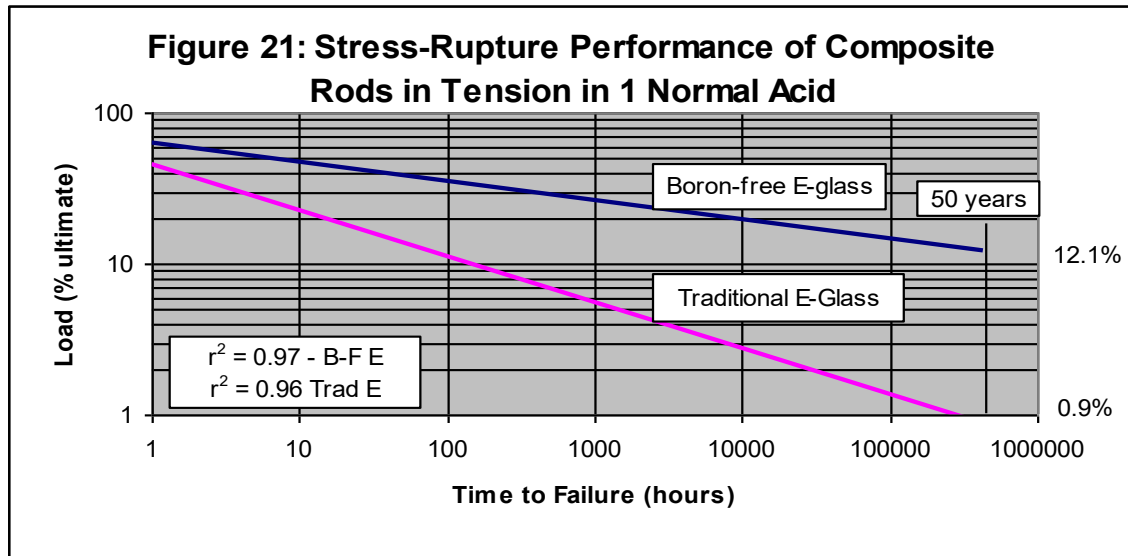


Figura 9

Retas de regressão mostrando os tempos de ruptura para varas tracionadas e imersas em ácido e extrato de cimento. As varas feitas com vidro sem boro são menos atacadas que as feitas com vidro E tradicional. Cortesia Owens Corning.

As retas de regressão mostradas na figura 9 indicam grande “perda de resistência” nas varas ensaiadas em ambientes ácidos e alcalinos. Mostram também que a “retenção de

resistência” nas varas feitas com fibras de vidro sem boro é muito superior à das feitas com fibras de vidro E. Esses resultados mostram a superioridade química do vidro sem boro sobre o vidro E tradicional.

Como explicado no livro “Durability of Industrial Composites”, os ensaios de “creep-rupture” em laminados imersos em ambientes agressivos não têm significado. Isso é justificado considerando que os corpos de prova ensaiados sob altas tensões, acima do umbral de infiltração, sofrem enormes danos que eliminam o efeito escudo. A perda do efeito escudo implica na rápida destruição das fibras, tornando o ensaio não representativo de casos reais.

Acontece, porém, que varas UD tracionadas na direção das fibras não têm umbral de infiltração. O efeito escudo está sempre presente nelas, qualquer que seja a tração. Portanto, a “queda de resistência” observada nos ensaios feitos pelo Mark realmente mede a lenta deterioração das fibras penetradas. Porém, como a difusão dos produtos agressivos é muito lenta, a queda de resistência depende da fração do diâmetro que é penetrada. As quedas diminuem com aumentos no diâmetro. Sendo assim, as retas de regressão e demais valores obtidos nesses ensaios valem apenas para varas de diâmetro 6,4 mm.

A grande importância do trabalho de Mark Greenwood não foi desenvolver essas retas de regressão em ambientes agressivos. O que ele fez de importante e fundamental foi desenvolver a equação estática da durabilidade dos compósitos. É verdade que isso foi feito sem intenção, mas foi ele que fez. Vamos explicar.

Ao contrário dos produtos agressivos, a água está presente em todas as fases de produção dos compósitos, tanto na formação das fibras, como na síntese das resinas. Ademais, os compósitos sempre trabalham em atmosferas úmidas, ou imersos em soluções aquosas. A água está sempre presente em todas as partes dos laminados. O ataque da água acontece em todas as fibras do laminado, de modo que as retas de regressão para a imersão em água não dependem do diâmetro das varas. Temos uma importante conclusão.

As retas de regressão obtidas ensaiando compósitos imersos em água são válidas para qualquer laminado.

Para as fibras UD ensaiadas por Mark Greenwood, essas retas são:

Vidro E, fibras UD

$$\log(\varepsilon\%) = 0,347 - 0,130 \times \log(\text{horas})$$

Vidro sem boro, fibras UD

$$\log(\varepsilon\%) = 0,400 - 0,077 \times \log(\text{horas})$$

Essa é a importância do trabalho de Mark Greenwood. Ele nos deu as retas de regressão para computar a durabilidade de fibras UD sob cargas estáticas. As equações acima são amplamente usadas no livro “Durability of Industrial Composites”.

Exemplo 3. Suponha um tubo de compósito feito pelo processo hoop-chop. Esse tubo trabalha pressurizado com alongamento 0,35% na direção circunferencial. Calcule os coeficientes de segurança desse tubo contra falha estrutural por ruptura após 50 anos de uso, supondo fibras de vidro E e fibras isentas de boro.

O coeficiente de segurança é obtido dividindo o alongamento que causa ruptura após 50 anos (438 000 horas) pelo atuante (0,35%). Ou, o que é a mesma coisa, multiplicando o alongamento atuante por CS e supondo que a falha ocorra em 50 anos.

Ruptura das fibras UD, vidro E

$$\log(CS \times 0,35\%) = 0,347 - 0,130 \times \log(438000)$$

$$CS = 1,17$$

Ruptura das fibras UD, vidro isento de boro

$$\log(CS \times 0,35\%) = 0,400 - 0,077 \times \log(438000)$$

$$CS = 2,64$$

Este exemplo indica que as fibras sem boro são de fato superiores às de vidro E em aplicações envolvendo cargas estáticas. Isso, é claro, na ausência de produtos químicos. Na presença de produtos químicos temos que considerar a vida química, e não a vida estrutural do tubo. A vida química mede o tempo para deterioração do laminado em presença de ambientes agressivos. A vida estrutural sob cargas estáticas mede o tempo para a água atacar as fibras de vidro. Esses conceitos são discutidos em detalhes no livro “Durability of Industrial Composites”.

Concluindo, podemos afirmar que os equipamentos de compósitos feitos com fibras de vidro sem boro têm vida estrutural superior aos feitos com fibras de vidro E tradicional. Mas, isso vale apenas para a vida estrutural sob cargas estáticas e na ausência de produtos químicos. A vida estrutural sob cargas cíclicas e a vida química, não são afetadas pela composição do vidro.

A única vantagem das fibras de vidro sem boro sobre as fibras de vidro E tradicional é em aplicações de infra-estrutura sob cargas estáticas. Fora isso, esses dois tipos de fibras têm desempenho essencialmente idênticos.

Apêndice 2

Corrosão generalizada

Existem dois processos de corrosão em compósitos.

- *O primeiro, descrito neste apêndice, trata da corrosão generalizada causada por água e produtos químicos em TODAS fibras e na resina de laminados submetidos a esforços de tração. Na corrosão generalizada, todo laminado (fibras e resina) são atacados. A corrosão generalizada determina a durabilidade química dos compósitos.*
- *O segundo, não discutido aqui, envolve a corrosão localizada, causada por produtos químicos em locais específicos de laminados submetidos a esforços de flexão.*

Esses dois tipos de corrosão estão bem descritos no livro “Durability of Industrial Composites”. Este apêndice trata apenas da corrosão generalizada causada por água. Como água não ataca resinas, vamos de fato descrever o processo de corrosão que acontece nas fibras.

O estudo da corrosão generalizada foi motivado pela constatação que as fibras de vidro são enfraquecidas com o passar do tempo. Esse fato preocupante é explicado pela corrosão do vidro pela água. A taxa de corrosão do vidro pela água é praticamente desprezível. Porém, esse pequeno ataque pode ser intensificado nas pontas de trincas submetidas a tensões de tração. Acredita-se que isso ocorra porque as ligações atômicas do vidro sejam enfraquecidas quando submetidas às enormes tensões presentes nas pontas de trincas tracionadas. Esse fenômeno, conhecido como strain-corrosion – ou stress-corrosion – é universal, sendo observado também em outros materiais.

O processo de strain-corrosion ocorre nas pontas de trincas presentes na superfície das fibras. Apenas os locais nas pontas das trincas são afetados de maneira apreciável. O resto da fibra permanece intacto. As fibras sofrem rupturas localizadas nos pontos trincados e suscetíveis, permanecendo intactas e perfeitamente ativas em todo o resto. O enfraquecimento de laminados pelo acúmulo de fibras rompidas pode ser captado por ensaios de ruptura sob tensão, como fez Mark Greenwood para varas imersas em água.

A figura 12 mostra as trincas que iniciam o processo de strain-corrosion generalizada. Essas trincas têm origem na formação das fibras. Vamos explicar isso.

- *A massa de vidro que escorre pelos bicos das fieiras é violentamente atenuada para formar fibras de pequenos diâmetros, que esfriam quase instantaneamente. Esse esfriamento súbito não é uniforme. A superfície externa das fibras esfria e solidifica antes da massa do núcleo. O curto intervalo de tempo entre a solidificação da massa superficial e a do núcleo, é fundamental para a discussão que segue.*
- *Nesse curto intervalo, a força de puxamento exercida nas fibras atua apenas na massa superficial solidificada, que é tracionada. A massa do núcleo, ainda líquida, é tracionada um pouco mais tarde, depois de solidificar.*
- *Quando toda a massa solidifica, a força de puxamento atua uniformemente em toda a seção da fibra.*
- *Depois do enrolamento, quando a força de puxamento é eliminada, a massa superficial das fibras, inicialmente tracionada, relaxa e tende a encolher. Esse encolhimento é impedido pelo núcleo sólido, deixando a massa superficial sob tração e o núcleo sob compressão. Portanto, as fibras de vidro são formadas com tensões residuais causadas*

pelo puxamento. A massa externa é tracionada longitudinalmente, enquanto o núcleo fica comprimido.

- *Ao esfriar, o núcleo encolhe radialmente, puxando a massa superficial, que é colocada em compressão circunferencial.*
- *Portanto, o processo de formação das fibras de vidro gera tensões residuais de tração axial e compressão circunferencial na massa externa. A massa interna – o núcleo das fibras – obviamente fica sob tensões residuais de compressão axial e de tração circunferencial.*
- *Em presença de umidade, essas tensões residuais tornam as fibras suscetíveis ao fenômeno de strain-corrosion.*

Em presença de água, as tensões residuais externas causam trincas de strain-corrosion em TODOS defeitos presentes na superfície externa das fibras. Essas trincas são causadas pela ação da água combinada com a tensão residual no local. A tensão circunferencial de compressão faz com que as trincas cresçam formando hélices ao redor das fibras. O passo dessas hélices é controlado pelo diâmetro das fibras e pela velocidade de puxamento no processo de fiberização. A foto abaixo mostra trincas superficiais espontâneas formadas em fibra imersa por 2 horas em solução 5% HCl @ 96C.



Figura 12

Mostra trincas superficiais formadas espontaneamente em fibra imersa em solução 5% de HCl durante 2 horas a 96C. O mesmo fenômeno ocorre com menor intensidade em presença de água na temperatura ambiente. As trincas são causadas por strain-corrosion resultante da ação simultânea de tensões residuais e do meio agressivo.

Se o diâmetro das fibras for pequeno, as tensões residuais também são. As trincas superficiais nesse caso podem ser pouco profundas, o que explica o aumento da resistência das fibras com a redução do diâmetro.

Outro ponto que merece atenção é que as trincas residuais param de crescer assim que a energia elástica acumulada na massa superficial for dissipada. Isso faz com que as trincas superficiais tenham pequena profundidade. Para romper laminados por strain-corrosion é necessário aplicar tensão de tração externa, como fez Mark Greenwood ao tracionar varas. O que deve ser lembrado aqui, é que o processo de formação das fibras gera nelas trincas superficiais. E que essas trincas servem de gatilho para o processo de strain-corrosion generalizado.

CAPÍTULO 2

As resinas.

1 – Introdução. Os polímeros comerciais podem ser classificados como termoplásticos ou termofixos. Os primeiros têm alto peso molecular e alto ponto de fusão. Eles são sólidos na temperatura ambiente e exigem altas temperaturas de processamento. Os segundos têm baixo peso molecular e baixo ponto de fusão, sendo diluídos em solventes reativos e processados como líquidos. O processamento das resinas termoplásticas produz apenas transformações físicas na massa polimérica – fusão seguida de solidificação – e pode ser repetido muitas vezes. As resinas termofixas, ao contrário, passam por transformações irreversíveis que as tornam permanentemente sólidas. Depois de processadas, as resinas termofixas se transformam em sólidos insolúveis e infusíveis.

As resinas termoplásticas mais conhecidas são o PVC, o nylon, o polietileno e o polipropileno, que geralmente são processadas por injeção, extrusão ou sopro. No grupo das resinas termofixas, as mais usadas são as viniléster, as epóxies e as poliéster insaturadas. O leitor deve entender as diferenças entre os processos de transformação dessas resinas. As termofixas são processadas no estado líquido, na temperatura ambiente e sem pressão. A cura (solidificação) delas acontece por ativação química. As termoplásticas são sólidas na temperatura ambiente e por isso devem ser fundidas e moldadas sob pressão.

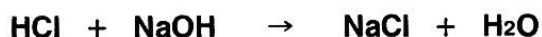
Este capítulo trata apenas das resinas viniléster e poliéster. A transformação dessas resinas de líquidos em sólidos é conhecida como cura, ou polimerização. A cura acontece na temperatura ambiente, pela ação de radicais livres liberados por peróxidos orgânicos. Depois de ativadas pelos peróxidos, as resinas permanecem líquidas durante alguns minutos (10, 15, 30 ou mais minutos) até o início da solidificação. O tempo transcorrido entre a adição dos ativadores da cura e o início da polimerização é conhecido como tempo de gel. A cura tem início imediatamente após o tempo de gel, sendo acompanhada de grande liberação de calor. A reação de cura é irreversível, isto é, uma vez solidificadas, as resinas termofixas não retornam ao estado líquido. As fibras de vidro são incorporadas na resina enquanto ela ainda permanece líquida, imediatamente após a adição dos ativadores da cura e antes dela completar o tempo de gel. O material resultante dessa combinação de fibra + resina é conhecido como compósito.

2 - Fórmula estrutural das resinas poliéster. As resinas poliéster e viniléster são fornecidas ao transformador dissolvidas em estireno, que também é insaturado. Insaturação, para quem não sabe, é o nome dado pelos químicos às duplas ligações covalentes que ligam átomos de carbono adjacentes. Aqueles que não sabiam disso, e continuam sem saber, não devem se desesperar, porque esse detalhe será explicado melhor mais adiante. Continuando com a narrativa, as insaturações presentes entre átomos de carbono são rompidas pelos radicais livres e se interligam. O endurecimento (cura) da resina resulta da interligação das insaturações. O solvente das resinas – estireno – também é insaturado e participa do processo. As moléculas do estireno se interligam

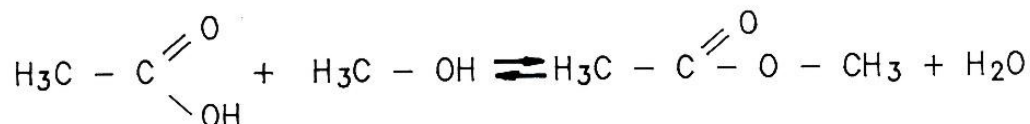
com as da resina e formam com elas um reticulado tridimensional sólido. Essa reação acontece na temperatura ambiente, pela ação dos radicais livres provenientes da decomposição do catalisador. A reação de cura não libera material volátil e dispensa o uso de pressão.

Esta seção mostra as fórmulas estruturais das resinas, na expectativa de que o conhecimento delas facilite o entendimento da tecnologia dos compósitos. O leitor deve perder alguns minutos para adquirir este conhecimento.

Em química orgânica as reações entre grupos funcionais álcool e ácido geram grupos éster e liberam água.



Na química inorgânica os ácidos reagem com as bases para produzir sal e água.



Na química orgânica os ácidos reagem com bases (alcoóis) para produzir ésteres e água. Os ésteres são os sais da química orgânica. A esterificação acontece sempre que ácidos orgânicos reagem com alcoóis. Na síntese dos poliésteres a água é eliminada e a reação é deslocada para a direita.

A reação de esterificação é reversível, isto é, a água pode reagir com o grupo éster para regenerar o álcool e o ácido. A reação inversa, conhecida como hidrólise, é muito lenta e pode ser ignorada nas temperaturas de uso dos compósitos. A hidrólise das resinas poliéster ou viniléster é relevante apenas acima das temperaturas de trabalho dos compósitos. Esse fato é muitas vezes ignorado pelos fabricantes de resinas, que apregoam em seus catálogos e boletins a “alta resistência a hidrólise” de seus produtos. Como a hidrólise não ocorre na prática, eu presumo que os fabricantes querem dizer que seus produtos têm “alta temperatura de termo-distorção” e não trincam em contato com água quente. Isso nada tem a ver com “alta resistência à hidrólise”. Essa confusão de conceitos é muito comum na literatura dos fabricantes de resinas e de gelcoats.

Note que os grupos éster resultam da condensação de grupos álcool com grupos ácido. É evidente que se a reação for feita com um bi-álcool (glicol) e um bi-ácido, o produto resultante, após eliminação da água, terá vários grupos éster unindo as moléculas do bi-álcool e do bi-ácido, como mostra a figura 1.

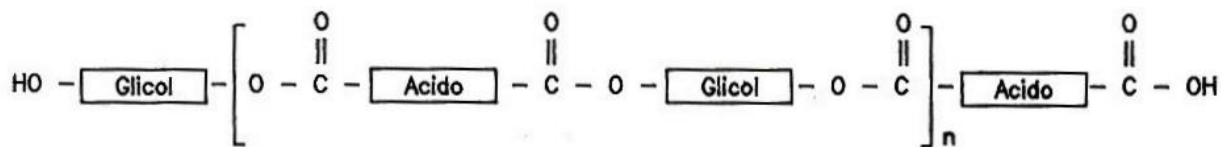


Figura 1

Os poliésteres resultam da reação de glicóis (bi-álcoois) com bi-ácidos. As moléculas com vários grupos éster são conhecidas como poliéster.

A macromolécula formada pelas unidades de bi-ácido e de bi-álcool, unidas por grupos éster, é conhecida como poliéster. Dependendo dos bi-ácidos usados na reação, os poliésteres são classificados em dois grandes grupos:

Poliésteres insaturados – contém pelo menos um tipo de bi-ácido insaturado.

Poliésteres saturados – contém apenas bi-ácidos saturados.

A cura dos poliésteres insaturados acontece quando as insaturações de suas moléculas se interligam. Como dissemos, essa interligação é irreversível e não pode ser revertida ao estado original. Os poliésteres insaturados são, portanto, termofixos. O mesmo não acontece com os poliésteres saturados, que podem ser fundidos e reprocessados e são, por isso, termoplásticos. A partir daqui faremos referência aos poliésteres insaturados apenas como poliésteres, ficando implícito o qualificativo insaturado.

As resinas poliéster – e as viniléster também – são diluídas em estireno. O estireno também é insaturado e participa na reação de cura, formando pontes de interligação entre as insaturações do poliéster. Essa interligação libera energia e a cura é acompanhada de aumento de temperatura. Nos poliésteres de alta reatividade, feitos com grande proporção de bi-ácidos insaturados, a densidade de duplas ligações é grande e a cura libera muito calor. As resinas de alta reatividade são boas para aplicações em ambientes agressivos, porque têm altas temperaturas de transição vítrea (Tg) e baixa permeabilidade. Porém, elas têm baixo alongamento de ruptura, o que exige cuidado no manuseio das estruturas feitas com elas.

A reatividade das resinas e a densidade das insaturações podem ser controladas modificando a proporção entre os bi-ácidos insaturados e os bi-ácidos saturados. A proporção de bi-ácidos saturados em relação aos insaturados controla a flexibilidade e a reatividade da resina, bem como a quantidade de calor liberada na cura. A figura 2 mostra a posição das moléculas do glicol e dos bi-ácidos (saturados e insaturados) nas moléculas. O leitor deve ter em mente que essas moléculas são grandes e que os poliésteres são sólidos na temperatura ambiente. Mas eles ficam líquidos quando dissolvidos em estireno.

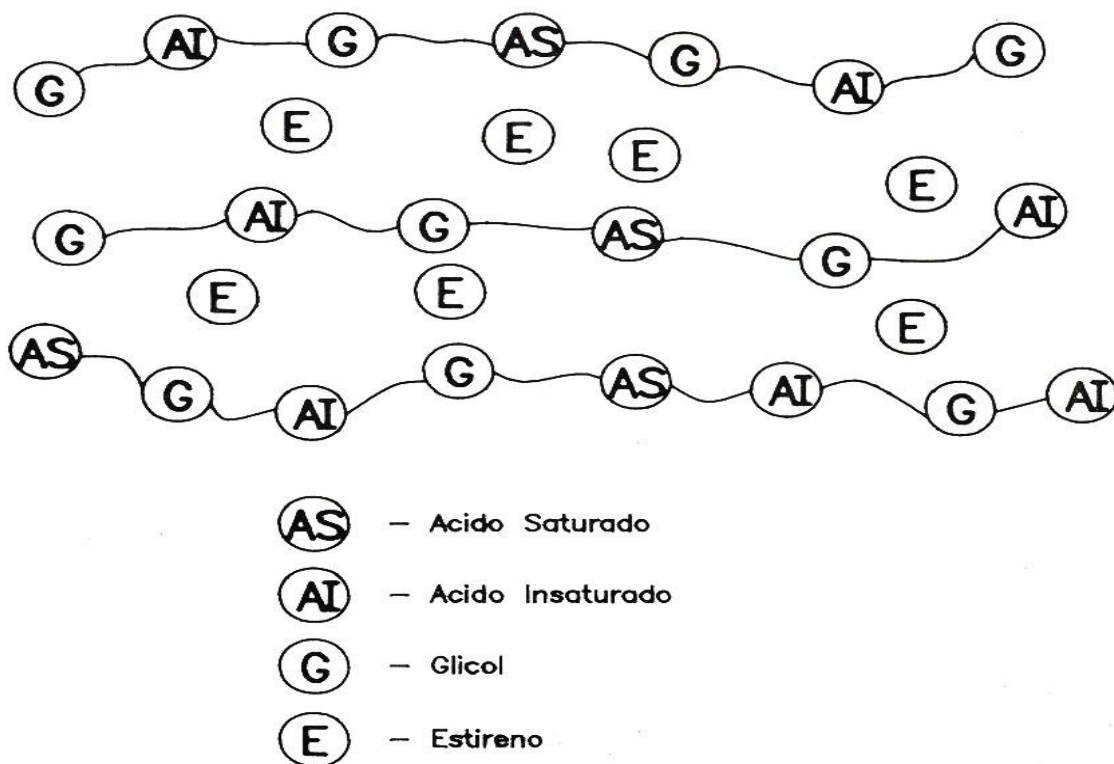


Figura 2

As moléculas dos poliésteres combinam ácidos saturados e insaturados. A densidade das insaturações determina a reatividade da resina. A figura mostra as moléculas de poliéster e de estireno antes da cura.

A energia necessária para abrir as insaturações e iniciar a cura pode ser suprida por elevação da temperatura, por radiação UV, ou por radicais livres liberados pela combinação de catalisadores com aceleradores. Os radicais livres abrem as duplas ligações e iniciam a reação em cadeia em que cada insaturação aberta gera outro radical livre, que abre outra dupla ligação e assim sucessivamente. A reação em cadeia faz a interligação das moléculas. O avanço da cura imobiliza as moléculas e dificulta esse processo. Eventualmente o grau de interligação fica muito alto e as moléculas ficam praticamente imobilizadas. Quando isso ocorre, a resina “vitrifica” e a cura deixa de avançar. Esse evento define a temperatura de transição vítrea para a resina curada na temperatura ambiente. Essa temperatura é representada por T_ga, onde o subscrito “a” indica que a temperatura de transição vítrea foi obtida fazendo a cura na temperatura ambiente.

Para prosseguir com a interligação, a resina deve ser “desvitrificada” por aquecimento acima do Tga. Esse aquecimento é conhecido como pós-cura. A pós-cura eleva o patamar de interligação para outra temperatura de transição vítrea, conhecida como Tgp, onde o subscrito “p” indica pós-cura. Esse processo pode ser repetido até uma temperatura acima da qual a interligação não avança mais. Quando isso acontece dizemos que a resina atingiu a cura ou interligação plena. Na interligação plena, a resina alcança sua máxima temperatura de transição vítrea. A máxima temperatura de transição vítrea é reportada pelos fabricantes simplesmente como o “Tg da resina”.

A pós-cura é recomendada para os compósitos usados em ambientes muito agressivos. Nas aplicações práticas, quando a cura é feita apenas na temperatura ambiente, o Tga pode ser muito baixo e a durabilidade dos compósitos em ambientes agressivos pode ser muito curta. A interligação plena das resinas só é obtida fazendo pós-cura. A pós-cura é essencial para aumentar a vida funcional dos compósitos em contato com ambientes muito agressivos. Esses tópicos serão analisados com mais detalhes no livro que trata da cura e pós-cura de resinas poliéster e vinil éster.

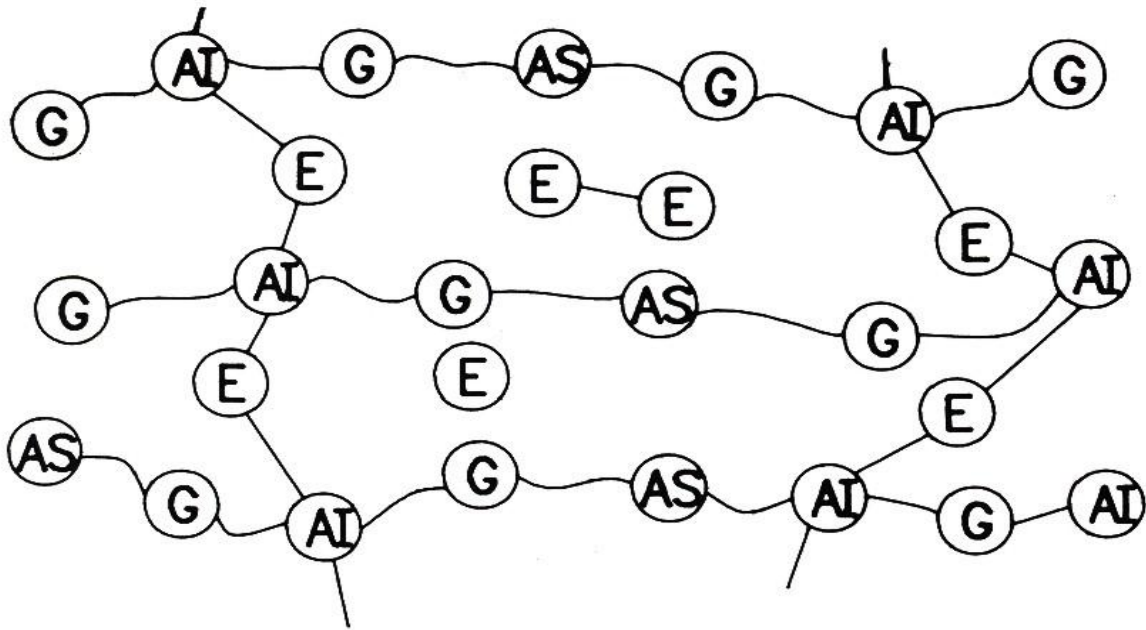


Figura 3

A cura das resinas na temperatura ambiente deixa algumas insaturações e algumas moléculas de estireno sem reagir. A cura plena é atingida com pós-cura.

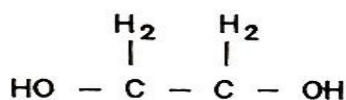
A figura 3 mostra algumas moléculas de estireno livres, sem participar do retículo depois da cura. Essas moléculas atuam como plastificantes da resina e eventualmente escapam para fora do laminado, contaminando os produtos em contato com o equipamento. A pós-cura força a interligação dessas moléculas e permite o uso dos compósitos em aplicações

que não admitem contaminação, como por exemplo para armazenar produtos alimentícios.

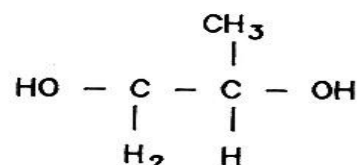
O conceito de difusão é muito importante para entender a resistência das resinas ao ataque dos ambientes agressivos. Observando a figura 3, notamos que as insaturações que ficam sem interligar deixam a malha molecular aberta e facilitam a penetração do ambiente. Essa penetração expõe uma maior massa de resina ao ataque agressivo e explica a redução da vida funcional dos equipamentos sem pós-cura.

3 - As matérias-primas. Esta seção trata das matérias-primas usadas para fazer as resinas. Essa digressão é necessária para entender o sistema de classificação dos poliésteres e vinilésteres.

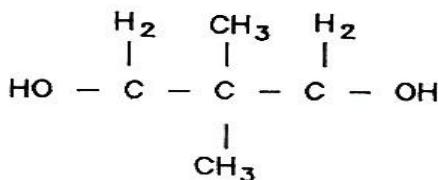
Glicóis – A flexibilidade, a cristalinidade, a absorção de água, a temperatura de transição vítrea e a resistência química da resina, são particularmente afetadas pelo glicol. Os glicóis usados para fazer poliésteres para ambientes agressivos são mostrados na figura 4.



ETILENO GLICOL



PROPILENO GLICOL



NEOPENTIL GLICOL

Figura 4

Glicóis para fazer poliésteres usados em ambientes agressivos.

O propileno glicol (PG) tem bom equilíbrio entre custo e desempenho e por isso é o mais usado. A molécula do propileno glicol é assimétrica e ramificada. As resinas feitas com glicóis ramificados têm boa resistência a impacto e a altas temperaturas. Além disso, a presença do grupo metila ($-\text{CH}_3$) na molécula do propileno glicol protege os grupos éster contra o ataque de espécies agressivas.

O neopentil glicol (NPG) tem dois grupos metila ($-\text{CH}_3$) ao lado dos grupos hidroxila ($-\text{OH}$). Esses grupos metila protegem as ligações éster e produzem resinas com baixa absorção de água, boa resistência às intempéries e excelente retenção de brilho. As

resinas feitas com neopentil glicol são usadas para fazer gelcoats de piscinas e de barcos, que requerem alta retenção de brilho, mas são pouco usadas em aplicações industriais.

Além do propileno glicol e do NPG, os poliésteres para ambientes agressivos podem ser feitos também com bisfenol A propoxilado. As resinas feitas com esse glicol são conhecidas como bisfenólicas e têm excelente resistência a ambientes alcalinos e/ou oxidantes. A propoxilação do bisfenol A é feita com óxido de propileno conforme mostrado na figura 5. O diol diéter assim obtido é alimentado ao reator juntamente com o ácido insaturado, geralmente ácido fumárico, para fazer a esterificação. As resinas bisfenólicas não têm ácidos saturados (orto ou isoftálico) em sua molécula, o que lhes confere alta reatividade, alta temperatura de transição vítrea, baixa permeabilidade e pequeno alongamento na ruptura. As resinas poliéster bisfenólicas feitas com ácido fumárico são usadas em ambientes oxidantes e altas temperaturas.

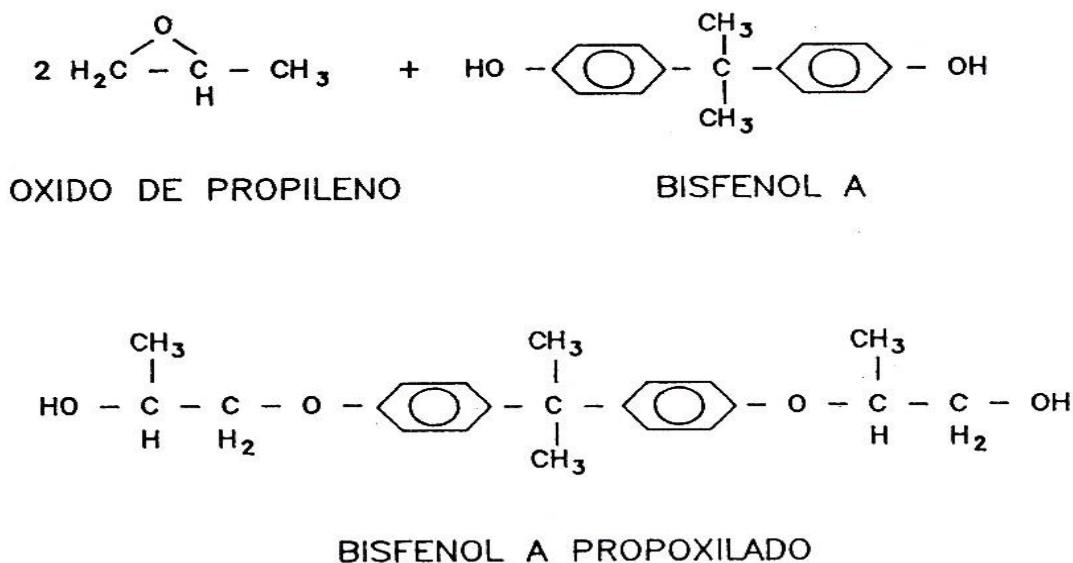
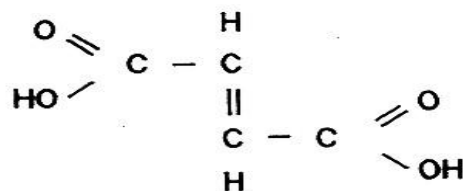


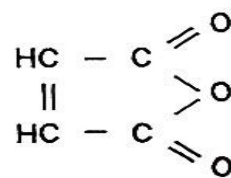
Figura 5

O bisfenol A propoxilado reage com ácido fumárico para fazer as resinas bisfenólicas usadas em ambientes oxidantes e em altas temperaturas.

Ácidos insaturados – Os mais usados são o maleico e seu isômero, o fumárico. A figura 6 mostra as fórmulas estruturais desses ácidos, ilustrando a presença das duplas ligações, ou insaturações, (C = C) nas moléculas. O ácido maleico é alimentado no reator na forma anidra (anidrido maleico) que tem baixo ponto de fusão e não libera água de condensação.



ÁCIDO FUMÁRICO



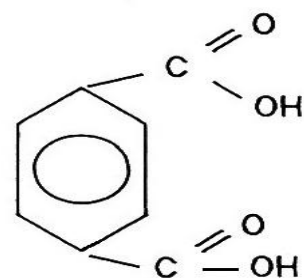
ANHÍDRIDO MALEICO

Figura 6

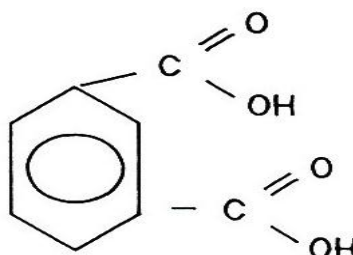
Ácidos insaturados usados para fazer poliésteres. O ácido fumárico é usado nas resinas bisfenólicas de alto desempenho

A esterificação feita em presença de propileno glicol faz com que grande parte do anidrido maleico se transforme em seu isômero fumárico, de modo que não existe grande diferença entre os poliésteres sintetizados com ácido fumárico ou maleico. Entretanto isso ocorre apenas nas resinas feitas com propileno glicol. Com as resinas bisfenólicas, que usam bisfenol A propoxilado em lugar do propileno glicol, isso não acontece. As resinas bisfenólicas feitas com ácido fumárico têm maior reatividade, maior resistência a altas temperaturas e menor permeabilidade que as feitas com anidrido maleico. As resinas bisfenólicas de alto desempenho devem ser feitas com ácido fumárico. Essas vantagens são observadas apenas nas resinas bisfenólicas, porque o bisfenol A propoxilado não converte o ácido maleico em fumárico, como acontece com o propileno glicol.

Ácidos saturados – Os bi-ácidos saturados mais usados na síntese dos poliésteres são o isoftálico e seu isômero, o tereftálico, ambos mostrados na figura 7



ÁCIDO TEREFTÁLICO



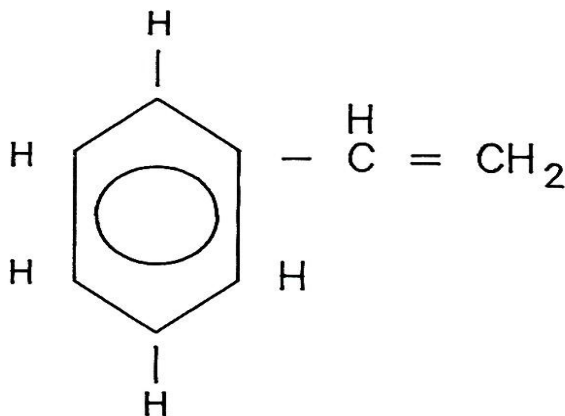
ÁCIDO ISOFTÁLICO

Figura 7

O desenho da esquerda mostra a fórmula estrutural do ácido tereftálico. Observe a semelhança entre ele e o ácido isoftálico, mostrado no desenho da direita. Esses ácidos são usados para fazer as muito conhecidas resinas tereftálicas e isoftálicas, usadas em ambientes ácidos e alguns solventes.

As resinas modificadas com ácidos insaturados são mais flexíveis que as feitas unicamente com ácido maleico e glicol. É evidente que o aumento da proporção de ácido tereftálico ou isoftálico em relação ao maleico, aumenta o espaço entre as insaturações e torna as resinas mais flexíveis. Deve ser registrado que não apenas as interligações

contribuem para enrijecer as resinas. A rigidez das resinas pode ser aumentada também pela atração polar entre os grupos éster e pelos anéis benzênicos. Aliás, essa é uma das explicações para o alto Tg e a baixa permeabilidade das resinas bisfenólicas.



Molécula do estireno. A insaturação [C=C] do estireno interliga com as insaturações das resinas poliéster e viniléster. A cura acontece por interligação da resina via moléculas de estireno.

4 - Síntese de resinas poliéster. Os poliésteres são sintetizados partindo de glicóis, de bi-ácidos saturados e de bi-ácidos insaturados. Várias modificações podem ser feitas na molécula do poliéster para melhorar suas propriedades. O fabricante pode usar diferentes tipos de glicol ou diferentes proporções de ácido saturado e insaturado ou aditivos especiais.

A síntese é feita em reatores aquecidos e em atmosfera neutra. Contaminações, como traços de oxigênio ou de ferro, devem ser excluídas para não prejudicar a cor da resina. A figura 8 mostra um diagrama típico do processo usado para fazer resinas poliéster.

Suponhamos a produção de um poliéster isoftálico de média reatividade. Essa resina é obtida a partir das matérias-primas seguintes:

<i>Propileno glicol</i>	<i>3,1 moles</i>
<i>Ácido isoftálico</i>	<i>2,0 moles</i>
<i>Anidrido maleico</i>	<i>1,0 mole</i>
<i>Hidroquinona</i>	<i>0,02% sobre o total</i>
<i>Estireno</i>	<i>35% sobre o total</i>

Notar que essa fórmula contém um pequeno excesso de propileno glicol em relação aos ácidos. Isso é necessário para compensar as perdas de glicol na esterificação e também para aumentar a velocidade de esterificação.

As resinas isoftálicas são sintetizadas em dois estágios. No primeiro estágio o ácido isoftálico e o glicol são alimentados no reator. Em seguida, o reator é aquecido e a

esterificação tem início. A água resultante da reação é eliminada, usando 10% de xilol ou toluol para facilitar essa remoção. A temperatura do reator fica entre 170⁰C e 190⁰C. A viscosidade da mistura aumenta com o avanço da reação. No segundo estágio a esterificação é completada com a adição do anidrido maleico. São duas as razões para alimentar o ácido insaturado no segundo estágio. A primeira é que esse ácido é muito reativo e pode interligar se permanecer muito tempo no reator. A outra é que os polímeros com insaturações nas extremidades das moléculas são mais flexíveis que aqueles com insaturações distribuídas aleatoriamente. Ao completar a reação o reator deixa de ser aquecido e a hidroquinona é adicionada. A temperatura começa a decrescer e ao atingir 90⁰C o estireno é adicionado.

A hidroquinona inibe a polimerização e impede a gelificação da massa quando o estireno é adicionado. A temperatura da massa no momento da adição do estireno é um parâmetro muito importante, que deve ser cuidadosamente monitorado pelo fabricante. Se o estireno for adicionado com a temperatura muito alta, pode ocorrer gelificação da resina. Por outro lado, se a temperatura for muito baixa, a alta viscosidade da massa pode dificultar a mistura do estireno. Após a adição do estireno, a resina é filtrada, embalada e estocada. Esse processo dura aproximadamente 15 horas.

A relação molar entre os ácidos maleico (insaturado) e isoftálico (saturado) varia de resina para resina. Quanto maior a proporção de maleico, mais reativa é a resina, mais elevada é a temperatura de termo distorção e menor é o alongamento de ruptura. As resinas muito reativas, que têm alta proporção de ácido insaturado, não podem ficar muito tempo no reator. Esse cuidado é necessário para evitar que o ácido insaturado interligue durante a reação. Essas interligações diretas, de poliéster com poliéster, são indesejáveis, porque reduzem a solubilidade da resina em estireno. O tempo de esterificação das resinas de alta reatividade deve ser menor que o das de baixa reatividade.

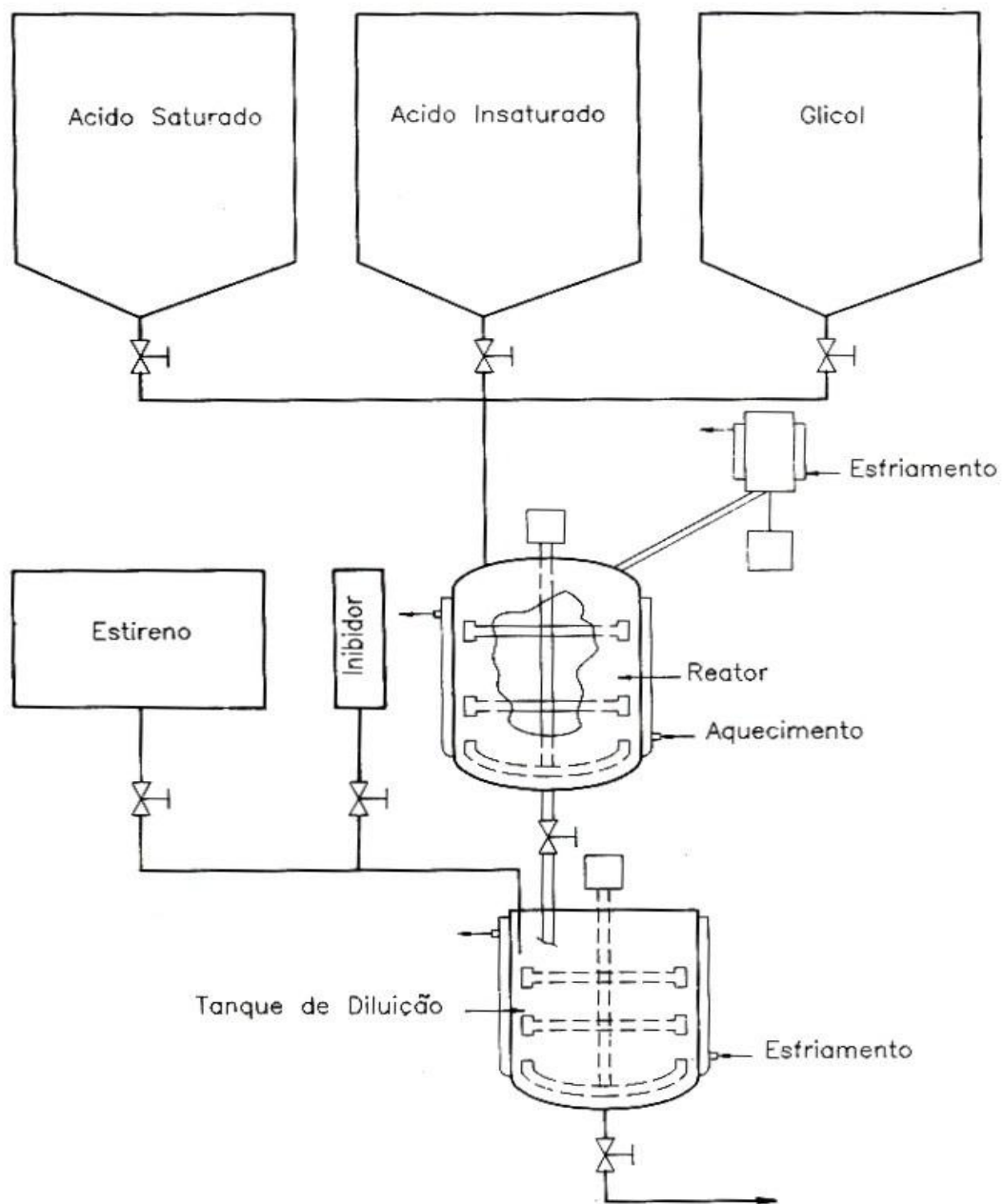


Figura 8

Processo para sintetizar resinas poliéster. A produção é feita em lotes. O ciclo de produção dura em média 24 horas.

Aliás, já que tocamos no assunto, vamos lembrar que é difícil obter resinas com mais de 20 grupos éster sem que ocorram interligações colaterais. Isso significa que a partir de determinado ponto (indicado pelo número ácido) a esterificação deve ser interrompida. O

índice de acidez, ou número ácido, mede a quantidade de grupos terminais carboxila nas moléculas e é expresso em miligramas de KOH necessários para neutralizar um grama de resina. O número ácido é um importante indicador do comprimento médio das moléculas.

Os inibidores neutralizam os radicais livres e impedem a gelificação prematura da resina. Eles são adicionados à resina no reator, ao ser atingido o número ácido que informa o fim da esterificação. O estireno é adicionado em seguida. Em mistura com monômeros reativos, os poliésteres insaturados curam espontaneamente, mesmo se armazenados na temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Nessas condições a cura é muito lenta, mas tem velocidade suficiente para alterar em curto prazo as propriedades da resina. Os inibidores retardam esse processo. Além disso, eles controlam o tempo de gel e o pico exotérmico no momento da cura.

5 - Resinas viniléster. As resinas viniléster são obtidas reagindo bases de epóxi com ácidos vinílicos insaturados e que interligam com estireno. As resinas viniléster têm esse nome por terem grupos vinílicos ($-C=CH_2$) adjacentes a grupos éster ($COOH$) nas extremidades das moléculas. Essas resinas não pertencem à família dos poliésteres, embora sejam transformadas da mesma maneira que eles. As resinas poliéster são sintetizadas a partir de bi-ácidos e de glicóis, ao passo que as viniléster são obtidas reagindo resinas epóxi com ácidos vinílicos.

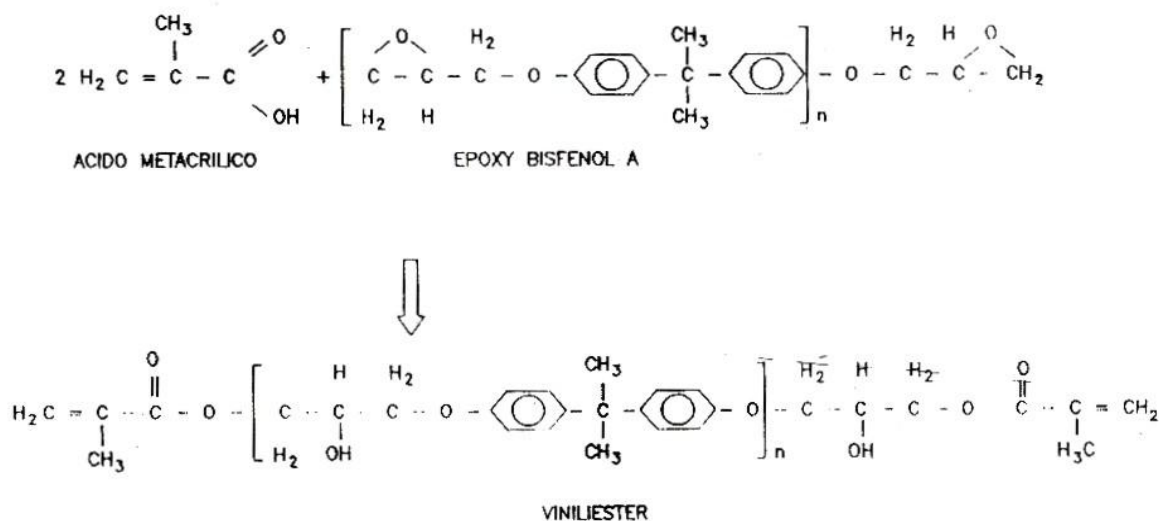


Figura 9

As resinas viniléster têm os grupos éster e vinílico localizados nas extremidades das moléculas. Essas resinas são muito usadas em aplicações industriais, porque combinam alto HDT com grande tenacidade.

As resinas viniléster podem ser feitas a partir de epóxi derivados do bisfenol A ou do bisfenol F. Os ácidos insaturados (vinílicos) usados para modificar a base epóxi e dar reatividade à resina são principalmente o acrílico e o metacrílico. As resinas feitas com ácido metacrílico são preferidas, porque o grupo metila presente nele protege o grupo éster contra a ação da água e de solventes polares. As moléculas das resinas viniléster têm

apenas dois pontos reativos, um em cada extremidade. A interligação dessas insaturações é feita como a dos poliésteres, através de pontes de estireno.

As insaturações presentes apenas nas extremidades das moléculas traz benefícios consideráveis às resinas viniléster. Um deles é o alto alongamento à ruptura, resultante da grande distância entre as insaturações. Outro é a facilidade de acesso dos radicais livres a essas insaturações, o que favorece a cura. A figura 2.9 mostra a reação entre a base epóxi e o ácido metacrílico. Observe a posição dos grupos éster-vinílicos nas extremidades da molécula.

A presença de grupos hidroxila ao longo da molécula dos vinilésteres traz um benefício e um malefício em relação aos poliésteres. O benefício é o incremento da atração molecular por pontes de hidrogênio, o que aumenta a temperatura de transição vítrea dessas resinas em ambientes secos. O malefício é a alta absorção de água, que reduz essa temperatura de transição vítrea em ambientes aquosos. De qualquer maneira, quando tudo isso é levado em conta, as resinas viniléster ocupam posição de destaque na tecnologia dos compósitos, porque combinam altas temperaturas de distorção térmica com grandes alongamentos na ruptura. Essa combinação não pode ser obtida com resinas poliéster.

As resinas viniléster de uso geral, como a Derakane 411, são feitas reagindo ácido metacrílico com epóxi de bisfenol A. Essas resinas são muito populares nas aplicações industriais em temperaturas até 85°C. As resinas viniléster novolac, como a Derakane 470, são sintetizadas com ácido metacrílico e epóxi derivado do bisfenol F. Elas são mais reativas e por isso têm menor permeabilidade e melhor resistência a solventes e a altas temperaturas que as feitas com epóxi de bisfenol A. As resinas viniléster novolac são muito boas para solventes e ambientes de alto poder de penetração, principalmente em altas temperaturas. Seu alto custo, porém, limita seu uso apenas nas aplicações onde ela é essencial.

A tabela 1 mostra os ingredientes usados para fazer resinas usadas em ambientes agressivos.

<i>Ingredientes</i>	<i>Tipo de resina</i>			
	<i>Poliéster tereftálica</i>	<i>Poliéster isoftálica</i>	<i>Poliéster bisfenólica</i>	<i>viniléster</i>
<i>Ácido saturado</i>	<i>Tereftálico</i>	<i>Isoftálico</i>	-----	-----
<i>Ácido insaturado</i>	<i>Maleico</i>	<i>Maleico</i>	<i>Fumárico</i>	<i>Metacrílico</i>
<i>Glicol</i>	<i>Propileno glicol</i>	<i>Propileno glicol</i>	<i>Bisfenol A</i>	-----
<i>Monômero</i>	<i>Estireno</i>	<i>Estireno</i>	<i>Estireno</i>	<i>Estireno</i>
<i>Outros</i>	-----	-----	-----	<i>Epóxi</i>

Tabela 1

As resinas são classificadas conforme os ingredientes usados em sua síntese. Todas são diluídas em estireno e curam na temperatura ambiente quando ativadas com MEKP + Cobalto ou com BPO +DMA.

Capítulo 3

Gelcoats

1 . Introdução. Na grande maioria das aplicações as peças de compósitos são “moldadas na cor”, isto é, elas saem do molde com as superfícies lisas e coloridas e sem precisar de pintura posterior. Esse acabamento externo, liso e colorido, é dado pelos gelcoats, A importância cosmiética dos gelcoats é tão grande que, mesmo nas poucas vezes em que as peças de compósito são pintadas, a pintura é aplicada sobre eles.

As principais diferenças entre as pinturas convencionais e os gelcoats são:

- *Os gelcoats têm espessura entre 0,30 mm e 0,50 mm, contra 0,06 mm a 0,10 mm para as pinturas. As camadas de gelcoat são no mínimo 3 vezes mais espessas que os filmes de tinta.*
- *Para igual cobertura e mesmo efeito tintoreal, o teor de pigmentos das tintas deve ser maior que o dos gelcoats. Isso é consequência da diferença de espessura citada antes.*
- *Os gelcoats são aplicados nos moldes. As tintas são aplicadas nas peças.*
- *Os gelcoats podem ser lixados sem risco de expor o substrato. As tintas têm pequena espessura e não podem ser lixadas. As tintas podem ser polidas, mas não lixadas.*
- *Os gelcoats são feitos com resina poliéster insaturada. As tintas são feitas com outros polímeros.*
- *As tintas geralmente secam por evaporação de solventes. Os gelcoats secam por reação química entre o solvente (estireno) e a resina poliéster.*

Portanto, podemos definir os gelcoats como camadas de resina sem reforço de fibras de vidro, geralmente pigmentadas, e que formam as superfícies de acabamento das peças. Eles são classificados conforme suas funções em:

- *Os gelcoats de acabamento são aplicados sobre moldes para formar as superfícies lisas e coloridas das peças. Eles usam pigmentos de alta qualidade para dar excelente acabamento às peças.*
- *Os gelcoat primers também são aplicados sobre moldes para prover uma base ou fundo para receber pintura posterior. Eles são caracterizados pelo alto teor de carga, ausência de pigmento e facilidade de lixamento.*
- *Os gelcoats de cobertura, ao contrário dos dois anteriores, são aplicados sobre peças e não sobre moldes. Os gelcoats de cobertura são conhecidos também como topcoats e são usados para proteger e dar acabamento à superfície áspera das peças. Os topcoats contem altos teores de parafina, porque curam expostos ao ar.*

Os gelcoats de acabamento substituem e dispensam as pinturas e devem ser aplicados sobre moldes de superfícies polidas, lisas e brilhantes. Os que servem apenas de fundo para pintura e não têm função estética, podem ser aplicados sobre moldes foscos. Afinal, eles vão ser lixados antes de receber a pintura de acabamento. Ambos são aplicados no

molde e não na peça. Ambos curam em contato com a superfície do molde e por isso dão acabamento liso e sem inibição da cura.

Os topcoats são aplicados na peça. Eles curam sem contato com moldes e expostos ao ar. É por isso que eles devem ser parafinados para minimizar inibição da cura. Além disso, a superfície deles fica enrugada, com aparência de casca de laranja. A superfície pode ser alisada às custas de intenso lixamento e polimento.

2 . Aplicação. A aplicação dos gelcoats de fundo (primers) e dos topcoats não requer muita atenção, porque eles não precisam ter bom acabamento. A preocupação com aplicação é exclusiva dos gelcoats de acabamento que, para ter aparência uniforme, devem ser aplicados com pistola. Excepcionalmente, se o local da laminação for confinado ou de difícil acesso para pistolas, ou se a peça não exigir acabamento esmerado, a aplicação pode ser feita com rolo ou com pincel. Muitos problemas podem ser evitados se o laminador tomar alguns cuidados na aplicação do gelcoat de acabamento. Por exemplo:

A aplicação manual feita com rolo deve ser feita em duas demãos, esperando o tempo de toque da primeira antes de aplicar a segunda. A aplicação com pistola pode ser feita em uma demão, úmido sobre úmido, de preferência com várias passadas rápidas, para evitar oclusão de ar. A espessura final, após a cura e a inevitável evaporação de parte do estireno, deve ficar entre 0,3 mm e 0,5 mm. As camadas mais espessas que 0,5 mm são quebradiças e podem trincar. As mais finas que 0,3 mm são suscetíveis a enrugamento e retratamento (print through) das fibras de reforço.

Se a primeira camada do laminado estrutural, aquela aplicada diretamente sobre os gelcoat de acabamento, tiver tempo de gel muito longo, ou se ela for aplicada antes do gelcoat atingir o tempo de toque, o estireno contido nela pode atacar e enrugar o gelcoat. O laminado estrutural deve ser aplicado depois do tempo de gel, para evitar que o estireno ataque a resina do gelcoat. E, pela mesma razão, a resina da primeira lâmina estrutural não deve ter tempo de gel muito longo.

Para evitar ondas e estrias, a gelcoateadeira não deve ficar muito próxima do molde. A aplicação deve ser feita com a menor distância possível, para evitar overspray (material que cai fora do molde) e poluição ambiental causada por atomização excessiva.

Os laminados que ficam em contato permanente com água, como cascos de barcos e piscinas, podem desenvolver bolhas de água na interface entre o gelcoat e a primeira lâmina estrutural. Essas bolhas são formadas pelo acúmulo de água em pequenas falhas de laminação presentes nessa interface. Se essas falhas tiverem substâncias solúveis em água, como excesso de glicol proveniente do catalisador ou da resina, a água pode difundir pelo gelcoat e gerar altas pressões osmóticas que formam as bolhas. Esse fenômeno é de ocorrência lenta e só é percebido após imersão prolongada. As bolhas de origem osmótica podem ser minimizadas atacando suas causas principais, que são os glicóis livres e as falhas de laminação. Isso pode ser feito com laminação esmerada, usando resinas e catalisadores isentos de substâncias hidrossolúveis.

3 – Fabricação de gelcoats. Os gelcoats são feitos com resinas poliéster, solventes reativos, agentes tixotrópicos, catalisadores, aceleradores e outros ingredientes. Vamos falar sobre essas matérias-primas e suas funções.

3.1 Resinas. As mais usadas são as ortoftálicas e as isoftálicas de reatividade média. As resinas bisfenólicas ou vinil éster são usadas apenas em gelcoats para fazer moldes. As resinas ortoftálicas feitas com propileno glicol são usadas para fazer gelcoats usados em ambientes não aquosos. As isoftálicas, também feitas com propileno glicol, têm melhor desempenho que as ortoftálicas quando expostas às intempéries, ou em altas temperaturas, ou em contato permanente com água. Os gelcoats isoftálicos são preferencialmente usados para fazer barcos e piscinas.

As resinas mais reativas são melhores que as de menor reatividade para manter o brilho de gelcoats em contato com água e expostos ao sol. O problema é que o incremento de reatividade da resina aumenta também a suscetibilidade a trincas. Na prática, os gelcoats de uso geral são feitos com resina de reatividade média, ou com blendas de resinas de alta reatividade e resina flexível. Fazendo isso, as peças perdem um pouco de brilho e de resistência às intempéries, mas ficam menos suscetíveis a trincas.

Os gelcoats para moldes devem ter boa estabilidade térmica e alta resistência a solventes. Geralmente eles são feitos com resinas vinil éster Novolac ou isoftálicas de alta reatividade. Essas resinas resistem bem ao ataque do estireno e deformam pouco em altas temperaturas. Outra opção são as resinas poliéster bisfenólicas.

3.2 Catalisador e acelerador. O sistema formado pela dupla MEKP - Cobalto é muito bom para curar camadas de pequena espessura, como as de gelcoats. O sistema BPO-DMA não é usado para curar gelcoats, porque o DMA afeta a cor original e não têm boa resistência às intempéries. Além disso, esse sistema sofre forte inibição do ar quando cura camadas finas, como as de gelcoats.

Os gelcoats são responsáveis pela aparência das peças no curto e no longo prazo. Esse desempenho é afetado pela resina, pelos pigmentos e pelo catalisador. Os catalisadores com excesso de água aumentam a viscosidade do gelcoat e podem formar porosidades formadas por microbolhas de ar ocluído. Os catalisadores com excesso de glicol ou de outras substâncias solúveis em água, podem formar bolhas osmóticas. E aqueles com excesso de água oxigenada podem gerar porosidade. Em vista disso, os gelcoats devem ser curados unicamente com catalisadores de primeira linha.

Os catalisadores usados para curar gelcoats devem ter pouca água residual, pouca água oxigenada e nenhum glicol.

Os gelcoats isoftálicos têm baixa acidez e são particularmente suscetíveis à formação de gases quando curados com catalisadores ricos em água oxigenada. É por isso que eles desenvolvem muita porosidade quando curados com os catalisadores de uso geral, que não causam esse problema quando usados para curar gelcoats de alta acidez, como os

ortofálticos. Essa é uma causa de frustração para os transformadores, que não entendem porque gelcoats isofálticos desenvolvem porosidade e os ortofálticos não. A causa é a baixa acidez das resinas isofálticas, que as tornam suscetíveis a geração de gases e de porosidade quando curadas com catalisadores de uso geral ricos em água oxigenada. A solução é usar catalisador com baixo teor de água oxigenada.

3.3 Cargas, Pigmentos e Corantes. Os pigmentos são formados por aglomerados de partículas sólidas de alto índice de refração e insolúveis em resinas. Por ter alto índice de refração, eles impedem a passagem da luz e tornam os laminados opacos. Alguns pigmentos têm grupos de átomos cromóforos que dão cor aos laminados. Portanto, os pigmentos servem para dar cor e opacidade aos laminados.

Os pigmentos podem ser orgânicos ou inorgânicos, sintéticos ou naturais. Eles são usados na indústria de compósitos principalmente para dar cor e opacidade aos gelcoats. O mais usado é o bióxido de titânio, um pigmento inorgânico branco com alto índice de refração e excepcional poder de cobertura. Entre os orgânicos, os mais usados são o azul de ftalocianina e o negro de fumo. A escolha do pigmento deve ser fundamentada nas seguintes propriedades:

- *Estabilidade térmica. Capacidade de resistir altas temperaturas sem deteriorar*
- *Solidez às intempéries. Capacidade de resistir a ação dos raios UV*
- *Influência na estabilidade e na cura. Os pigmentos devem ter pouco efeito na vida útil do gelcoat, no tempo de gel e no progresso da cura.*
- *Poder de cobertura. Os pigmentos devem ter altos índices de refração, para dar opacidade aos gelcoats.*
- *Poder de tingimento. Também conhecido como poder tintorial, mede a eficiência dos pigmentos em dar cor aos gelcoats.*

Os pigmentos devem ser moídos para quebrar os aglomerados e dispersar suas partículas antes de ser adicionados na resina. Essa moagem é na maioria das vezes feita em moinhos de três rolos, usando como veículo uma base de poliéster sem estireno. A pasta obtida assim, com a base de poliéster e o pigmento moído, é conhecida como pasta não reativa. De fato, ela é reativa, porque a base de poliéster contém ácido maleico que é insaturado e reativo. A moagem dos pigmentos aumenta seu poder de cobertura e seu poder tintorial, além de melhorar o brilho das peças.

As cargas também são partículas sólidas e insolúveis na resina, mas diferem dos pigmentos em dois aspectos. O primeiro está relacionado ao índice de refração, que é muito baixo nas cargas e as torna ineficientes para dar opacidade aos laminados. O segundo é que as cargas não têm grupos cromóforos e por isso não dão cor. As cargas mais usadas são o carbonato de cálcio precipitado e o talco, que servem para controlar a reologia e reduzir custos.

As cargas também reduzem o coeficiente de dilatação térmica. Os laminados planos e finos empenam menos se feitos com gelcoats contendo altos teores de carga. Um ponto que merece atenção é o aumento do peso específico. Como os gelcoats são vendidos por

peso e aplicados por metro quadrado, esse é um ponto relevante para o comprador e que deve ser considerado também pelo laminador para manter a espessura dentro dos limites desejados.

Como as cargas não servem para colorir ou opacificar gelcoats, elas podem ter partículas maiores que as dos pigmentos e não precisam ser moídas. Basta que elas sejam dispersas na resina usando dispersores de disco. Os moinhos de 3 rolos ou de bolas são usados para moer cargas apenas se for desejado aumentar o brilho da peça.

Os corantes têm grupos cromóforos e podem dar cor aos gelcoats mas, ao contrário dos pigmentos, eles são solúveis na resina e não dispersam a luz. As peças feitas com corantes não ficam opacas. Portanto, os corantes servem para fazer laminados coloridos e transparentes. Essa propriedade é usada para fazer telhas e domos translúcidos.

A tabela 1 realça as diferenças entre cargas, corantes e pigmentos

	<i>Carga</i>	<i>Corante</i>	<i>Pigmento orgânico</i>	<i>Pigmento inorgânico</i>
<i>Índice de refração</i>	<i>Baixo</i>	<i>-</i>	<i>Alto</i>	<i>Muito alto</i>
<i>Poder tintoreal (cor)</i>	<i>Não tem</i>	<i>Sim</i>	<i>Muito bom</i>	<i>Bom</i>
<i>Solubilidade Na resina</i>	<i>Insolúvel</i>	<i>Solúvel</i>	<i>Insolúvel</i>	<i>Insolúvel</i>
<i>Opacidade (poder de cobertura)</i>	<i>Não</i>	<i>Não</i>	<i>Bom</i>	<i>Muito bom</i>
<i>Tamanho das partículas</i>	<i>Muito grandes</i>	<i>-</i>	<i>Pequenas</i>	<i>Grandes</i>
<i>Uso principal</i>	<i>Pouco usadas em gelcoats</i>	<i>Pouco usados em gelcoats</i>	<i>Muito usados para colorir gelcoats</i>	<i>Muito usados para opacificar gelcoats.</i>
<i>Modo de dispersão</i>	<i>Dispersor de alto cisalhamento</i>	<i>Misturador de hélice</i>	<i>Moinho de três rolos</i>	<i>Moinho de três rolos</i>

Tabela 1. Mostra as diferenças entre pigmentos, corantes e cargas.

3.4 Solventes. Os solventes usados para fazer gelcoats podem ser classificados em duas categorias:

- *Os não reativos, como a acetona e o thinner. Esses solventes não interligam com a resina, sendo eventualmente expelidos, podendo deixar os gelcoats porosos e com altos índices de vazios. Algumas vezes os gelcoats formulados para aplicação manual são diluídos com 3% a 5% de acetona para baixar a viscosidade e permitir aplicação com pistola. Essa diluição é*

feita pelo transformador no momento da aplicação. Ela deve ser feita apenas em casos de extrema necessidade e na esperança que a acetona evapore antes do jato atingir o molde.

- *Os reativos, como o estireno e o metacrilato de metila. Esses solventes copolimerizam com a resina e, ao contrário dos não reativos, devem ter baixa taxa de evaporação. O mais usado nessa categoria é o nosso muito conhecido monômero de estireno. O transformador pode adicionar pequenas quantidades de estireno para ajustar a viscosidade em dias muito frios. Essa adição, porém, deve ser feita sabendo que excesso de estireno pode causar problemas ambientais e no desempenho do gelcoat.*

Nos tempos antigos, quando os gelcoats eram fornecidos com alta viscosidade para aplicação manual, os laminadores eram obrigados a adicionar acetona para fazer aplicação com pistola. Hoje essa prática é desnecessária, porque os fabricantes fornecem produtos de baixa viscosidade para aplicação com pistola e de alta viscosidade para aplicação manual, com rolo. Isso elimina problemas poluição e desconforto no ambiente de trabalho, e também a porosidade deixada pela acetona que não evapora antes do jato de material atingir o molde.

3.5 Agentes tixotrópicos. Os gelcoats devem ter viscosidade baixa para facilitar a aplicação, o espalhamento e o nivelamento. Também devem ter viscosidade alta para evitar floculação dos pigmentos e para não escorrer em paredes inclinadas. Portanto, eles devem atender duas exigências conflitantes:

- *Ter viscosidade baixa durante a aplicação*
- *Ter viscosidade alta antes e depois da aplicação.*

Essas exigências conflitantes são atendidas pelos agentes tixotrópicos. Esses agentes são formados por partículas sólidas de alta polaridade que formam retículos tridimensionais com as moléculas de poliéster. Esses retículos aumentam a viscosidade do gelcoat em repouso, isto é, antes e depois dele ser aplicado. Mas, durante a aplicação a agitação rompe o retículo e o material retoma sua baixa viscosidade residual. Assim, os agentes tixotrópicos atuam de modo a dar viscosidade alta antes e após a aplicação e baixa durante a aplicação. Esse é um mecanismo simples e interessante.

O índice tixotrópico é definido como a relação entre as viscosidades medidas com viscosímetro Brookfield em baixa e em alta rotação.

$$IT = \frac{visc(6rpm)}{visc(60rpm)}$$

Por exemplo, um gelcoat com viscosidade 3000 cps medida a 6 rpm e 1000 cps medida a 60 rpm, tem índice tixotrópico

$$IT = \frac{3000}{1000} = 3$$

O índice de tixotropia relaciona as viscosidades dos gelcoats em repouso (baixa agitação) e durante a aplicação (alta agitação). Ele mede a capacidade das camadas de gelcoat permanecerem sem escorrimento quando aplicadas em superfícies inclinadas. É claro que o escorrimento depende também da espessura da camada.

3.6 Desaerantes. Os desaerantes são aditivos que facilitam a remoção do ar encapsulado nos gelcoats. Eles são muito úteis para reduzir a porosidade e os buracos de alfinete que algumas vezes aparecem na superfície de peças feitas com gelcoat.

3.7 Supressores de estireno. Esses aditivos reduzem a evaporação do estireno presente nas resinas de laminação e nos gelcoats. Eles são muito úteis nos processos de laminação manual e com pistola, porque reduzem as perdas de estireno por evaporação e aumentam o conforto no ambiente de trabalho.

3.8 Niveladores. A superfície do gelcoat que cura em contato com moldes é lisa e brilhante. A outra superfície, que cura sem contato com moldes, fica enrugada e parecida com casca de laranja. Esse enrugamento pode ser transferido para a superfície lisa e prejudicar o acabamento das peças. Os aditivos niveladores são adicionados para reduzir essa aparência enrugada e acentuar a lisura da superfície.

3.9 Umectantes. São usados para facilitar a dispersão dos pigmentos e reduzir a viscosidade de formulações com altos teores de cargas.

3.10 Absorvedores de UV. Esses aditivos dissipam a energia das radiações ultravioleta e impedem que elas deteriorem a resina. A eficácia deles é limitada a 3 anos de uso contínuo. Após esse período, a proteção das peças pode ser feita com pintura adequada para uso exterior.

4 . Formulação. Nesta seção apresentamos algumas formulações básicas para dar ao leitor uma idéia da composição dos gelcoats. Essas formulações incluem os ingredientes básicos como a resina poliéster, o estireno, o agente tixotrópico (aerosil), a carga (talco), o absorvedor de UV (tinuvin) e o pigmento branco (dióxido de titânio).

Gelcoat branco com carga

<i>Resina poliéster de reatividade média</i>	<i>78,3 %</i>
<i>Aerosil 200 ou 300</i>	<i>1,6 %</i>
<i>Talco branco micronizado</i>	<i>16,5 %</i>
<i>Tinuvin P</i>	<i>0,16 %</i>
<i>Bióxido de titânico rutilo</i>	<i>3,5 %</i>
<i>Estireno</i>	<i>(*)</i>

() O estireno é adicionado por último, para acertar a viscosidade para 2500 cps (aplicação a pistola) ou 5 000 cps (aplicação manual).*

Gelcoat branco sem carga

<i>Resina poliéster de reatividade média</i>	<i>93,5 %</i>
<i>Aerosil 200 ou 300</i>	<i>2,0%</i>
<i>Tinuvin P</i>	<i>0,2%</i>
<i>Bióxido de titânico rutilo</i>	<i>4,3%</i>
<i>Estireno</i>	<i>(*)</i>

() O teor de estireno varia para dar viscosidade de 2500 cps (aplicação a pistola) ou 5000 cps (aplicação manual com rolo).*

Gelcoat incolor com carga

<i>Resina poliéster de reatividade média</i>	<i>79,0 %</i>
<i>Aerosil 200 ou 300</i>	<i>1,5 %</i>
<i>Tinuvin P</i>	<i>0,15 %</i>
<i>Talco micronizado</i>	<i>19,35 %</i>
<i>Estireno</i>	<i>variável</i>

Gelcoat incolor sem carga

<i>Resina poliéster de reatividade média</i>	<i>97,8 %</i>
<i>Aerosil 200 ou 300</i>	<i>2,0%</i>
<i>Tinuvin P</i>	<i>0,2%</i>
<i>Estireno</i>	<i>variável</i>

Pasta não reativa sem carga (*)

Com pigmentos inorgânicos

<i>Resina poliéster sem estireno</i>	<i>30%</i>
<i>Bióxido de titânio em pó</i>	<i>70%</i>

Com pigmentos orgânicos

<i>Resina poliéster sem estireno</i>	<i>90%</i>
<i>Pigmento orgânico em pó</i>	<i>10%</i>

() Valores sugeridos. Os teores reais dependem das dimensões das partículas, da viscosidade do poliéster, do pigmento e da viscosidade final desejada para a pasta. As pastas não reativas são feitas com resina poliéster sem estireno e tem viscosidade entre 3.000 e 3.500 cps.*

5 . Pastas não reativas. Os pigmentos devem ser dispersos em resina não reativa (sem estireno) usando moinho de 3 rolos. Na impossibilidade de usar resina não reativa, a dispersão pode ser feita em resina flexível. O moinho deve ser refrigerado para manter inalterada a viscosidade da base de moagem.

A dispersão dos pigmentos deve ser feita em moinhos de alto cisalhamento, como os de três rolos. Os rolos giram com velocidades diferentes, N₁, N₂ e N₃. O material a ser moído

é colocado entre os rolos 1 e 2. A diferença de velocidade tangencial entre eles submete a base de moagem a enormes forças de cisalhamento que quebram os aglomerados do pigmento. Parte do material que passa entre os rolos 1 e 2 fica aderida ao rolo 1, e é moída outra vez. Outra parte é captada pelo rolo 2 e é moída entre ele e o rolo 3, onde o processo é repetido com parte do material voltando à entrada por aderir ao rolo 2 e assim sucessivamente.

O grau de dispersão depende das velocidades de rotação e das distâncias entre os rolos. Aumentando a velocidade N_1 em relação a N_2 , aumentamos a quantidade de material que permanece aderida ao rolo 1 e que é realimentada para a moagem. O mesmo acontece com a velocidade N_2 em relação a N_3 . Quanto maior a diferença entre essas velocidades, melhor será a dispersão dos pigmentos. Igual raciocínio é válido para as distâncias entre os rolos. Quanto mais comprimidos os rolos, melhor é a dispersão.

O material moído é recolhido na calha de saída e deve ter grau de dispersão 7 na escala Hegman.

Os moinhos de 3 rolos são eficientes para moer bases de alta viscosidade e baixo teor de voláteis. Por isso eles são usados para moer pastas com altos teores de pigmento em base de poliéster sem estireno. Essas pastas são chamadas de não reativas porque não contém estireno. Mas, de fato elas são reativas, porque são sintetizadas com ácido maleico.

As pastas não reativas são comercializadas com 60% a 75% de pigmentos inorgânicos, ou com 10% a 15% de pigmentos orgânicos. Essa diferença de teores é explicada porque os pigmentos inorgânicos são mais pesados e têm partículas maiores que os orgânicos. Para o transformador, é melhor comprar os pigmentos pré-dispersos em pasta do que fazer a dispersão ele mesmo. As pastas não reativas são fornecidas prontas para uso e podem ser adicionados diretamente na resina ou no gelcoat, dispensando os aborrecimentos associados com a operação de moagem.

6 . Fabricação de gelcoats. A seguir mostramos como adicionar e misturar cargas, pastas e demais aditivos na resina base de gelcoat.

- *Os ingredientes sólidos, como o agente tixotrópico e as cargas, devem ser misturados na resina, com dispersores de alto cisalhamento (tipo Cowles)*
- *Os pigmentos em pasta podem ser misturados usando misturadores de hélice.*
- *Os ingredientes líquidos também podem ser misturados usando misturadores de hélice.*
- *Adicione estireno suficiente para obter a viscosidade desejada.*
- *Adicione o acelerador de cobalto.*

O acelerador (naftenato ou octoato de cobalto) geralmente é adicionado pouco antes da aplicação, para manter o tempo de gel sob controle. Os gelcoats pré-acelerados são pouco usados, porque os altos teores de agente tixotrópico contido neles absorvem o cobalto e retardam o tempo de gel. Isso é conhecido como drift do tempo de gel.

7 . Problemas na aplicação de gelcoats. Os gelcoats são materiais complexos, que apresentam muitos problemas na aplicação. De fato, a grande maioria dos problemas de laminação de compósitos têm origem nesses produtos. Esses problemas são tratados sistematicamente no capítulo 11.

CAPÍTULO 4

CURA DE RESINAS

1 – Introdução. As resinas poliéster e vinil éster têm altos pesos moleculares, sendo sólidas na temperatura ambiente. Porém, quando diluídas em estireno elas ficam líquidas, e é nesse estado que elas são usadas para impregnar fibras de vidro. As resinas processadas no estado líquido assumem o estado sólido imediatamente após impregnar as fibras de vidro. Essa transformação de líquido para sólido, conhecida como cura, acontece sem pressão e na temperatura do ambiente.

Este capítulo trata da cura de resinas poliéster e viniléster. Depois de curadas, essas resinas originalmente líquidas se transformam em sólidos insolúveis, infusíveis e altamente resistentes ao ataque de produtos agressivos. O grau de cura tem grande influência no desempenho das resinas em aplicações industriais. A vida química de equipamentos de compósitos está intimamente ligada à permeabilidade e ao grau de cura da resina. Este capítulo descreve os mecanismos que controlam o processo de cura. O conhecimento desses mecanismos é útil para o fabricante melhorar o grau de cura e alongar a vida química de seus equipamentos. Informações completas sobre o processo de cura podem ser obtidas no livro “Cura e Pós-cura de Resinas Poliéster e Viniléster”.

Vamos, então, iniciar a discussão dos mecanismos que governam o processo de cura das resinas poliéster e viniléster.

2 – Os sistemas de cura. A cura acontece quando insaturações presentes nas moléculas da resina são destruídas ou interligadas por estireno. Esse processo pode ocorrer na temperatura ambiente, quando o sistema resina-estireno é ativado por catalisadores e aceleradores. No processo de cura, as insaturações do estireno reagem e interligam com as da resina, formando um retículo tridimensional em que as moléculas se ligam umas às outras. Ao contrário das tintas, que secam por evaporação de solventes, a cura das resinas ocorre por interligação molecular.

A cura transforma resinas líquidas em sólidos insolúveis e infusíveis. Os solventes podem penetrar no espaço inter-molecular das resinas curadas e aumentar seu volume (as resinas incham quando absorvem solventes), porém nenhum solvente é capaz de solubilizar resinas curadas. Da mesma maneira, aumentando a temperatura podemos queimar, mas nunca fundir a resina. As resinas depois de curadas são insolúveis e infusíveis.

A cura, ou interligação, acontece sem liberar materiais voláteis, como o estireno. O processo de interligação é ativado por radicais livres que abrem as duplas ligações presentes no estireno e no poliéster. Depois de abertas, essas duplas ligações reagem entre si para interligar as moléculas e transformar a massa líquida em sólido infusível e insolúvel. O estireno tem duas funções. Primeiro, ele serve de solvente para liquefazer a resina. Segundo, ele reage com ela para formar a estrutura molecular tridimensional típica de polímeros termofixos curados.

Algumas resinas são feitas com baixo peso molecular para se manter no estado líquido sem diluição com estireno. A ausência de estireno reduz a velocidade de cura (interligação) dessas resinas e permite que elas sejam usadas como veículo para fazer pastas pigmentadas – pastas não-reativas – com excepcional estabilidade e longos tempos de armazenamento. De fato, essas pastas são reativas, porque contêm insaturações que retomam a reatividade típica dos poliésteres imediatamente após ativadas.

Os mecanismos de cura das resinas poliéster são idênticos aos das resinas viniléster. Eles podem seguir três rotas distintas.

Decomposição térmica - Nesse caso a temperatura da massa resina-estireno deve ser suficiente para quebrar as insaturações C = C reativas e iniciar o processo de interligação. A taxa de interligação e a velocidade da cura aumentam com a temperatura. Esse processo de cura é muito lento e caro e por isso não tem uso comercial. Porém, ele explica porque as resinas devem ser armazenadas em baixas temperaturas.

Radiação eletromagnética - Radiações UV liberam radicais livres em substâncias foto sensíveis e iniciam a cura. Esse processo é pouco usado comercialmente, porque radiações UV tem pequeno poder de penetração em resinas, limitando seu uso apenas para curar laminados de pequena espessura.

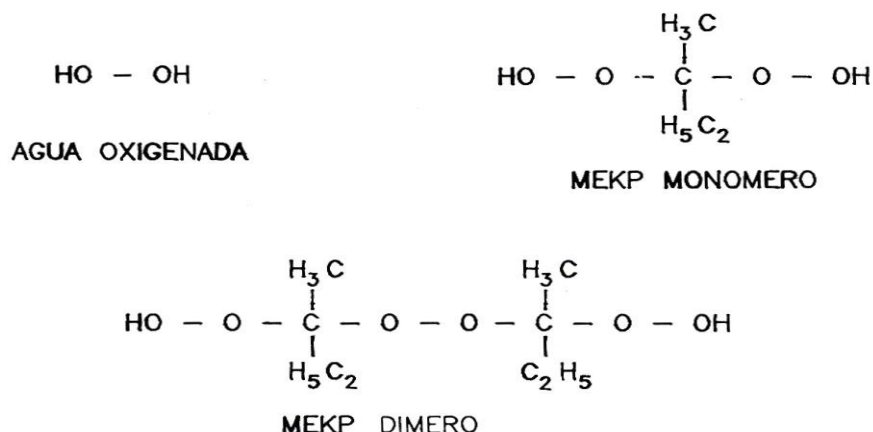
Decomposição de catalisadores - Os catalisadores são substâncias que facilmente se decompõem em radicais livres. A decomposição pode acontecer em altas temperaturas (cura a quente) ou na temperatura ambiente, pela ação de aceleradores. A grande maioria dos laminados comerciais é curada na temperatura ambiente por radicais livres provenientes de catalisadores em presença de aceleradores.

O peróxido de benzoíla (BPO) e o peróxido de metil etil cetona (MEKP) são os catalisadores mais usados para fazer cura a frio. Vamos aproveitar o momento para esclarecer dois pontos. O primeiro é que o termo “catalisador” está sendo abandonado em favor do mais apropriado “iniciador”. O segundo é que “cura a frio” quer dizer “cura sem aquecimento externo”. A liberação de calor no processo de cura a frio pode ser muito alta e produzir altas temperaturas. Portanto, algumas vezes a cura a frio acontece em altas temperaturas.

As moléculas de peróxidos são caracterizadas pela presença do grupo O – O (peróxido) e O – OH (hidroperóxido), que são instáveis e se decompõem com facilidade em radicais livres. A figura 1 mostra uma molécula de peróxido decomposta em dois radicais livres.

O peróxido de benzoíla pode ser fornecido em pó, com alto grau de pureza (98%) ou em pasta, plastificado com 50% de dibutilftalato. O BPO é representado neste livro como BPO – 50, para indicar que ele tem 50% de espécies ativas. O peróxido de metil etil cetona é fornecido em solução (líquido) com 33% de espécies ativas, sendo por isso representado como MEKP-33.

O MEKP é disponível comercialmente como uma mistura de peróxidos e de hidroperóxidos. O quadro abaixo mostra os principais constituintes do peróxido de metil etil cetona (MEKP).



As três espécies ativas do MEKP. Os produtos comerciais têm 33% dessas espécies ativas, sendo por isso representados como MEKP-33. Observe que as moléculas de água oxigenada e de MEKP monômero contêm apenas grupos hidroperóxidos (– O – OH). Apenas o MEKP dîmero contém grupos peróxido (O – O) na molécula.

Radicais livres são átomos ou grupos de átomos altamente reativos por terem um ou mais elétrons desemparelhados. A figura 1 mostra que as moléculas dos peróxidos se decompõem em dois radicais livres. Esses radicais livres são muito reativos e abrem as insaturações do poliéster ou do estireno, gerando outros radicais livres que fazem a mesma coisa, numa reação em cadeia. Os radicais livres liberados pelo peróxido são consumidos quando se ligam à resina ou ao estireno. Mas a reação em cadeia iniciada por eles segue abrindo as insaturações do sistema, e interligando as moléculas de resina através de pontes de estireno.

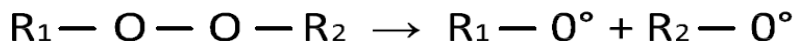


Figura 1

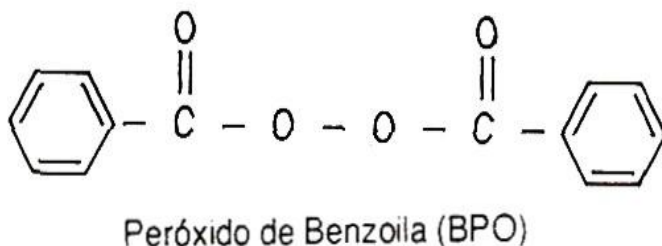
Mostra a molécula de peróxido decomposta em dois radicais livres. Esses radicais livres são muito reativos e abrem as insaturações das resinas e do estireno, iniciando a reação em cadeia que transforma o sistema do estado líquido ao estado sólido.

Esse processo consome os radicais livres liberados pelos peróxidos e consome também as insaturações do sistema poliéster-estireno. Simultaneamente, a reação em cadeia citada antes propaga a interligação e avança a cura. Essa reação em cadeia cessa quando dois radicais livres colidem e se anulam mutuamente, ou quando a resina atinge um grau de interligação muito alto, suficiente para restringir as movimentações moleculares. A perda

de movimentação molecular da resina é conhecida como vitrificação. A vitrificação restringe a movimentação molecular e cessa a propagação da cura.

Para decompor com rapidez na temperatura ambiente, os peróxidos e os hidroperóxidos devem ser ativados por substâncias conhecidas como promotores ou aceleradores. Os aceleradores mais usados são as aminas terciárias e os sais de cobalto. As aminas terciárias – DMA (dimetil anilina) e DEA (dietil anilina) – atuam nos peróxidos, enquanto os sais de cobalto atuam nos hidroperóxidos. As aminas (DMA e DEA) são usadas como aceleradores do peróxido de benzoíla, formando com ele o sistema de cura conhecido como sistema BPO-DMA. Já o peróxido de metil etil cetona (MEKP), que é constituído em grande parte por hidroperóxidos, é usado em parelha com sais de cobalto, com os quais forma a popularíssima dupla MEKP-Cobalto.

O termo catalisador aplicado ao BPO e ao MEKP não é correto, porque essas substâncias são consumidas durante a cura da resina. Existe uma tendência na literatura de substituir o termo errado “catalisador” pelo correto “iniciador”. Da mesma maneira os aceleradores, que ativam os “iniciadores” e promovem o surgimento dos radicais livres, são chamados modernamente de “promotores”. Porém os termos “catalisador” e “acelerador”, estão consagrados pelo uso e ainda são largamente empregados na indústria dos compósitos.



A molécula do peróxido de benzoíla tem apenas 1 ingrediente ativo. Este peróxido é decomposto na temperatura ambiente por aminas aromáticas terciárias como o DMA e o DEA. Observe que o BPO contém apenas um grupo peróxido O – O por molécula.

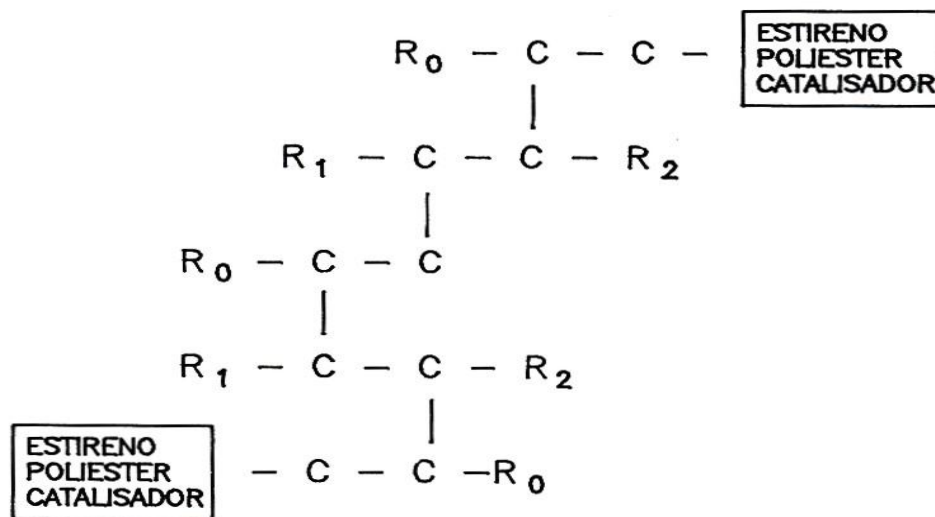


Diagrama que mostra as interligações produzidas pelas ligações cruzadas. O estireno (representado como R_0) interliga as moléculas de poliéster (representadas como R_1 e R_2) formando o retículo tridimensional que cura a resina. Essa é uma reação em cadeia, onde as insaturações consumidas geram outras que propagam a cura.

Os radicais livres são gerados pela decomposição de iniciadores. Na temperatura ambiente, essa decomposição é causada pelos promotores. Os primeiros radicais livres são consumidos pelo inibidor presente na resina e não interligam suas moléculas. Quanto maior o teor de inibidor, maior é a quantidade de radicais livres que ele anula antes de ser consumido e permitir o início da interligação. Portanto, existe um intervalo de tempo entre a ativação da resina e o início da cura, no qual os radicais livres são consumidos pelo inibidor. Esse intervalo, conhecido como “tempo de gel”, é evidente nos diagramas que mostram a evolução da temperatura durante a cura de resinas.

Os diagramas de cura mostram que a temperatura não varia durante alguns minutos (10, 15 ou mais minutos), dependendo dos teores de catalisador e acelerador, do sistema de inibição e da temperatura da resina. Durante esse intervalo, o inibidor consome os radicais livres e a resina permanece líquida, com a mesma viscosidade original. Tudo se passa como se nada se passasse. Porém, quando o inibidor é consumido, a temperatura começa a subir e a resina líquida passa a exibir consistência gelatinosa. Nesse ponto, dizemos que ela atingiu o “tempo de gel”. Como a quantidade de inibidor é adicionada pelo fabricante da resina, o tempo de gel é acertado no processo de laminação ajustando os teores de catalisador e de acelerador. São raros os casos em que o transformador adiciona quantidades extras de inibidor.

O tempo de gel é imposto pelo processo e não pode ser arbitrado pelo transformador. O processo exige que a resina permaneça líquida até a impregnação das fibras e o assentamento do material no molde. Por exemplo, nos processos de laminação manual ou por enrolamento, nos quais a resina é colocada em banheira ou vasilhame antes de ser transferida para o molde, o tempo de gel deve ser longo. Isso deve ser assim para dar tempo de fazer a laminação antes do início da cura. Por outro lado, nos processos como

laminação com pistola ou hoop-chop, onde a resina é aplicada diretamente no molde, o tempo de gel pode ser curto. O tempo de gel é determinado pelo processo.

O tempo de gel é o parâmetro mais importante nos processos de cura. Os sistemas de cura devem ser comparados para iguais tempos de gel. Não se deve comparar, por exemplo, os sistemas de MEKP com os de BPO com base em iguais teores desses iniciadores. Essa comparação, baseada em iguais quantidades de catalisador, não tem sentido. Os sistemas de cura devem ser comparados para iguais tempos de gel.

Existem diferenças marcantes entre os sistemas BPO-DMA e MEKP-Cobalto. Na figura 2 temos 2 diagramas “tempo x temperatura” típicos de resinas curadas com esses sistemas. Observe que, para iguais tempos de gel, o sistema BPO-DMA é mais rápido que o sistema MEKP-Co. O pico exotérmico ocorre mais cedo e é mais alto para a resina curada com BPO-DMA que com MEKP-Cobalto. Essas diferenças são importantes e devem ser levadas em conta na escolha do sistema que desenvolve melhor interligação. Esse tópico será retomado mais adiante.

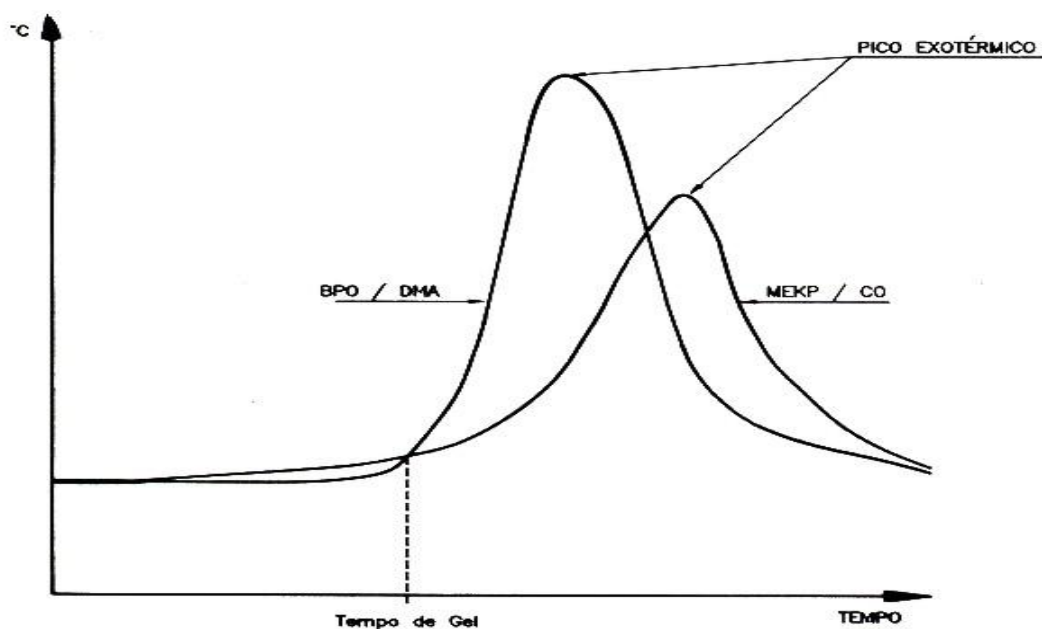


Figura 2

Diagramas de cura com BPO-DMA e MEKP-Co. Para o mesmo tempo de gel, o sistema BPO-DMA é mais rápido, libera mais calor e avança mais o grau de cura da resina que o sistema MEKP-Co. No curto prazo as resinas curadas com BPO-DMA têm grau de cura mais elevado que as curadas com MEKP-Cobalto. Porém, o sistema MEKP-Cobalto segue ativo por longo tempo e produz melhores resultados em longo prazo.

3 - Grau de cura e grau de interligação. Existe uma diferença sutil entre grau de cura e grau de interligação. O grau de cura é obtido dividindo o número de insaturações $C = C$ reagidas pelo total de insaturações disponíveis na massa.

$$[\text{grau de cura}] = \frac{[C = C \text{ convertidas}]}{[C = C \text{ totais}]}$$

As insaturações podem ser convertidas por interligação com estireno ou podem ser aniquiladas ao reagir com excesso de radicais livres provenientes do catalisador. A interligação com estireno aumenta o HDT e reduz a permeabilidade da resina, o que é desejável para equipamentos que trabalham em ambientes agressivos. A aniquilação das insaturações por excesso de radicais livres não é desejável, porque aumenta a permeabilidade e reduz o HDT da resina. O grau de cura relaciona as insaturações convertidas com o total disponível, sem fazer referência ao modo de conversão. Os fabricantes e usuários de equipamentos de compósitos têm interesse em curar seus equipamentos por interligação com estireno.

O grau de interligação é definido como a relação entre as insaturações interligadas via estireno e o total de insaturações disponíveis.

$$[\text{grau de interligação}] = \frac{[C = C \text{ interligadas}]}{[C = C \text{ totais}]}$$

O grau de cura pode ser estimado medindo o teor de estireno residual ou a exotermia residual por calorimetria diferencial de varredura (DSC). O grau de interligação não pode ser medido diretamente, mas é indicado pela dureza Barcol ou pela temperatura de transição vítrea medida pelo método conhecido como DMA – Dynamic Mechanical Analysis. Quanto maior o grau de interligação da resina, menor é a permeabilidade e maior é a durabilidade dos laminados expostos a produtos agressivos.

Os radicais livres oriundos do catalisador rompem as insaturações do estireno e se unem a elas. Ao fazer isso eles formam outros radicais livres que podem ter dois destinos. Aqueles que se ligam às insaturações da resina propagam a cura via interligação, o que é desejável. Os que encontram outros radicais livres são aniquilados e isso interrompe a propagação da cura, o que não é desejado. Para evitar isso, a cura não deve ser feita com excesso de catalisador. Os catalisadores dosados em excesso liberam enormes quantidades de radicais livres que se aniquilam mutuamente sem interligar a resina. A cura feita com excesso de catalisadores é muito rápida, libera grande quantidade de calor e produz laminados com baixo teor de estireno residual. Porém, o desempenho dos laminados é insatisfatório, porque o baixo grau de interligação deixa a resina borrachosa e muito permeável.

Por outro lado, se o teor de catalisador for muito baixo, a quantidade de radicais livres pode ser insuficiente para completar a cura.

O mesmo ocorre com o acelerador. Existem, portanto, intervalos ótimos para os teores de catalisador e de acelerador. O fabricante deve ajustar os tempos de gel fazendo a dosagem do catalisador e do acelerador dentro desses intervalos. Os teores máximos e mínimos de catalisador e de acelerador, tomando como referência a resina, são mostrados no quadro abaixo

	<i>Sistema BPO-DMA</i>		<i>Sistema MEKP-Cobalto</i>	
	<i>BPO-50</i>	<i>DMA-100</i>	<i>MEKP-33</i>	<i>Co-6</i>
<i>Teor mínimo (%)</i>	2,0	0,1	1,0	0,1
<i>Teor máximo (%)</i>	6,0	0,3	3,0	1,0

Mostra os teores máximos e mínimos de catalisador e de acelerador para curar resina viniléster. A interligação ocorre bem quando a resina é ativada dentro desses intervalos.

Os graus de interligação e de cura são relacionados, mas indicam coisas bem diferentes. Uma resina pode ter alto grau de cura e baixa interligação, mas a situação oposta não é possível. Altos graus de interligação sempre correspondem a altos graus de cura. Os graus de cura e de interligação dependem do sistema de cura, da espessura do laminado, da temperatura da resina, do tipo de resina e da maneira como é feita a pós-cura. Esse tópico será retomado mais adiante.

Nota: O cobalto forma um complexo de baixa atividade em presença de água, o que alonga o tempo de gel e retarda a cura. Para que isso aconteça é necessário que a água tenha contato com o cobalto, como é o caso da água presente na resina, nas fibras, nas cargas e no MEKP. A umidade do ar não tem influência na cura, exceto se o intervalo entre a aplicação de lâminas subsequentes for muito longo e ocorrer condensação na lâmina anterior antes da aplicação da seguinte.

4 - Como medir a cura. O grau de cura pode ser medido pelo teor de estireno residual ou pela exotermia residual. O que segue é uma descrição sucinta do significado dessas medições.

Estireno Residual - Nem todas as moléculas de estireno reagem com as insaturações do poliéster. Algumas ficam soltas, sem ligar com a resina e participar da cura. Essas moléculas livres são conhecidas como estireno residual e atuam como plastificante, aumentando a permeabilidade e reduzindo a temperatura de termo distorção (HDT) da resina. Assim, o estireno residual pode ser usado como indicador do grau de cura da resina. Quanto menor a quantidade de estireno residual, mais avançado é o estágio da cura.

Na temperatura ambiente o estireno residual decresce lentamente, indicando que o grau de cura pouco aumenta com o tempo. Um exemplo típico é apresentado a seguir para uma placa de resina mantida a 25°C.

<i>Teor de estireno ao ser iniciada a cura</i>	35%
<i>Estireno residual após 1 semana</i>	5,0%
<i>Estireno residual após 3 meses</i>	4,0%
<i>Estireno residual após 6 meses</i>	3,5%

Observe que, na temperatura ambiente, a cura prossegue lentamente e o estireno residual praticamente se estabiliza 3 meses após a laminação. Por outro lado, se a amostra for aquecida e a temperatura ultrapassar a transição vítrea da resina, a redução do estireno livre acontece rapidamente, como veremos mais adiante ao falar da pós-cura.

O estireno residual contamina os produtos armazenados ou transportados pelos equipamentos de compósitos. Para evitar isso, os laminados para contato com alimentos ou água potável devem ter baixo teor de estireno livre.

Exotermia residual – O calor liberado na conversão das duplas ligações é proporcional à quantidade de insaturações convertidas. Assim, o grau de cura de uma amostra pode ser determinado comparando o calor residual com o calor total liberado para curar plenamente a mesma quantidade dessa resina.

A figura 3 mostra as quantidades de calor liberadas por amostras de resina. A área 2 mede o calor liberado para cura completa e deve ser informada pelo fabricante. A área 1 mede o calor liberado para completar a cura da amostra parcialmente curada. Entendido isso, o grau de cura da amostra é:

$$[\text{grau de cura}] = 1 - \frac{[\text{area 1}]}{[\text{area 2}]}$$

O ensaio de calorimetria diferencial de varredura (em inglês DSC - Differential Scanning Calorimetry) usa a equação acima para medir o grau de cura das resinas. A amostra para fazer o ensaio é muito pequena e pode ser extraída por raspagem da superfície do laminado. O ensaio DSC é simples e fácil de ser realizado, sendo muito conveniente para medir o grau de cura de resinas extraídas de laminados.

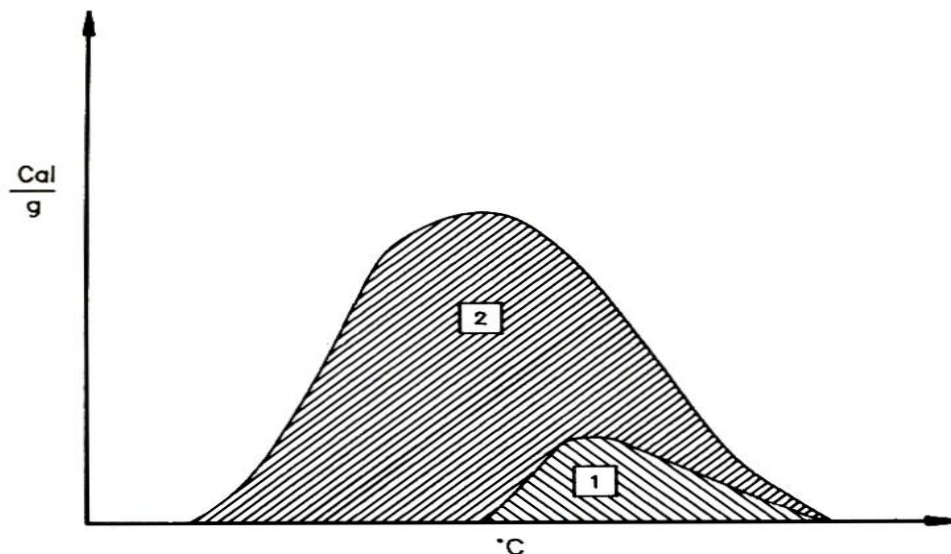


Figura 3

A área 1 corresponde ao calor liberado para completar a cura. A área 2 corresponde ao calor liberado para cura completa.

5 - Como medir a interligação. O grau de interligação tem influência marcante na vida química de equipamentos. Altos graus de interligação implicam em lenta penetração do ambiente agressivo e longa vida química. Os usuários têm interesse em medir o grau de interligação da resina em seus equipamentos.

Infelizmente, o grau de interligação não pode ser medido de maneira direta, como o grau de cura. Isso é assim porque é impossível saber, das insaturações $C = C$ convertidas, quantas reagiram formando ligações cruzadas e quantas foram aniquiladas de outras maneiras. O grau de interligação deve ser medido de maneira indireta, avaliando as propriedades da resina que são influenciadas por ele. Entre essas propriedades, as mais importantes são a resistência a solventes, a dureza e a retenção do módulo de elasticidade em altas temperaturas.

Vejamos os métodos usados para indicar o grau de interligação.

Dureza Barcol – A dureza Barcol é medida pela resistência oferecida pela resina à penetração de uma agulha padronizada submetida a uma força também padronizada. A medição é feita com o durômetro Barcol modelo GYZJ 934-1. Quanto maior o grau de interligação, menor é a penetração da agulha e maior é a dureza medida. A medição é feita apertando a agulha na superfície do laminado. A dureza é indicada no mostrador do aparelho. Devido a sua simplicidade e facilidade de execução, a dureza Barcol é sem dúvida o método mais usado para medir o grau de interligação.

Sensibilidade à acetona – As resinas que curam expostas ao ar não interligam de maneira adequada por duas razões: primeiro, porque parte do estireno evapora sem participar da polimerização e segundo, porque o oxigênio do ar bloqueia a propagação dos radicais livres. Esses dois eventos inibem a interligação da resina nas superfícies que curam exposta ao ar. A inibição da interligação pode ser detectada observando se a superfície do laminado fica pegajosa quando esfregada com acetona. A superfície que fica pegajosa ao ser esfregada com acetona não está interligada o suficiente, isto é, teve sua cura inibida.

A inibição superficial pode ser minimizada adicionando parafina à resina do topcoat. A parafina forma uma barreira superficial que reduz a evaporação do estireno e dificulta a penetração do oxigênio.

Temperatura de transição vítrea – Os radicais livres do catalisador devem colidir com as insaturações da resina e do estireno para propagar a interligação. Essa colisão é favorecida pela vibração e movimentação das moléculas e é gradualmente reduzida à medida que a interligação prossegue. Eventualmente as moléculas da resina “congelam” e ficam imobilizadas, e isso dificulta a progressão da cura. Quando isso acontece, dizemos que a resina vitrificou. A vitrificação define a temperatura de transição vítrea e pode ser

representada como T_{ga} , onde o subscrito “a” indica que a cura foi feita na temperatura do ambiente, sem pós-cura.

O estado de vitrificação pode ser rompido aquecendo a resina acima do T_{ga} . Acima do T_{ga} , as moléculas retomam a movimentação e a cura é reiniciada. A cura prossegue e o grau de interligação avança até alcançar outro patamar de vitrificação, quando o processo é novamente interrompido. Aumentando mais uma vez a temperatura acima do novo ponto de transição vítrea, a movimentação molecular é mais uma vez ativada e a cura é retomada até o próximo estado de vitrificação. Essa sequência se repete até a resina alcançar seu estado de cura plena, quando incrementos de temperatura não aumentam o grau de interligação. Nesse ponto a resina atinge o máximo grau de interligação e a temperatura na qual isso acontece é conhecida como máxima temperatura de transição vítrea - T_{gmax} . Os fabricantes de resinas reportam o T_{gmax} simplesmente como T_g .

A figura 4 mostra a retenção do módulo de elasticidade de um laminado com cura plena com a de outro curado na temperatura ambiente. Observe que no ponto de transição vítrea as vibrações moleculares são retomadas e o módulo sofre queda brusca. Essa queda brusca pode ser medida em um ensaio conhecido como DMA (Dynamic Mechanical Analysis). O ensaio DMA identifica a temperatura de transição vítrea pela queda brusca no módulo. O grau de interligação é calculado pela relação

$$\left[\frac{\text{Grau de interligação}}{\text{interligação}} \right] = \frac{T_{ga}}{T_{gmax}}$$

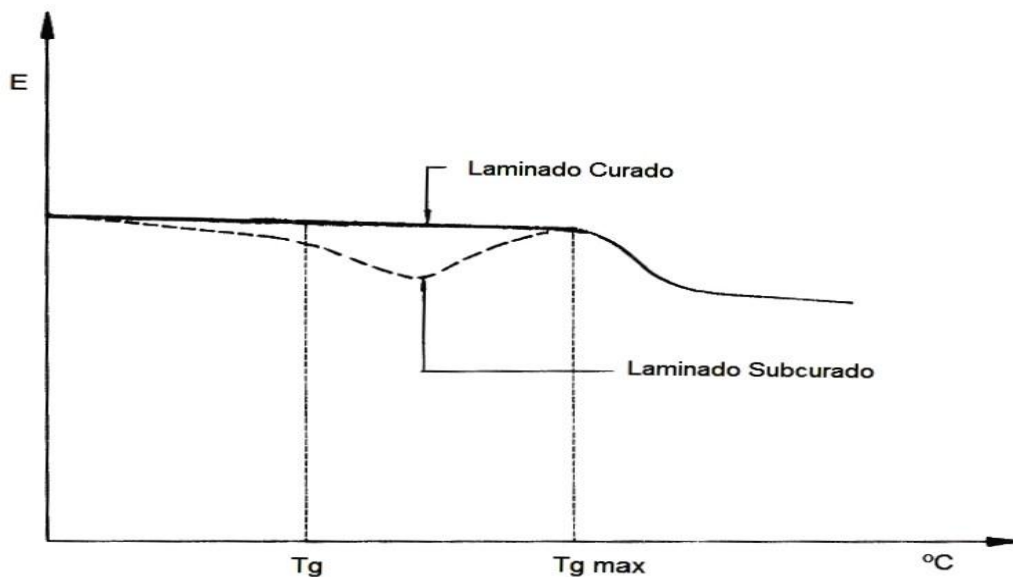


Figura 4

A temperatura de transição vítrea aumenta com o grau de interligação. A T_{gmax} é alcançada quando a resina atinge interligação plena. A T_{gmax} é citada na literatura simplesmente como T_g .

A relação entre o grau de interligação e o grau de cura pode ser vista na figura 5. Observe que, para o mesmo grau de cura, a resina pode ter diferentes graus de interligação.

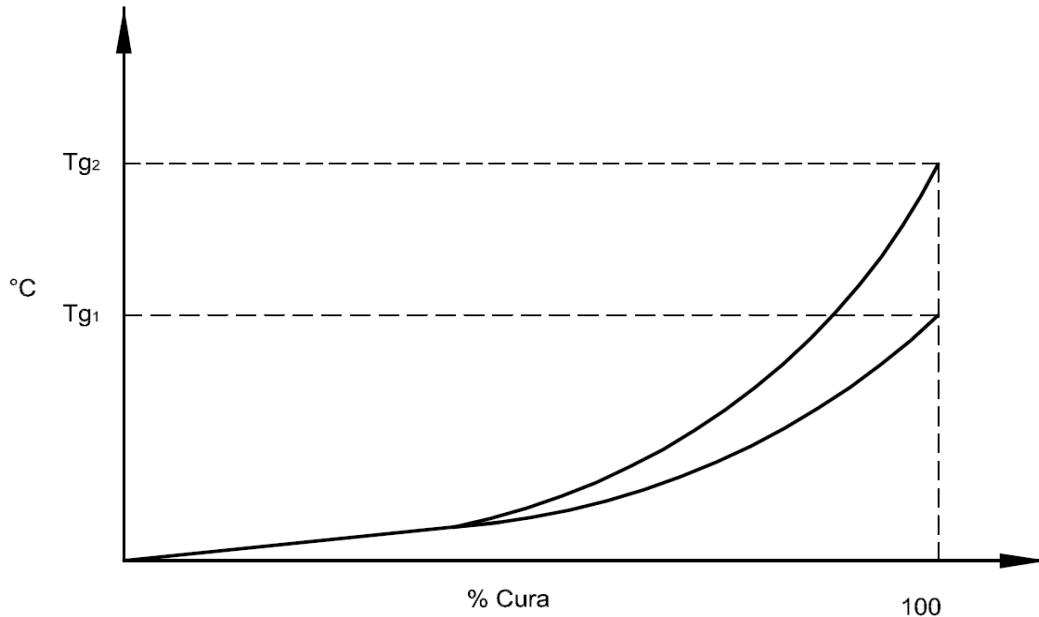


Figura 5

Relação entre o grau de cura e o grau de interligação. Não existe correspondência biunívoca entre cura e interligação. O mesmo grau de cura produz distintos graus de interligação.

6 – Temperatura de termo distorção (HDT). A temperatura de termo distorção (em Inglês Heat Distortion Temperature) é determinada em corpos de prova imersos em óleo e ensaiados como vigas carregadas no centro com carga P conhecida. Veja a figura 6. O ensaio é executado aumentando gradualmente a temperatura do óleo e observando o aumento da flecha. Este ensaio se baseia no fato citado antes que a queda do módulo é acentuada quando a temperatura passa pela transição vítrea. A queda do módulo, percebida pelo aumento brusco na deflexão do corpo de prova, é usada para indicar a passagem pela transição vítrea. A temperatura de termodistorção (HDT) é definida como aquela em que a flecha aumenta 0,25 mm em relação ao valor original. O HDT é um ensaio simples e rápido que serve para estimar o T_{gmax} . Os valores do HDT obtidos em corpos de prova feitos de resina pura (sem fibras de vidro) são muito próximos aos do T_{gmax} .

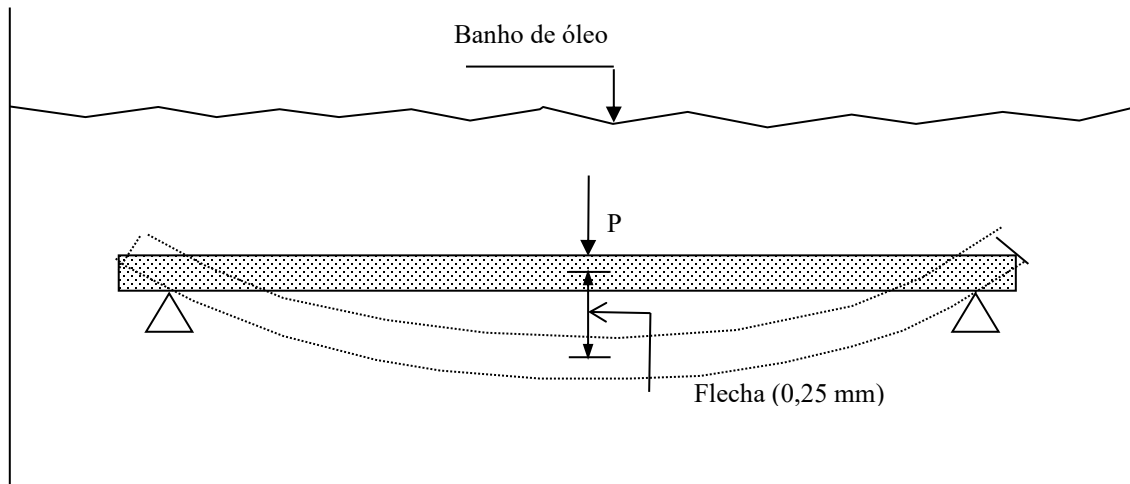


Figura 6

O ensaio para determinar o HDT é feito em corpos de prova de resina pura, sem fibras de vidro. O corpo de prova é mantido sob carga constante enquanto imerso em banho de óleo de temperatura variável. O HDT é definido como a temperatura em que a flecha no centro do vão atinge 0,25 mm.

O ensaio para medir o HDT não tem muita sensibilidade e por isso deve ser feito apenas em corpos de prova sem fibras de vidro. As fibras devem ser evitadas, porque mascaram os resultados. Esse é um grande limitador, que infelizmente impede o uso desse ensaio simples e barato para medir o grau de interligação de laminados. O mesmo não ocorre com a temperatura de transição vítrea, que pode ser medida em corpos de prova extraídos de equipamentos para dar o grau de interligação.

O ensaio para medir o HDT é simples de ser feito e o resultado obtido dá uma boa aproximação para o Tgmax. Os fabricantes de resina geralmente citam apenas o HDT de seus produtos. Na prática o HDT pode ser suposto igual ao Tgmax. Veja a figura 7.

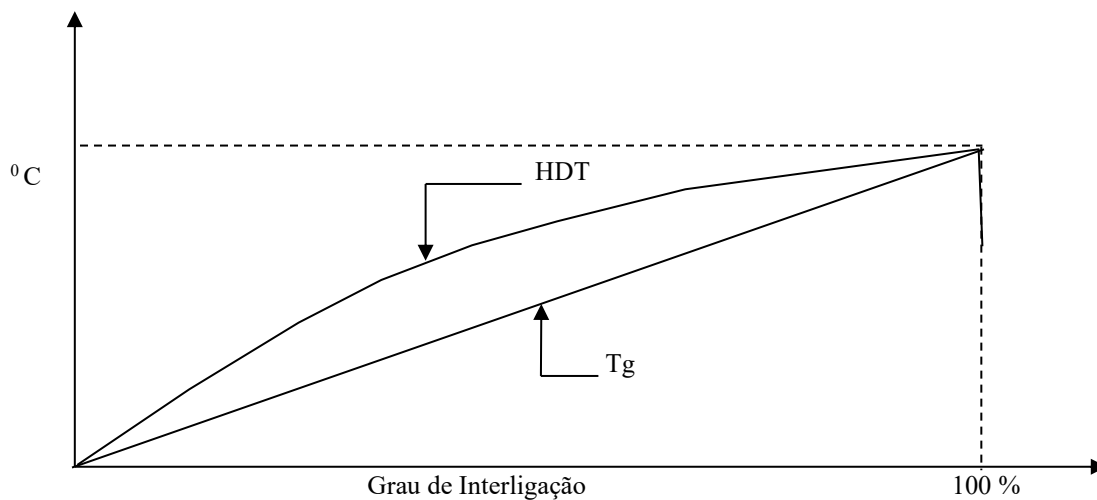


Figura 7

Mostra a variação do HDT e do Tg em função do grau de interligação. O HDT é ligeiramente maior que o Tg, por ser afetado por outros fatores além do grau de interligação.

7 - Pós-cura. Os laminados curados na temperatura do ambiente raramente atingem o máximo grau de interligação. Como regra geral, podemos dizer que o Tga de resinas curadas na temperatura ambiente é sempre menor que o Tgmax. A exceção a essa regra é encontrada nos laminados de grande espessura, que retêm o calor liberado na cura e produzem altos valores para o Tga. Em outras palavras, os laminados de grande espessura podem liberar e reter calor em quantidade suficiente para dar interligação plena, sem pós-cura. Porém, isso não acontece na maioria das vezes. Como regra, a interligação máxima é obtida apenas com pós-cura.

A pós-cura é feita submetendo o laminado a altas temperaturas por períodos de tempo determinados. A temperatura e a duração da pós-cura determinam o resultado que é obtido. Isso é fácil de entender, porque a mobilidade molecular necessária para sustentar a propagação da interligação, aumenta com a temperatura. Imagine a resina sob temperatura acima de seu Tgmax. Nessa condição, ela não vitrifica e mantém a mobilidade molecular necessária para atingir cura plena em curto espaço de tempo. Imagine agora a mesma resina mantida na temperatura do ambiente. Nessa condição ela vitrifica, perde a mobilidade molecular e a cura evolui lentamente, por difusão dos catalisadores, dos aceleradores e do estireno.

Uma pergunta recorrente sobre a cura feita na temperatura ambiente diz respeito à evolução da interligação. Essa é uma pergunta pertinente e que tem valor prático. A pergunta é:

Supondo que a cura ocorra na temperatura ambiente, o que acontece após o laminado dissipar o calor liberado? A interligação aumenta com o tempo ou permanece estacionada?

A resposta a essa pergunta depende do sistema de cura e do HDT da resina.

- *Nas resinas ativadas com MEKP-Cobalto, a interligação aumenta lentamente na temperatura ambiente e eventualmente atinge valores próximos ao da cura plena. Se a resina tiver baixo HDT (digamos 60C), a interligação avança rapidamente e pode ser completada em curto prazo. Se a resina tiver alto HDT (digamos 110C), a interligação pode atingir 80% da cura plena depois de 1 ano na temperatura ambiente, mas segue muito lenta depois disso. Mas, apesar da lentidão, a cura ativada com MEKP-Cobalto eventualmente atinge a máxima interligação. Isso acontece por duas razões. A primeira é que o cobalto não é consumido no processo de cura e permanece ativo no sistema. A segunda é que a molécula do*

MEKP tem dois tipos de grupos ativos, dos quais um permanece disponível para sustentar a evolução da cura.

- *Nas resinas ativadas com BPO-DMA a interligação avança com rapidez nos primeiros 15 a 30 dias e depois estabiliza. Isso acontece por duas razões. A primeira é que – ao contrário do cobalto – o DMA é capturado e imobilizado pela resina no processo de cura. A segunda é que o BPO – ao contrário do MEKP – tem apenas um grupo ativo, que é destruído no processo de cura.*

Na prática, a cura plena das resinas ativadas com o sistema MEKP-Cobalto, só é conseguida com pós-cura. Para a maioria das aplicações, os compósitos não precisam ter interligação máxima. As exceções são os ambientes muito oxidantes, ou muito penetrantes, nos quais a vida química pode ser alongada significativamente se a resina for pós-curada. Por outro lado, em ambientes benignos, como ácidos diluídos, bases fracas e outros, a pós-cura pode ser dispensada.

A vibração molecular da resina e a velocidade de difusão das moléculas participantes do processo de cura aumentam com a temperatura. Portanto, fica claro que a duração da pós-cura depende do Tgmax (HDT) da resina e da temperatura. Se a temperatura de pós-cura for igual ou ligeiramente superior ao HDT, a vibração molecular é intensa e a pós-cura não precisa exceder 2 horas. As resinas de alto HDT, como a Derakane 470, exigem altas temperaturas de pós-cura para dar interligação plena em 2 horas. Isso pode ser um problema. Nesses casos, os fabricantes preferem usar temperaturas mais baixas e alongar a duração da pós-cura. A tabela 1 mostra as temperaturas e a duração da pós-cura em função do HDT da resina.

<i>Duração da pós-cura (horas)</i>				
<i>Temperatura de pós-cura (°C)</i>	<i>HDT da resina (°C)</i>			
	<i>65</i>	<i>85</i>	<i>100</i>	<i>130</i>
<i>40</i>	-----	-----	-----	-----
<i>50</i>	<i>12</i>	-----	-----	-----
<i>60</i>	<i>6</i>	<i>12</i>	-----	-----
<i>70</i>	<i>2</i>	<i>8</i>	<i>15</i>	-----
<i>80</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>12</i>	<i>20</i>
<i>100</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>15</i>
<i>130</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>

Tabela 1

Mostra a temperatura e a duração da pós-cura para dar interligação satisfatória. A interligação plena requer temperaturas iguais ou maiores que o HDT da resina.

7.1 - Como fazer a pós-cura. As recomendações seguintes são úteis para pós-curar equipamentos de compósitos.

- *A temperatura e a duração da pós-cura devem ser como indica a tabela 1. Melhores resultados são obtidos se a temperatura de pós-cura for 10°C acima do HDT.*

- Se a temperatura de pós-cura for superior ao HDT, a duração não precisa exceder 2 horas.
- A pós-cura pode ser feita com o equipamento em uso, pela temperatura do processo. Isso é possível, porque a velocidade de penetração do ambiente agressivo é muito pequena e dá tempo para o equipamento pós-curar em uso sem ser deteriorado. Mas, como a temperatura de trabalho é sempre inferior ao HDT, esse procedimento não produz cura plena.
- Os equipamentos curados com o sistema BPO-DMA devem ser pós-curados imediatamente após a laminação ou, no mais tardar, 15 dias depois. Porém, se a cura for feita com 250 a 500 ppm de DMA e 25.000 a 30.000 ppm de BPO, a pós-cura pode ser feita até 6 meses após a laminação.
- Os equipamentos curados com o sistema MEKP-Cobalto podem ser pós-curados a qualquer momento. Como regra, o sistema MEKP-Cobalto deve ser preferido para os laminados que precisem ser pós-curados.
- Existem aplicações (hipoclorito de sódio, por exemplo) que exigem o sistema de cura BPO-DMA. Nesses casos os teores de DMA e BPO, bem como o tempo de espera para fazer a pós-cura, devem ser obedecidos.
- Para evitar contaminação do material armazenado (alimentos), os equipamentos pós-curados devem ser lavados com vapor. O banho de vapor deve ser feito na parte interna do equipamento, depois da pós-cura.
- A pós-cura pode ser feita com ar seco ou vapor.
- Geralmente o processo de pós-cura aquece apenas a resina da barreira de corrosão. Porém, para assegurar o máximo de vida química, a resina do laminado estrutural também deve ser pós-curada. Isso é difícil de ser obtido. O sistema de cura MEKP-Cobalto segue curando a resina de modo que, quando a barreira de corrosão for consumida, o laminado estrutural poderá estar bem curado. Este é mais um argumento a favor do sistema MEKP-Cobalto.

7.2 – Vida química e pós-cura de equipamentos. A permeabilidade é uma propriedade de sistemas resina-solvente, definida apenas para produtos não reativos, como água e outros. Os produtos químicos usados industrialmente reagem com a resina e para eles é mais adequado falar em “penetração” ou “profundidade de penetração” e evitar o termo permeabilidade.

É impossível tabelar a velocidade de penetração de ambientes agressivos em laminados. Podemos, no entanto, tirar algumas conclusões úteis sobre a influência da resina na vida química. Por exemplo, podemos afirmar com certeza que a vida química aumenta se a resina tiver alta reatividade e alto grau de interligação. Isso significa que a pós-cura tem grande importância na vida funcional. Essa afirmação é válida para qualquer ambiente e nos leva diretamente à tabela 2.

<i>Tipo de resina</i>	<i>Efeito da pós-cura na vida química de equipamentos</i>
<i>Isoftálica ou tereftálica de baixa reatividade</i>	<i>Essas resinas curam bem na temperatura ambiente e, dependendo da espessura do laminado, podem atingir cura plena sem pós-cura. A pós-cura é fácil, mas mesmo pós-curadas, essas resinas têm vida química curta.</i>

<i>Isoftálica ou tereftálica de média reatividade</i>	<i>Essas resinas são difíceis de curar na temperatura ambiente e podem exigir pós-cura para interligar plenamente. Mesmo pós-curadas elas têm vida química curta.</i>
<i>Isoftálica ou tereftálica de alta reatividade</i>	<i>As resinas de alta reatividade são muito difíceis de curar na temperatura ambiente e exigem pós-cura para dar interligação plena. Quando pós-curadas elas podem ser usadas em ambientes pouco agressivos, como alguns solventes e ácidos diluídos.</i>
<i>Bisfenólica</i>	<i>Essas resinas são muito difíceis de curar e exigem pós-cura para atingir interligação plena. Elas têm vida química longa em ambientes de alta agressividade como cloro, dióxido de cloro, bases e ácidos em altas temperaturas.</i>
<i>Viniléster de bisfenol A</i>	<i>As resinas viniléster de bisfenol A são mais fáceis de curar que as bisfenólicas e, dependendo da espessura do laminado, podem atingir cura plena sem pós-cura. A regra geral, porém, é que elas devam ser pós-curadas para trabalhar em ambientes muito agressivos.</i>
<i>Viniléster novolac</i>	<i>As resinas viniléster novolac são difíceis de curar e exigem pós-cura para atingir interligação plena. Elas são usadas em ambientes de alta agressividade como cloro, dióxido de cloro e ácidos em altas temperaturas. Ao contrário das bisfenólicas, elas não devem ser usadas em ambientes alcalinos.</i>

Tabela 2

Efeito da pós-cura na vida funcional de laminados em ambientes agressivos. O grau de interligação é decisivo para a vida química de compósitos em ambientes agressivos. As resinas de maior reatividade exigem pós-cura com tempos mais longos e temperaturas mais altas que as menos reativas.

Capítulo 5

Laminação manual

1 – Introdução. O processo de laminação manual é muito simples e requer pouco investimento. É um processo extremamente versátil, usado para fazer peças grandes ou pequenas, de geometrias simples ou complexas. Por usar reforços de mantas e tecidos, esse processo permite excelente controle dos teores de vidro, sendo por isso preferido para fazer peças de pequena espessura. Mas, sua grande versatilidade permite também fazer laminados de grandes dimensões e grandes espessuras, como tanques para processo ou armazenagem de produtos químicos, ou cascos de embarcações. A laminação manual é ideal para fazer reparos no campo, onde pode ser difícil ou impossível disponibilizar equipamentos acionados por ar comprimido. Ela é usada também em ambientes confinados.

2 – Equipamentos. Os equipamentos usados para fazer laminação manual custam pouco e podem ser facilmente encontrados no mercado. Os mais usados são:

- *Roletes de polietileno ou de alumínio, disponíveis com diferentes diâmetros e comprimentos, com ranhuras axiais ou circunferenciais. Os roletes servem para compactar as lâminas e eliminar bolhas de ar.*
- *Pistola de pintura para aplicar gelcoat. O gelcoat pode ser aplicado com pincéis ou com rolos, mas melhores resultados são obtidos com pistola. As pistolas usadas para aplicar tintas podem ser facilmente adaptadas para aplicar gelcoats.*
- *Durômetro, para medir o grau de cura da resina ou do gelcoat.*
- *Dosadores, para medir pequenas quantidades de catalisadores ou de aceleradores*
- *Medidores de espessura, para laminados e gelcoats. Esses medidores são inseridos e retirados dos laminados antes da resina curar.*
- *Outros. Além desses equipamentos específicos também são usados pincéis, misturadores, baldes, tesouras, facas, espátulas, balança, compressor de ar, lixadeiras, discos de corte, furadeiras, etc.*

3 – Moldes. Os moldes usados nos processos de laminação manual podem ser feitos de madeira, de gesso, de espuma rígida, de concreto, ou de compósitos. Os feitos de compósitos oferecem grandes vantagens de custo/desempenho e são os mais usados. Detalhes sobre a construção desses moldes podem ser encontrados no capítulo 6.

4 – Desmoldantes. Os desmoldantes são aplicados na superfície do molde antes da laminação, para impedir que as peças colem nele. Os processos de laminação em moldes abertos usam desmoldantes externos, como as tradicionais ceras e o álcool polivinílico. Os desmoldantes poliméricos, também conhecidos como semi-permanentes, têm sido muito usados recentemente. Vamos falar um pouco sobre cada um deles.

- *O álcool polivinílico, também conhecido como PVAL, é comercializado em solução aquosa. Ele é aplicado na superfície do molde com esponja, rolo, pincel ou pistola. A água evapora e deixa no molde um filme ou película fina de álcool polivinílico, que tem boa elasticidade e é insolúvel em estireno. Esse filme cobre a superfície do molde e atua como desmoldante, mas é rompido no processo de desmoldagem, sendo por isso reaplicado após cada moldagem. O álcool polivinílico é solúvel em água e pode ser facilmente removido para limpar os moldes.*
- *A cera desmoldante é feita diluindo parafina, cera de abelha e cera de carnaúba em solventes. Sua aplicação é feita com esponja ou estopa. Depois de aplicada, os solventes dela evaporam e a superfície do molde fica coberta com um resíduo de cera que impede a colagem da peça. Esse resíduo é parcialmente solúvel em estireno, sendo atacado por ele. A intensidade desse ataque depende da composição da cera e do tempo que o estireno líquido fica em contato com ela. Além de ser atacada por estireno, a cera tem baixa resistência ao desgaste, sendo parcialmente consumida no processo de desmoldagem. As ceras devem, por isso, ser reaplicadas em intervalos regulares. Ao contrário do PVAL, a cera não forma filme na superfície dos moldes e requer várias demãos para assegurar plena cobertura.*
- *Os desmoldantes semi-permanentes são feitos de polímeros que reagem com a superfície do molde, formando nela um filme de alta resistência ao desgaste e ao ataque do estireno. Antes de receber esses desmoldantes, a superfície do molde deve estar completamente limpa para que os polímeros possam reagir com ela. A limpeza do molde deve ser feita com limpadores especiais, que são fornecidos juntos com o produto. Ao contrário das ceras, os desmoldantes semi-permanentes têm alta resistência ao desgaste e ao ataque do estireno, e possibilitam fazer várias desmoldagens sem reaplicações. É por isso que eles são chamados de semi-permanentes.*

O álcool polivinílico difere da cera em um ponto importante. Ao contrário delas, ele forma filme contínuo, sem pontos descobertos na superfície do molde. A cera não forma filme e pode deixar locais sem cobertura. É por isso que o álcool polivinílico é aplicado em uma demão, enquanto a cera exige várias demãos para assegurar cobertura plena do molde. É curioso notar que a espessura final da camada de cera não depende do número de demãos. As múltiplas demãos servem para assegurar cobertura plena e não para aumentar a espessura da camada.

A cera e o álcool polivinílico são desmoldantes clássicos, usados desde os primórdios da indústria dos compósitos. Nenhum deles é permanente, e por isso devem ser reaplicados com frequência. O filme de álcool é destruído na desmoldagem e deve ser reaplicado todas as vezes que for feita uma nova peça. A cera não forma filme, mas é gradualmente consumida no processo, quando parte dela transfere para a peça. O álcool polivinílico não tem permanência e deve ser aplicado todas as vezes antes de iniciar a laminação. A cera tem permanência um pouco maior e pode permitir várias desmoldagens entre aplicações.

Os desmoldantes semi-permanentes formam uma cobertura polimérica sobre a superfície do molde, insolúvel em estireno e com boa resistência ao desgaste. Esses desmoldantes aderem na superfície do molde e não transferem para as peças. É por isso que eles permitem um grande número de desmoldagens sem reaplicação. Ao contrário da cera, eles não contaminam a superfície das peças nem formam no molde aquela detestável

crosta ou casca que precisa ser lixada periodicamente. Os desmoldantes semi-permanentes dispensam reaplicações frequentes, reduzem os custos de limpeza, aumentam a vida do molde e facilitam a preparação das peças a ser pintadas.

O PVAL é infalível e deve ser usado sempre para tirar as primeiras peças em moldes novos ou reformados. Ele não é usado em produção por ser destruído na desmoldagem e precisar ser reaplicado para cada peça produzida. Mas, na tiragem das primeiras peças em moldes novos, ele é sempre usado, por ser infalível.

Dos três desmoldantes citados, a cera é o mais usado nos processos de molde aberto. Depois de aplicadas elas devem ser polidas para obter peças com superfícies brilhantes. Atualmente existe uma forte tendência a substituir as ceras pelos desmoldantes semi-permanentes.

5 – Gelcoats. Os gelcoats formam as camadas externas que dão acabamento liso, brilhante e colorido às peças. Eles são aplicados nos moldes depois da secagem do desmoldante. A aplicação pode ser feita com pincel, com rolo de pintor ou de preferência com pistola. Mesmo no processo de laminação manual, os gelcoats devem preferencialmente ser aplicados com pistola. Os pincéis e rolos deixam marcas e estrias que prejudicam o acabamento das peças. As aplicações feitas com pistola têm boa uniformidade e bom acabamento.

A camada de gelcoat seco, depois da cura e evaporação do estireno, deve ter espessura entre 0,3 mm e 0,5 mm.

Os gelcoats precisam ter altos índices de tixotropia, porque são aplicados em camadas espessas e não tem fibras de vidro para reduzir a tendência de escorrimento. Isso torna necessário o uso de altos teores de sílica tixotrópica, que cria dificuldades para o fornecimento de gelcoats pré-acelerados. A sílica pirogênica usada para dar tixotropia adsorve lentamente o cobalto, afetando o tempo de gel após longos tempos de armazenagem. O cobalto adsorvido deixa de atuar como promotor da polimerização e o tempo de gel fica mais longo. O alongamento do tempo de gel reduz a vida de armazenagem dos gelcoats pré-acelerados.

Existem outras causas para o desvio do tempo do gel. Entre elas podemos citar a tendência natural do cobalto divalente Co^{+2} se transformar em cobalto trivalente Co^{+3} , que é menos reativo. Para evitar desvios no tempo de gel, os gelcoats são muitas vezes fornecidos sem cobalto. Nesses casos, se o gelcoat não for fornecido pré-acelerado, a primeira coisa a fazer antes de iniciar a laminação, é adicionar cobalto nele. A mistura do cobalto é feita com batedores de hélice. O cobalto é difícil de misturar nas resinas poliéster e pode deixar grumos sem dispersão. Se a temperatura for muito baixa, ele deve ser pré-misturado em estireno antes da adição.

Depois de acelerado, o gelcoat deve ser catalisado com MEKP. Se a aplicação for feita com pistolas gelcoateadeiras, a dosagem e mistura do MEKP é feita automaticamente pelo próprio equipamento. Se for feita com rolos, ou pincel, ou com pistola de caneco, o

MEKP deve ser adicionado manualmente apenas no material a ser usado de imediato. Ao contrário do cobalto, o MEKP mistura com facilidade nas resinas. O processo de cura tem início imediatamente após a adição do MEKP.

Supondo aplicação com pistola, a perda de estireno por evaporação (veja detalhes no capítulo 16) pode chegar a 25% do peso do gelcoat. Portanto, para obter espessuras secas entre 0,3 mm e 0,5 mm é necessário aplicar entre 500 e 800 gramas de gelcoat por metro quadrado. A aplicação deve ser feita em passadas finas para minimizar porosidade causada por oclusão de ar.

O gelcoat deve permanecer no molde até atingir um estágio de cura conhecido como "ponto de toque", quando ele não manchar os dedos do operador ao ser tocado. O ponto de toque indica cura suficiente para resistir o ataque do estireno contido na resina de laminação. Se a laminação for iniciada antes do tempo de toque, o estireno ataca e enruga o gelcoat. O ponto de toque é determinado na prática "tocando" o gelcoat com a ponta do dedo. Se o dedo ficar manchado, o tempo de toque ainda não foi atingido.

6 – As lâminas estruturais. Nos processos de laminação manual, a resina líquida impregna as fibras de vidro no molde, sem usar pistolas laminadoras. Ao contrário do gelcoat, a resina de laminação geralmente é fornecida pré-acelerada com cobalto, de modo que o laminador precisa apenas adicionar o catalisador para ativa-la. Se a resina não for pré-acelerada, é necessário acrescentar o cobalto e isso deve ser feito seguindo o mesmo procedimento descrito para acelerar gelcoats. Inicialmente uma grande quantidade de resina é acelerada e depois pequenas quantidades dela é retirada para ser catalisada e usada de imediato. Exatamente como no caso de gelcoats.

As fibras de vidro usadas na laminação manual são fornecidas em rolos de mantas ou tecidos. Essas fibras são cortadas na geometria das peças antes de ser colocadas no molde. O corte pode ser feito com facas ou tesouras, para facilitar o manuseio e a conformação no molde.

As laminas estruturais são aplicadas sobre o gelcoat, depois dele atingir o tempo de toque. O procedimento padrão consiste em banhar a superfície do gelcoat com resina antes de aplicar a primeira camada de manta. Esse banho de resina antes de colocar as fibras ajuda a minimizar oclusão de ar. O assentamento das fibras e a remoção de ar são feitos enquanto a resina estiver líquida, usando pincéis ou roletes. Durante a laminação, a resina é continuamente aplicada, sempre a mão, usando pincéis para transferi-la de baldes ao molde e roletes para ajudar no assentamento das fibras e na remoção do ar ocluído.

Depois de laminar a primeira lâmina, o mesmo procedimento é repetido para a segunda, isto é, o banho inicial de resina seguido de aplicação da manta e de rolagem. Dessa maneira são aplicadas várias lâminas de fibras e resina até ser atingida a espessura final desejada. Como regra geral, as lâminas de manta M450 acrescentam 1,05 mm à espessura. As lâminas de tecido T600 e T800 acrescentam 0,85 mm cada uma.

Fotos de laminação manual

As lâminas estruturais devem ser feitas com resina ativada para cura na temperatura do ambiente. As resinas para laminação manual podem ser ou não pré-aceleradas. Caso não sejam, a primeira coisa a fazer é adicionar cobalto em uma grande quantidade de resina, como feito para gelcoats. Depois de aceleradas, as resinas são catalisadas em pequenas quantidades por vez, para evitar perdas.

Para facilitar a remoção do ar, a resina deve ser aplicada antes da manta. A aplicação é feita com pincel ou com rolo de pintor. A manta é colocada manualmente, sobre a resina líquida. As bolhas de ar são removidas com roletes ou pincéis.

A primeira camada de manta deve ser laminada com esmero. A roletagem deve ter início no centro da peça, daí prosseguindo para as bordas. Os roletes são muito úteis para eliminar ar em laminados feitos com manta.

As fibras de reforço devem ser acomodadas nas reentrâncias e saliências do molde. Muitas vezes as fibras tendem a se afastar dos cantos vivos, deixando espaço vazio entre o laminado e o gelcoat. Esses espaços vazios geram imensas bolhas de ar e devem ser corrigidos antes da resina gelar.

As falhas de laminação que ocorrem entre o gelcoat e a primeira lâmina estrutural causam grandes aborrecimentos e altos custos de retrabalho. Uma maneira de reduzi-las consiste em esperar a cura da primeira camada estrutural antes de laminar as seguintes. Essa precaução retarda o processo, mas serve dois propósitos. Primeiro, ela impede que a roletagem da segunda lâmina desloque a primeira de seu íntimo contato com o gelcoat. Segundo, ela permite localizar e remover eventuais falhas antes de prosseguir com a laminação.

A primeira lâmina deve ser cuidadosamente inspecionada para localizar e reparar as falhas antes de prosseguir com a laminação. Essas falhas devem ser localizadas e reparadas nesse momento, com a peça no molde. Os reparos podem ser executados com resina misturada com fibras de vidros moídas ou então com massa plástica. Notar que estamos falando aqui de reparos feitos com a peça no molde, na superfície não visível do gelcoat. Notar que apenas a primeira lâmina requer esses cuidados. As lâminas subsequentes podem ser aplicadas imediatamente sobre a antecedente, sem esperar pela cura, até ser atingida a espessura final desejada.

Esses cuidados evitam a formação de bolhas de grandes magnitudes, mas não impedem a presença de porosidades no gelcoat ou de defeitos menores, que afetam as peças pintadas que passam por estufa. Esses defeitos menores são de difícil visualização e devem ser reparados na superfície visível do gelcoat, depois da desmoldagem. A melhor maneira de visualizar esses pequenos defeitos superficiais antes de fazer a pintura é passando chama de gás sobre a superfície visível do gelcoat. A chama estoura as porosidades superficiais, que, dessa maneira ficam visíveis e podem ser reparadas antes de fazer a pintura.

Na grande maioria das aplicações, a espessura das peças laminadas manualmente não passa de 3,3 mm (0,3 mm para o gelcoat e 3,0 mm para o laminado estrutural). Essa espessura é pequena e não gera picos exotérmicos muito elevados. Porém, se espessuras excederem 6,0 mm, a exotermia pode gerar picos de temperatura muito altos que reduzem a durabilidade dos moldes, marcam a superfície das peças e causam empenamentos. Para evitar esses problemas, os laminados espessos devem ser feitos em estágios, construindo 5 lâminas e esperando elas esfriarem antes de prosseguir com as demais. Como vimos no capítulo 4, a adição de 200 a 400 ppm de naftenato de cobre também ajuda a reduzir as altas temperaturas de pico exotérmico.

As lâminas de tecidos podem ser compactadas com roletes ou com raspadores flexíveis. Os raspadores são parecidos com limpadores de pára-brisa e são usados para remover excessos de resina, que causam distorções e ondulações no laminado. Os raspadores podem ser usados também para eliminar excesso de resina em mantas e reduzir a ondulação superficial das peças.

7 – Laminação manual com roving. As mantas e os tecidos usados para fazer laminação manual são difíceis de assentar nos cantos dos moldes e custam mais que o roving usado para laminar com pistola. Existe, portanto interesse em usar roving em substituição às mantas e aos tecidos. Existem no mercado vários modelos de cortadores pneumáticos que permitem o uso de roving na laminação manual. Esses cortadores, ou picotadores, manuais cortam e espalham as fibras contínuas nos moldes, onde elas são impregnadas pela resina. A resina também é aplicada manualmente, usando baldes, rolos ou pincéis, da mesma maneira que se faz para as mantas e os tecidos. Os picotadores manuais permitem ao laminador combinar os benefícios do roving (baixo custo e fácil conformação) com a versatilidade da laminação manual.

8 – Resina aplicada com pistola. Nessa variante do processo manual, a resina é atirada no molde com pistola, ao invés de colocada manualmente com rolos de pintor. As mantas e os tecidos são aplicados manualmente, sendo o processo caracterizado como laminação manual.

Essa variante do processo manual pode ser conveniente por reduzir as perdas de resina nos baldes e evitar respingos. Além disso, ela permite que a resina seja catalisada para cura rápida, reduzindo o ciclo de moldagem. A pistola para aplicar a resina pode ser equipada com injetor de catalisador ou então usar sistemas simples de caneco invertido.

Os equipamentos com injeção de catalisador usam resinas pré-aceleradas, sendo o tempo de gel ajustado variando a dosagem do catalisador. Esses equipamentos têm 3 reservatórios, um para a resina pré-acelerada, outro para o catalisador e o terceiro para o solvente de limpeza. A resina e o catalisador misturam na pistola, antes de serem atirados no molde. A mistura pode ser feita interna ou externamente na pistola. A mistura externa dispensa o uso de solvente para limpeza.

9 – Rebarbação. As rebarbas são eliminadas passando faca ou espátula ao longo do perímetro da peça, antes da resina atingir um grau de cura muito avançado. Os moldes usados para laminação manual geralmente são construídos com uma lamina de aço embutida nas bordas, para facilitar a passagem da faca ou espátula. Essa rebarbação grosseira pode ser insuficiente para acertar as arestas de peças que exijam acabamento esmerado. Para essas peças, as arestas devem passar por um acerto fino com lixadeiras. Se a resina atingir um grau de cura muito avançado, a rebarbação deve ser feita depois da desmoldagem, usando discos de corte.

10 – Nervuras As nervuras servem para enrijecer as peças, sendo acrescentadas depois da cura do laminado. Elas podem ser laminadas diretamente nas peças ou pré-moldadas para colagem posterior.

A laminação direta nas peças é feita sobre fôrmas de espuma rígida de poliuretano ou de cascas finas (2 a 3 mm) de compósitos com a geometria desejada. Essas fôrmas são colocadas sobre o laminado, sendo em seguida cobertas com as lâminas necessárias para dar a rigidez desejada.

As nervuras pré-moldadas, como indicado pelo nome, são construídas com geometria idêntica à das peças e coladas nelas. Elas são geralmente feitas de perfis de aço e são usadas para enrijecer moldes ou em aplicações que exijam grandes inércias, difíceis de serem obtidas com nervuras de compósitos. Elas são usadas também quando é desejado peças com acabamento primoroso e sem marcação pelo desenho das nervuras.

Mais detalhes sobre o dimensionamento e a aplicação de nervuras podem ser encontrados no livro sobre cálculo de tanque e também no capítulo 6, que trata da construção de moldes abertos para laminação manual ou com pistola.

11 – Estufa de cura. Depois de ser laminada, rebarbada e nervurada, a peça é deixada para curar no molde. A cura pode ser acelerada com estufas aquecidas com resistências ou com circulação de ar quente. As de ar quente são melhores que as de resistência, porque aquecem a peça de maneira uniforme. Para evitar danos aos moldes, a temperatura da estufa não deve exceder 50°C. Essa estufa de cura não deve ser confundida com as usadas para fazer pós-cura, que usam temperaturas mais elevadas.

12 – Desmoldagem. A desmoldagem é feita injetando ar comprimido ou inserindo cunhas macias de polietileno entre a peça e o molde. As peças que não exigem bom acabamento podem ser desmoldadas assim que esfriarem e puderem resistir aos esforços da operação de desmoldagem. A desmoldagem prematura causa perda de brilho,

empenamento e marcação na superfície das peças. Para ter bom acabamento, as peças devem permanecer no molde até a cura plena.

13 – Acabamento nas duas faces. Apenas uma das superfícies da peça, aquela em contato com o molde, tem bom acabamento, liso e brilhante. Para obter peças com duas superfícies lisas, a laminação deve ser feita em duas metades, sobre molde e contra-molde.

14 – Construção sanduiche. Muitas vezes pode ser necessário, ou conveniente, usar materiais de núcleo para aumentar a rigidez ou reduzir o peso das peças. Os materiais de núcleo devem ser envolvidos por pelo menos uma lâmina de manta M450. Os mais usados são madeira balsa, madeira compensada e espuma rígida de poliuretano.

15 – Tempo de espera entre a laminação de camadas. Ao abordar esse assunto temos que distinguir entre a espera para laminar sobre gelcoats e sobre as lâminas estruturais. Vamos começar pelo gelcoat.

O tempo mínimo de espera entre a aplicação do gelcoat e a laminação da primeira lâmina estrutural deve ser igual ao tempo de toque. Se a laminação for feita antes do tempo de toque, o gelcoat não resiste ao ataque do estireno e enruga. O reparo desse enrugamento é difícil e oneroso. Quanto mais longo o tempo de espera para laminar a primeira lâmina estrutural, mais o gelcoat é capaz de resistir ao ataque do estireno e menor é o enrugamento e a ondulação.

Assim, para obter gelcoats lisos e sem ondulações, é melhor esperar longos intervalos de tempo antes de aplicar a primeira lâmina estrutural. Acontece, porém, que se essa espera for muito longa duas coisas indesejáveis podem acontecer.

- *O laminado estrutural pode descolar do gelcoat.*
- *O gelcoat pode separar do molde. Essa separação exige remoção e reaplicação do gelcoat. Um caso especial de separação acontece durante a cura do laminado estrutural e só é notado depois da peça ser desmoldada. Esse problema, conhecido como deslocamento, é difícil de ser reparado e causa grande aborrecimento aos laminadores.*

Portanto, existe uma janela de tempo para laminar sobre gelcoats. O tempo mínimo de espera é determinado pelo ponto de toque, para evitar enrugamento. O tempo máximo não fica bem definido, porém quanto mais longo ele for, menor será a ondulação da superfície e maior será a probabilidade de delaminação por falta de aderência e também de deslocamento. Vamos arriscar uma quantificação desses tempos de espera para laminar sobre gelcoats.

• <i>Tempo de espera mínimo</i>	<i>tempo de toque</i>
• <i>Tempo ótimo, admitindo ondulações</i>	<i>1 a 2 horas</i>
• <i>Tempo sugerido para minimizar ondulações</i>	<i>4 a 6 horas</i>
• <i>Tempo máximo, para evitar deslocamento e delaminação</i>	<i>24 horas</i>

A tabela acima nos diz que a laminação da primeira lâmina estrutural pode ser iniciada imediatamente após ser atingido o tempo de toque, digamos 30 minutos depois de aplicar o gelcoat. Porém, se desejarmos uma superfície lisa e sem ondulações, é melhor esperar, 4 a 6 horas depois de aplicar o gelcoat. Se o tempo de espera passar de 24 horas, o gelcoat pode apresentar problemas de deslocamento ou dificuldade de aderência ao laminado estrutural.

Para o laminado estrutural não existe a possibilidade de enrugamento e por isso não se fala em tempo de toque. A regra para laminados estruturais é aplicar imediatamente as lâminas, úmido-sobre-úmido, para ganhar produtividade. Isso deve ser feito com cautela para minimizar a incidência de empenamento, desenho de fibras e ondulações resultantes das altas temperaturas de pico. Os laminados que exigem excepcional acabamento superficial, como os de moldes, devem ser feitos com longos tempos de espera entre a laminação das camadas.

Deve ser lembrado que:

- *Laminados muito espessos devem ser feitos em estágios, para evitar altas temperaturas que podem danificar o laminado e o molde.*
- *A qualquer momento é possível laminar tiras ou pedaços de manta ou de tecido em locais que necessitem maiores espessuras.*
- *Excesso de resina dá origem a ondulações superficiais, observáveis com luz refletida no gelcoat. Se necessário, use raspadores e esponjas de espuma flexível para remover excessos de resina.*
- *A peça nunca deve ser desmoldada antes esfriar. Desmoldagens prematuras causam empenamentos e pioram o acabamento.*

Capítulo 6

Laminação com pistola

1 – Introdução. A diferença entre os processos de laminação manual e a pistola está no modo de aplicação do gelcoat, das fibras de vidro e da resina. No processo manual, esses materiais são aplicados nos moldes com as mãos, enquanto que com pistola isso é feito usando máquinas gelcoateadoras e laminadoras.

As gelcoateadoras dosam e misturam o gelcoat com o catalisador antes de aplicá-los no molde. Dessa maneira é possível aumentar a produtividade do processo e melhorar a qualidade superficial das peças em relação à laminação manual.

As laminadoras servem múltiplas funções. Elas cortam as fibras contínuas, dosam e misturam o catalisador com a resina e fazem a aspersão simultânea deles. A produtividade das máquinas laminadoras é muito superior à da laminação manual.

Em geral as peças feitas com pistola custam menos que as feitas manualmente, por duas razões: Em primeiro lugar, porque as fibras contínuas (roving) custam menos que as mantas; e em segundo lugar porque a laminação com pistola tem maior produtividade que a manual. Essas diferenças são mais evidentes em peças grandes e de geometrias complexas.

Os moldes, equipamentos auxiliares de corte e manuseio, desmoldantes e demais produtos auxiliares são os mesmos usados para laminação manual e discutidos na parte 2 deste capítulo.

2 – Resinas e gelcoats para laminação com pistola. Para ser usadas em laminação com pistola, as resinas e os gelcoats devem ser pré-acelerados, isto é, devem ser fornecidas contendo cobalto. Como vimos em capítulo anterior, os gelcoats são formulados com altos teores de sílica pirogênica, que adsorvem gradualmente o cobalto, reduzindo sua eficiência e alongando o tempo de gel. Os gelcoats contendo altos teores de sílica coloidal geralmente são fornecidos sem acelerador de cobalto, para evitar desvios imprevisíveis no tempo de gel. Para assegurar estabilidade do tempo de gel, o acelerador de cobalto deve ser adicionado ao gelcoat pelo transformador, antes de iniciar a laminação. Os fabricantes de gelcoats geralmente atenuam esse problema substituindo parte da sílica pirogênica por argilas organofílicas, que não adsorvem cobalto e não afetam o tempo de gel.

Comparadas aos gelcoats, as resinas usadas para fazer as lâminas estruturais têm menor índice tixotrópico e podem ser pré-aceleradas sem grandes prejuízos no tempo de gel, mesmo se armazenadas por longos períodos.

Da mesma maneira que no processo manual, a laminação com pistola pode ser feita com vários tipos de gelcosts e de resinas. A escolha do produto mais apropriado leva em conta o custo e o desempenho desejado para a peça. Vamos primeiro falar dos tipos de gelcoats.

- *Os ortoftálicos tem baixo custo e são preferidos para uso em ambientes secos e que não exigem grande retenção de brilho em presença de radiação UV ou de produtos químicos.*
- *Os isoftálicos são usados em ambientes úmidos ou moderadamente agressivos.*
- *Os iso-NPG são usados apenas se a aplicação exigir alta retenção de brilho, como é o caso dos cascos de barcos.*
- *Os feitos de resinas vinil éster, DCPD, bisfenólicas, etc, não são produzidos comercialmente e seu uso é praticamente inexistente.*

Os gelcoats geralmente são feitos com resinas nobres, ao passo que as lâminas estruturais usam resinas de custo mais baixo. A única observação a ser feita neste caso é que, se a aplicação envolver impacto, ou cargas cíclicas, a resina de laminação deve ter alta tenacidade (alto alongamento na ruptura), para evitar o desenvolvimento de trincas no gelcoat. É sabido que as trincas no gelcoat são controladas pela resina usada nas lâminas estruturais do laminado.

Exemplo 1. *Um fabricante de barcos observa a ocorrência de trincas no casco, nas posições das nervuras. Essas trincas aparecem apenas no gelcoat. Os laminados estruturais contem fibras que impedem o crescimento de trincas visíveis a olho nu.*

É desejado evitar a formação dessas trincas no gelcoat.

A primeira sugestão, que nos ocorre de imediato, é fazer o gelcoat com resina de maior tenacidade. Isso de nada adianta. As trincas aparecem da mesma maneira.

A solução para esse caso é usar resina de alta tenacidade na lâmina estrutural que tem contato direto com o gelcoat. As trincas que aparecem no gelcoat têm origem nessa lâmina estrutural.

As resinas ortoftálicas são as mais usadas nas lâminas estruturais de estruturas feitas com pistola. As resinas de PET e de DCPD também são muito usadas. As resinas isoftálicas são usadas quase que unicamente para fazer gelcoats. Da mesma maneira, as bisfenólicas e as vinil éster são mais usadas para laminação manual ou filament winding na construção de equipamentos usados em ambientes agressivos.

Dependendo da aplicação, as resinas usadas para laminação manual, com pistola ou por filament winding, podem ser formuladas para ser retardantes de chama, ou resistentes aos raios ultravioleta, etc.

Os gelcoats e resinas usados para laminação com pistola têm menor viscosidade e são ativados para cura mais rápida que os usados para laminação manual.

3 – Equipamentos. Além dos equipamentos mencionados na parte 2 deste capítulo para laminação manual, o processo de laminação com pistola requer um pequeno investimento em máquinas e numa boa fonte de ar comprimido.

As máquinas gelcoateadoras diferem das laminadoras por não terem cortadores de fibras e também por terem bicos maiores para acomodar a alta viscosidade dos gelcoats. Fora isso, não existe diferença essencial entre esses equipamentos. Daqui para frente, para facilitar a apresentação do assunto, vamos falar apenas em laminadoras e resinas, lembrando que tudo que for dito para elas vale também para gelcoateadoras e gelcoats.

Essas máquinas de laminação são acionadas por ar comprimido, que movimenta as bombas da resina e do catalisador e o motor do cortador das fibras. A velocidade do motor que corta as fibras, assim como a vazão da bomba de resina, podem ser ajustadas variando a pressão do ar comprimido. A vazão de vidro pode ser aumentada usando roving de tex mais alto ou alimentando a máquina com duas bobinas, ou então aumentando a pressão do ar que aciona o cortador. Da mesma maneira, a vazão de resina, pode ser aumentada usando bico de maior diâmetro ou ajustando o suprimento de ar.

A vazão de resina deve ser ajustada antes de iniciar a laminação, em função da vazão de vidro. Esse ajuste é feito trocando o bico da pistola e mantendo a pressão do ar no nível mais baixo possível. A pressão do ar deve ser mantida baixa para evitar atomização excessiva, que causa grande perda de estireno, além de criar desconforto no ambiente de trabalho.

Nas máquinas dotadas de braço escravo, o teor de catalisador é acertado ajustando o curso do pistão da bomba de catalisador. O braço escravo nada mais é que uma barra de ligação entre os pistões das bombas de resina e de catalisador, de modo que cada batida da bomba de resina também gera uma batida da bomba de catalisador. A quantidade de catalisador bombeada por batida é acertada ajustando o curso do pistão da bomba de MEKP. Esse ajuste é feito fixando a posição do pistão da bomba do catalisador no braço escravo, que tem marcadas nele as posições correspondentes aos teores desejados. O braço escravo assegura que a dosagem do catalisador seja sempre constante e não varie em relação à resina ou ao gelcoat.

Vamos recapitular o funcionamento das máquinas laminadoras modernas. A resina é bombeada até a pistola por bombas pneumáticas. A vazão da resina deve ser ajustada em função do tex do roving e do teor de resina desejado. Esse ajuste deve ser feito trocando o bico da pistola e mantendo a pressão de ar na bomba no nível mais baixo possível. A vazão do catalisador é fixada pela posição do cursor no braço escravo. Uma vez fixada essa posição, o teor de catalisador não muda. O catalisador é bombeado até a pistola onde ele mistura de duas maneiras com a resina.

- *Mistura externa. Esse modo de mistura dispensa o uso de solvente para limpar o bico da pistola.*

- *Nas máquinas com mistura interna, o catalisador e a resina misturam dentro da pistola, antes de ser atirados no molde.*

As máquinas de mistura externa funcionam bem, mas as de mistura dão melhores resultados. As máquinas gelcoateadoras geralmente fazem mistura interna.

As pistolas com mistura interna devem ser limpas imediatamente após o uso, para evitar entupimento da câmara de mistura e do bico. Ao sair da pistola a resina (ou gelcoat) pode ser atomizada com ar comprimido ou com pressão hidráulica, sem ar. A atomização sem ar é preferida, porque minimiza a porosidade no laminado e libera menos estireno no ambiente de trabalho. Recentemente (1998) foi introduzido um novo sistema que aplica a resina sem atomização. Esse sistema, conhecido como “flow-chop”, tem emissão de estireno extremamente baixa, como a laminação manual. O capítulo 16 tem mais detalhes sobre medição e controle da emissão de estireno nos processos de molde aberto.

As laminadoras e as gelcoateadoras modernas (2001) são feitas exclusivamente com atomização hidráulica (airless) e braço escravo. As máquinas antigas, com atomização a ar, deixaram de ser produzidas e devem desaparecer em futuro próximo. Quanto ao modo de mistura do catalisador, é possível escolher entre a conveniência da mistura externa e a melhor qualidade da interna. Para aplicar gelcoats, a preferência parece ser para mistura interna.

4 – O Processo. A laminação com pistola tem muito em comum com a manual. São usados os mesmos moldes, os mesmos desmoldantes e muitas das limitações de um processo se aplicam também ao outro.

A laminação com pistola começa com a aplicação de desmoldante nos moldes, da mesma maneira que no processo manual. Em seguida vem o gelcoat, que é aplicado com gelcoateadoras dotadas de braço escravo, e atomização airless. Na parte 2 deste capítulo dissemos que para obter melhor acabamento de superfície, o gelcoat deve ser aplicado com pistola, mesmo nos processos manuais. A diferença é que na aplicação manual são usadas pistolas de caneco, usadas para tinta, em lugar das sofisticadas gelcoateadoras descritas nesta parte 3. Porém, muito do que dissemos sobre os gelcoats para laminação com pistola vale também para a laminação manual.

A resina e o gelcoat usados para laminação com pistola podem ser aquecidos para acelerar e melhor controlar o processo. Esse aquecimento é recomendado principalmente para regiões frias no período de inverno.

O gelcoat deve ser aplicado em várias passadas, para dar cobertura com camadas finas que facilitem a remoção do ar de atomização. Essa fase do processo é crítica, sendo responsável pela grande maioria dos defeitos e problemas encontrados na laminação com pistola. O capítulo 14 trata desses problemas.

As lâminas estruturais podem ser aplicadas imediatamente após o gelcoat atingir o tempo de toque. A laminação é feita sobre moldes limpos e com os cantos vivos devidamente massados. O operador deve confirmar que o catalisador está sendo atomizado antes de iniciar a laminação.

A laminação é iniciada cobrindo o gelcoat com resina antes da primeira lâmina estrutural. Essa base de resina serve para segurar as fibras de vidro e evitar que elas caiam quando aplicadas em paredes inclinadas. Serve também para molhar as fibras de baixo para cima, facilitando a remoção do ar. A primeira lâmina deve ser assentada no molde com esmero, para evitar falhas de laminação sobre o gelcoat. Essas falhas, como veremos no capítulo 9, são pré-condições para a formação de bolhas de água em piscinas e cascos de embarcações. Além disso, elas causam sérios transtornos e retrabalho nas peças que passam por estufa depois de pintadas. Para evitar retrabalho, principalmente em peças a ser pintadas, recomendamos que a segunda lâmina estrutural seja aplicada depois da cura da primeira, para evitar deslocamentos causados pela roletagem. Essa observação vale também para a laminação manual.

Na maioria das vezes, a laminação é iniciada pela parte mais baixa do molde, com passagens horizontais da pistola. O operador deve direcionar o jato de modo que as faixas horizontais cubram aproximadamente um terço da largura da faixa aplicada pela passada anterior, até cobrir todo o molde com uma lâmina de 2,0 a 2,5 kg/m², que corresponde a 1,3 a 1,7 mm de espessura. Essa lâmina deve ser roletada imediatamente após ser aplicada, para eliminar o ar e assentar as fibras, antes da resina gelar.

A segunda lâmina estrutural é aplicada como a primeira, porém com passadas verticais da pistola. E assim sucessivamente, sendo aplicadas tantas lâminas (sempre uma perpendicular à outra) quantas necessárias para a espessura desejada. Para efeito de planejamento, a espessura média das lâminas aplicadas com pistola pode ser considerada igual a 1,5 mm. Assim, uma peça de 3,3 mm de espessura total requer a aplicação de uma camada de gelcoat (0,3 mm), e duas lâminas de fibras e resina aplicadas com pistola.

A roletagem deve ser feita imediatamente após a aplicação de cada lâmina. Se a superfície laminada for muito grande, a roletagem deve ser iniciada antes de terminar a aplicação da lâmina. Essa é a maneira correta de trabalhar, sem esperar muito entre a aplicação da lâmina estrutural e a roletagem. Alguns laminadores, para ganhar tempo, aplicam duas ou três lâminas antes de iniciar a roletagem. Este procedimento não é recomendado, porque a grande quantidade de material dificulta a remoção do ar dessas camadas espessas, e o laminado fica cheio de bolhas, algumas de grande magnitude. Além disso, esse procedimento pode levar a queda do material aplicado em paredes inclinadas.

As peças muito espessas devem ser laminadas em estágios de 6,0 mm, para evitar altos picos de temperatura que causam empenamentos, tensões residuais, mau acabamento e danificam os moldes. Como regra geral, não se deve aplicar mais que 4 lâminas estruturais sem intervalo, sob pena de incorrer nos problemas citados. Assim, a laminação deve ser interrompida depois de aplicar 4 lâminas, ou 6,0 mm de espessura. Após o

resfriamento desses 6,0 mm, a laminação pode ser retomada, aplicando mais 6,0 mm, esperando o resfriamento, etc, até ser atingida a espessura final desejada. A máxima espessura aplicada de uma só vez depende da reatividade da resina, do teor de catalisador e do inibidor. Depende também do teor de resina no laminado e da temperatura do ambiente. Os 6,0 mm aqui mencionados representam uma recomendação de ordem geral, para chamar atenção para o problema.

Os laminadores têm por hábito banhar as lâminas recém aplicadas com resina, antes de iniciar a roletagem. Essa prática deve ser evitada, porque a quantidade de resina foi acertada antes pela calibração da laminadora e qualquer resina aplicada depois é excesso desnecessário que representa desperdício. Além disso, essa resina aplicada por cima da lâmina forma um filme superficial que dificulta a remoção do ar.

5 – Rebarbação. As rebarbas devem ser eliminadas no molde, da mesma maneira que dissemos para a laminação manual. Essa operação é feita com faca ou espátula, quando a resina passar por um estágio de cura que permita o corte. A rebarbação é feita simplesmente passando faca ou espátula ao longo da linha de corte previamente construída no molde para esse fim. O corte das rebarbas no molde é muito prático e conveniente, mas as bordas da peça ficam irregulares, sem precisão. O acerto final das bordas que requeiram precisão deve ser feito com lixadeira, depois da desmoldagem.

Se a rebarba não for eliminada no molde, a resina avança na cura a ponto de não mais ser cortada com faca. Nesses casos a rebarbação deve ser feita nas peças curadas, com discos de corte. Os discos de corte são necessários todas as vezes que a rebarbação for feita depois da resina estar completamente curada.

As operações de corte e lixamento devem ser feitas com água, para impedir geração de pó e manter as ferramentas resfriadas.

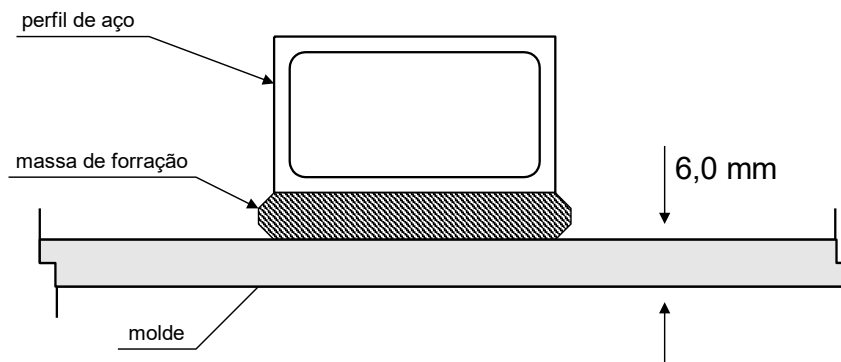
6 – Nervuração. As peças de compósitos geralmente têm pequenas espessuras e precisam ser nervuradas para não ficar muito flexíveis. As nervuras permitem fazer peças de grandes dimensões, leves, rígidas e de baixo custo. A largura, a altura e a distância entre as nervuras devem ser determinados em função das dimensões e da geometria da peça. Por exemplo, peças grandes exigem nervuras maiores que as pequenas. Peças de curvatura pouco acentuada exigem nervuras mais próximas que as de grande curvatura.

As nervuras podem ser laminadas diretamente na peça, sobre fôrmas de espuma rígida de poliuretano, ou meia-canais obtidas cortando axialmente tubos de papelão ou de PVC. Muitas vezes são usadas cascas de pequena espessura (2,0 mm) pré-moldadas com resina e fibras picadas. Essas fôrmas são posicionadas sobre as peças, acompanhando as curvaturas dela.

Algumas vezes são usadas nervuras pré-moldadas, de aço ou de madeira, que são revestidas com resina e fibras, ficando encapsuladas no laminado. É evidente que para igual geometria, as nervuras metálicas são muito mais rígidas que as laminadas diretamente.

As nervuras têm forte tendência a marcar gelcoats, o que é fácil de entender quando lembramos que os laminados encolhem ao curar e repuxam a peça. Esse repuxo marca o gelcoat e pode ser minimizado de várias maneiras, como descrito em seguida.

- **Nervuras pré-moldadas.** - As nervuras metálicas pré-moldadas são feitas em separado e depois coladas na peça. O ajuste é feito sobre forro de massa de baixo encolhimento, feita misturando 1 parte de resina com 4 partes de areia malha 40. O ajuste é feito interpondo essa massa entre a peça e a nervura, antes de comprimir manualmente um contra o outro. O excesso de massa expulso na compressão deve ser removido antes de curar. Essa massa deve ser aplicada em grande quantidade para assegurar contato integral e uniforme da nervura com a superfície. Essa massa tem baixo encolhimento e praticamente não marca gelcoats. A fixação final das nervuras é feita com tiras de manta fina, com 225 g/m². As nervuras pré-moldadas podem ser fixadas também usando adesivos estruturais que dispensam o uso da camada de manta M225 e asseguram absoluta ausência de encolhimento e marcação.



A figura mostra a massa de forração inserida entre nervura de aço e o laminado. Essa massa pode ser feita com 4 partes de areia e uma de resina, ou com material elastomérico (borracha).

- **Nervuras laminadas diretamente na peça.** Para minimizar as marcações no gelcoat, a área de contato dessas nervuras com as peças deve ser a mais larga possível. Além disso, essas nervuras devem ser laminadas após a cura plena do laminado estrutural. A resina usada para laminar as nervuras deve ser catalisada e acelerada para cura lenta, para evitar altas temperaturas e o encolhimento associado a elas. Na construção de moldes, as nervuras devem ser construídas esperando pela cura da lâmina anterior antes de aplicar a seguinte.

Áreas extensas e planas podem ser enrijecidas sem nervuras, com sanduíches de placas de espuma rígida de poliuretano cobertas com uma lâmina de manta M450. O material de núcleo deve ser colocado na peça após a cura do laminado estrutural e deve ser totalmente coberto pela lâmina de M450. As placas de espuma devem ser aplicadas sobre resina líquida. As placas devem ter as bordas chanfradas para evitar transições bruscas de

espessura. Essa técnica de enrijecimento evita marcações no gelcoat e serve também para minimizar empenamento de áreas planas.

7 – Cura. Para evitar deformações excessivas, as peças devem permanecer no molde até a cura plena. Empenamentos e deformações podem ocorrer se a peça for retirada do molde prematuramente, antes de suficientemente curadas. O grau de cura pode ser estimado medindo a dureza Barcol. O fabricante deve conhecer, para a resina usada, a dureza que corresponde à cura satisfatória.

As peças laminadas devem curar no molde. Algumas são curadas em estufa, outras na temperatura do ambiente. Se a cura for feita na temperatura do ambiente, é possível moldar duas e até quatro peças por molde por turno. O ciclo de moldagem depende do tamanho e complexidade da peça, do sistema de cura e também da temperatura do ambiente. Se a cura for feita em estufa, o ciclo de moldagem pode ser reduzido substancialmente. As estufas usadas, de ar quente ou de Infra-Vermelho, devem manter a temperatura abaixo de 50°C para evitar danos aos moldes. Para evitar empenamento, a desmoldagem deve ser feita depois da peça esfriar. Se for necessário fazer a desmoldagem antes da peça esfriar, para liberar os moldes, ela deve esfriar em gabarito. Para evitar deformação, a peça deve ficar plenamente apoiada até esfriar.

8 – Desmoldagem. A desmoldagem deve ser feita com cuidado para não danificar a peça ou o molde. Algumas vezes é conveniente moldar alças temporárias na peça, que servem de pontos de agarre. As alças são descartadas em seguida.

A desmoldagem pode ser facilitada inserindo cunhas de polietileno ou de madeira entre o molde e a peça. As cunhas devem ser feitas de material macio para não arranhar a peça ou o molde.

A grande maioria dos moldes são feitos com bicos para inserção de ar comprimido. Realmente o ar comprimido é muito útil e facilita a desmoldagem. Porém, seu emprego pode causar grandes deformações em áreas planas, que podem trincar se a desmoldagem for feita antes da cura plena do laminado. A grande pressão do ar – talvez 80 a 100 psi – pode deformar e trincar a peça.

9 –Acabamento nas duas faces. As peças laminadas com pistola têm acabamento liso e brilhante apenas nas superfícies que curam em contato com os moldes. As outras faces, que curam expostas ao ar, têm acabamento áspero. Essa limitação dos processos de molde aberto, pode ser resolvida usando uma técnica de laminação especial.

Para obter bom acabamento nas duas faces da peça, é necessário construir um molde e um contra-molde. A técnica de laminação consiste em aplicar gelcoat e parte do laminado estrutural no molde e também no contra-molde. Em seguida, e sem esperar pela cura da resina, as duas faces ásperas são cobertas com uma massa feita de poliéster e 5% de aerosil ou cabosil. Essa massa serve para colar as duas partes, quando o molde e o contra-molde são juntados e apertados um no outro. As duas metades do laminado curam sob pressão e ficam bem coladas. Depois da cura, o molde e o contra-molde são retirados deixando a peça com acabamento liso e brilhante, em gelcoat, nas duas faces. Essa

técnica é aplicável apenas a peças pequenas, devido a dificuldade de manusear e apertar moldes de grandes dimensões.

Apêndice 1

Comparando os processos de laminação

Em termos de sofisticação, a laminação com pistola representa um passo além da laminação manual. O que segue é uma comparação entre esses processos.

Moldes. Os dois processos usam essencialmente os mesmos moldes. A única diferença é que usados para laminação com pistola geralmente têm uma aba lateral para coletar o material aplicado nas bordas e impedir que ele caia no chão como “overspray”. Fora isso, que é uma particularidade não essencial, os moldes são iguais em tudo. Os dois processos usam moldes simples e baratos, que viabilizam a produção de peças grandes e complexas em baixas escalas.

Produtividade. Em geral a laminação com pistola é mais produtiva que a manual. As laminadoras e gelcoateadoras aplicam grandes quantidades de material por minuto e como a catalisação é feita imediatamente antes da roletagem, o tempo de gel pode ser encurtado. Além disso, o ligante das mantas demora para dissolver no estireno da resina e isso retarda a conformação delas no molde, aumentando o tempo de roletagem. As fibras picadas de roving não têm ligante e, ao contrario das mantas, molham e conformam com facilidade. Esse é o caso geral, mas existem as exceções. Por exemplo, peças grandes e desenvolvíveis, ou de pequena espessura, ou muito pequenas, podem ser feitas em menos tempo usando processo de laminação manual.

Portabilidade. Esta é a grande vantagem da laminação manual. Como ela pode ser feita sem máquinas laminadoras, ela dispensa o uso de ar comprimido e pode ser executada em qualquer lugar. Revestimentos e reparos no campo são feitos manualmente.

Peças complexas. A complexidade da peça está relacionada com a produtividade. Já dissemos que em geral a laminação com pistola é melhor que a manual para fazer peças complexas e com curvas reversas.

Tamanho das peças. A laminação com pistola é mais adequada para fazer peças grandes. É claro que existem exceções. Se a peça for desenvolvível e tiver superfícies planas que facilitem a aplicação das mantas, essa situação pode ser invertida.

Matérias primas. Em essência, os dois processos usam as mesmas resinas e gelcoats. A grande diferença está nas fibras de vidro. A laminação manual é feita com mantas e tecidos, que custam muito mais que os rovings.

Alfaiataria. As perdas de alfaiataria que acontecem quando a manta é cortada para acompanhar o perímetro da peça, pode ser muito grande em alguns casos. Essa perda não existe quando a laminação é feita com roving.

Evaporação de estireno. A evaporação de estireno é maior na laminação com pistola que no processo manual. O capítulo 16 trata desse assunto com detalhes.

Perda de resina. Essa perda é maior na laminação manual que na feita com pistola, principalmente porque a resina catalisada gela no vasilhame de aplicação. Como na laminação com pistola a resina é catalisada imediatamente antes de ser atirada no molde, esse tipo de perda não existe.

Ambientes confinados. Essa é outra grande vantagem da laminação manual. A menor evaporação de estireno facilita o trabalho em ambientes confinados.

Controle de espessura. Na laminação manual esse controle é feito contando o número de lâminas de mantas e de tecidos. Cada manta M450 acrescenta 1,05 mm à espessura. Os tecidos T600 e T800 acrescentam apenas 0,85 mm por lâmina. Na laminação com pistola o controle é mais difícil de ser feito e requer a inserção de medidores de espessura nos laminados antes da resina gelar.

Investimento. A laminação com pistola requer investimento em um bom sistema de ar comprimido e em máquinas laminadoras e gelcoateadoras. Os demais investimentos são iguais nos dois casos.

Superfícies. Os dois processos dão uma superfície áspera e outra lisa. As diferenças entre as superfícies lisas, e que podem ser atribuídas aos processos, são muito sutis e difíceis de quantificar. Se o gelcoat da laminação manual for aplicado realmente com as mãos, usando rolos ou pincéis, o acabamento fica estriado e irregular. Mas, em geral a aplicação do gelcoat no processo manual é feita com pistolas de caneco, de modo que não se percebe qualquer diferença entre uma peça feita a mão e outra com pistola.

As diferenças perceptíveis são muito sutis e se devem essencialmente a duas causas. A primeira é o desenho ou retratação das fibras. Como as mechas do roving usado para laminar com pistola são mais grossas (tex mais alto) que as das mantas, as peças feitas com pistola têm maior tendência a apresentar desenho, ou retratação das fibras na superfície lisa. A segunda é a ondulação da superfície. Essa ondulação acontece porque as irregularidades da espessura da peça e da distribuição de resina retratam na superfície do gelcoat. Como os laminados feitos com pistola são menos regulares na espessura e na distribuição de resina, eles devem ter superfícies mais onduladas. Fora isso, as duas superfícies são iguais.

Mão de obra. Em termos de custo, ou produtividade, a laminação com pistola é melhor que a manual. Em termos de dependência da habilidade dos laminadores, a laminação manual facilita o controle da espessura, mas está mais sujeita a erros de dosagem do

catalisador. Os dois processos são intensivos em mão de obra e por isso são usados apenas para baixas ou médias escalas de produção.

Qualidade. Nos dois casos a qualidade depende da habilidade dos laminadores, mas a laminação com pistola é agravada pela grande dependência na habilidade do operador da laminadora.

Apêndice 2

Boas práticas para laminação com pistola

Muitos problemas encontrados na laminação com pistola podem ser atribuídos à operação ou manutenção inadequada das laminadoras. A operação adequada influi principalmente no corte e na aplicação das fibras de vidro. Pequenos cuidados na calibração, manutenção e montagem das laminadoras facilitam o trabalho do operador, melhoram a qualidade do laminado e aumentam a eficiência da laminação.

Os comentários que seguem chamam a atenção para os principais problemas encontrados no processamento das fibras de vidro na laminação com pistola.

O roving deve deslizar livre e desimpedido ao longo do braço da laminadora. Para isso são necessários olhais limpos e em número suficiente para evitar a formação de laços que podem causar embaraçamento. Um olhal cromado, ou de latão, com 8 cm de diâmetro, deve ser colocado imediatamente acima da bobina de roving. Este olhal evita a movimentação do roving de um lado para outro, reduz a separação das mechas e minimiza o embaraçamento. Os olhais de cerâmica devem estar limpos e em boas condições. Use um olhal o para cada bobina de roving. Nunca passe dois rovings por um mesmo olhal. Olhais limpos e isentos de trincas ou lascamentos minimizam o atrito e reduzem a formação de penugem.

Não use mais que 6 olhais. Excesso de atrito causa quebra de filamentos e forma penugem. Por outro lado, um número insuficiente de olhais deixa o roving livre para movimentar de um lado para outro, aumentando a separação das mechas e a possibilidade de embaraçamento.

Evite respingos de resina na bobina de roving. Essa contaminação pode causar embaraçamento quando o roving for desenrolado.

O embaraçamento das fibras pode ser reduzido diminuindo a velocidade de puxamento. Isso pode ser feito trabalhando com duas bobinas de roving ou usando bobinas de maior tex. Além disso, os olhais devem estar sempre limpos, em bom estado e igualmente espaçados ao longo do trajeto do roving.

Para facilitar o corte das fibras de vidro, o rolo e as lâminas do cortador devem estar em boas condições. Os rolos gastos e com marcas de lâminas devem ser substituídos. Os rolos devem ter dureza entre 50 e 60 Shore A. Se a dureza for muito alta fica difícil partir o motor pneumático. Se muito baixa, ocorre aquecimento excessivo e dificuldade de corte. Os rolos podem ser de borracha ou de poliuretano.

As lâminas do cortador devem ser examinadas regularmente e substituídas quando gastas.

O rotor porta-lâminas deve ser posicionado de maneira correta. O rolo de corte deve encostar nele sem aperto e sem folga.

Elettricidade estática é um problema raro no clima úmido do Brasil. Porém, se a umidade relativa do ar cair abaixo de 40%, a eletricidade estática pode ser um problema. O ideal é trabalhar com umidade relativa (23°C) maior que 50%. Se a eletricidade estática incomodar, aterre a pistola. O aterramento pode ser feito conectando a pistola a tubulação metálica. A geração de eletricidade estática pode ser diminuída reduzindo o número de lâminas no cortador. Isso, porém pode prejudicar o assentamento e a dispersão das fibras.

Use rolo branco. Os rolos pretos têm negro de fumo e desenvolvem mais eletricidade estática.

As lâminas, assim como os rolos de corte, devem ser substituídas quando gastas. Lâminas ou rolos gastos aumentam o atrito e geram eletricidade estática, além de dificultar o corte e o espalhamento das fibras. As laminadoras têm três orifícios para alimentar o roving no cortador. Esses orifícios devem ser usados em rodízio para assegurar desgaste uniforme do rolo e das lâminas.

Se as fibras entupirem a saída da pistola, aumente a pressão de ar no soprador do cortador. Tome cuidado para não usar excesso de ar. Se a pressão for muito alta, as mechas desfibram e afetam o assentamento das fibras.

Ajuste o cortador para que as fibras picadas encontrem o jato de resina no centro do leque. Os rovings para laminação com pistola têm boa dispersão e bom assentamento no molde. Para otimizar a dispersão, as fibras picadas devem encontrar o jato de resina no centro do leque. A dispersão das fibras pode ser melhorada ajustando o ponto de encontro delas com o jato de resina. Em geral as fibras devem encontrar o jato de resina 5 a 10 cm depois do bico da pistola.

A válvula que controla o ar do soprador na câmara de corte deve ser ajustada para evitar entupimento e melhorar a dispersão das fibras. Se pouco aberta, o fluxo de ar é pequeno e a dispersão insatisfatória. Se muito aberta, o excesso de ar pode desfibrar as mechas e formar montinhos de fibras no molde, que são difíceis de roletar, deixando o laminado com péssima aparência. Esses montinhos podem ser causados também por lâminas ou borrachas gastas e borrachas muito macias.

Quanto menor o comprimento das fibras, melhor é o espalhamento. As fibras longas formam leque estreito que não espalham bem e formam montinhos difíceis de roletar e impregnar. Lembrar que as fibras muito curtas aumentam a incidência de eletricidade estática.

Eventualmente pode ser encontrada uma ou outra bobina de roving com má dispersão, causada por excesso de tratamento superficial nas mechas. Essas mechas não espalham depois do corte e caem formando “palitos” no molde. Nesses casos, depois de reclamar com o fabricante, pode ser conveniente instalar barras paralelas para separar as mechas coladas.

A laminadora deve ser calibrada ajustando a pressão de ar na bomba da resina e no cortador das fibras. Mudanças na viscosidade da resina ou no tex do roving alteram a relação vidro/resina no laminado. Por isso a laminadora deve ser calibrada sempre que ocorrer variações importantes na temperatura. A calibração é feita coletando simultaneamente durante 15 segundos as fibras e a resina em dois sacos plásticos. Depois dessa coleta, o conteúdo de cada saco é pesado para determinar a relação vidro/resina.

A aparência do laminado pode ser melhorada atentando em três fatores.

- *O teor de vidro deve ficar entre 35% e 25%.*
- *A resina deve ser agitada para manter sua viscosidade e índice tixotrópico*
- *As fibras devem ser bem dispersas.*

Se o laminado tiver aparência seca, o teor de vidro pode estar muito alto. Troque o bico da resina por outro maior, ou reduza a velocidade do cortador. A pressão na bomba de resina também pode ser aumentada, mas isso aumenta a poluição do ambiente de trabalho.

Se o laminado ficar muito molhado, aumente o teor de vidro. Isso pode ser feito aumentando a velocidade do cortador ou usando um bico de resina de menor diâmetro.

Se o pico exotérmico for muito alto, o laminado fica com as fibras brancas. A temperatura de pico pode ser reduzida usando resina menos reativa, reduzindo o teor de MEKP, ou adicionando naftenato de cobre na resina. Outra coisa a fazer é evitar a laminação de espessuras maiores que 6 mm de uma vez.

Se o laminado escorrer em paredes inclinadas:

- *Aumente o teor de vidro*
- *Agite a resina para ativar o agente tixotrópico*
- *Reduza a quantidade de material aplicada por demão*

- *Rolete o laminado imediatamente após a aplicação de cada demão*

No Brasil, é muito comum os laminadores fazerem laminação seca, com baixo teor de resina e depois compensar isso aplicando resina pura, que molha o laminado. Essa prática causa dois problemas e deve ser evitada. O primeiro problema é que as fibras secas ficam arrepiadas e não assentam bem no molde. Outro problema é que a cobertura de resina forma uma barreira que dificulta a saída de ar do laminado. O ar ocluído é difícil de perceber e pode causar bolhas de grandes dimensões quando a peça for colocada ao sol ou passar em estufa.

Os cantos dos moldes devem ter raios maiores que 6 mm. Para melhorar a conformação em cantos vivos, corte as fibras em comprimentos pequenos, principalmente na primeira lâmina, sobre o gelcoat. Fibras menores conformam melhor, espalham bem, e geram menos perdas com rebarbas. Por outro lado, elas desgastam mais o cortador e podem gerar eletricidade estática.

Os cantos devem ser enchidos com massa feitas com fibras de vidro moídas e resina, ou então com roving contínuo (sem picar) embebido em resina e aplicado ao longo do canto.

O motor pneumático do cortador deve ser lubrificado após 8 horas de uso. Use 5 gotas de óleo 3 em 1.

Apêndice 3

Uso de calcita em laminados feitos com pistola

A principal motivação para usar cargas em laminados é de natureza econômica. As cargas, de baixo custo, substituem a resina e as fibras, de custo maior. Além do aspecto econômico, as cargas modificam algumas propriedades dos laminados. Por exemplo:

- *Reduzem a translucidez*
- *Reduzem empenamentos*
- *Reduzem o pico exotérmico*
- *Reduzem o coeficiente de dilatação térmica*
- *Aumentam a rigidez*
- *Podem aumentar ou diminuir o peso*
- *Podem melhorar ou piorar o acabamento*
- *Podem retardar a propagação de chamas.*
- *Reduzem a vida química pelo efeito Cavalo de Troia*

As cargas mais usadas nos laminados estruturais são a calcita, a alumina hidratada e a sílica. A sílica é uma carga inerte (alta resistência química), de baixa dilatação térmica, muito usada para fazer a camada base de revestimentos anticorrosivos. A alumina

hidratada é usada para retardar a propagação de chamas com baixa liberação de fumaça. A calcita é usada principalmente para reduzir custos de peças laminadas manualmente ou com pistola.

As grandes vantagens da calcita (carbonato de cálcio moído) em relação às outras cargas são seu baixo custo e sua pequena interferência na viscosidade da resina. O fato da calcita ter pequena influência na viscosidade do sistema permite o uso de altos teores que, juntamente com o baixo preço, fazem dela a melhor carga para redução de custos. Infelizmente a calcita tem algumas desvantagens, como resistência química insatisfatória e ligeira solubilidade em água, o que impede seu uso em ambientes corrosivos ou que permaneçam em contato prolongado com água. Nesse último caso, contato com água, os sais solúveis presentes na calcita podem exacerbar o surgimento de bolhas devido ao fenômeno de osmose. Os laminados carregados com calcita devem ser usados apenas em ambientes secos ou que tenham contato intermitente com água.

A calcita pode ser simplesmente misturada na resina usando batedores de hélice. O teor máximo de calcita é determinado pela viscosidade do sistema carga-resina, possível de ser laminado à mão ou com pistola. Este teor máximo é facilmente determinado na prática por tentativa e erro, em função do tipo e da viscosidade inicial da resina, do tamanho e formato das partículas de calcita, da temperatura ambiente e outras variáveis.

Os agentes umectantes permitem usar grandes quantidades de carga com pequeno incremento na viscosidade do sistema. Apesar da calcita ser facilmente misturada à resina com batedores comuns, melhores resultados são obtidos com misturadores de disco, que rompem os aglomerados de partículas, evitando entupimento do bico da pistola.

A resistência dos laminados com carga é menor que a dos sem carga. Isso se deve à redução da quantidade de fibras de vidro para acomodar o uso de carga. Porém, o que realmente interessa na grande maioria dos casos, não é a resistência do laminado, mas a rigidez, que aumenta com o uso de cargas. Assim, do ponto de vista estrutural, não existem grandes restrições ao uso de cargas.

A alumina hidratada e a calcita são misturadas na resina antes de fazer a laminação com pistola. A areia é muito abrasiva e não pode ser misturada na resina antes da laminação com pistola. As resinas contendo alumina hidratada ou calcita têm a viscosidade aumentada e isso muitas vezes dificulta a molhagem das fibras. Quando isso acontece, as ações que seguem podem minimizar esse problema

- *Usar resina de menor viscosidade*
- *Usar aditivos umectantes redutores de viscosidade*
- *Usar pistola com bico maior*
- *Aquecer a resina de laminação.*

A tabela 2 ilustra o uso de calcita em laminados de 3,0 mm de espessura.

	<i>Laminado A Sem calcita</i>	<i>Laminado B Com calcita</i>
<i>Espessura (mm)</i>	3,0	3,0
<i>% de vidro</i>	30 % (1,29kg/m ²)	20 % (0,95 kg/m ²)
<i>% de resina</i>	70 % (3,01 kg/m ²)	48 % (2,29 kg/m ²)
<i>% de calcita</i>	zero	32 % (1,53 kg/m ²)
<i>Densidade (g/cm³)</i>	1,43	1,59
<i>Peso (kg/m²)</i>	4,29	4,77

Tabela 2

Compara laminados de igual espessura com e sem calcita. A redução de custo resulta da substituição de parte das fibras e da resina pela calcita.

Na tabela acima, as densidades e os pesos dos laminados foram calculados pelas expressões:

$$d = \frac{1}{\frac{\%vidro}{2,6} + \frac{\%res.}{1,2} + \frac{\%calc.}{2,1}}$$

$$peso = d \times espessura$$

Onde

3,0 mm é a espessura dos laminados

2,6 g/cm³ é a densidade do vidro

1,2 g/cm³ é a densidade da resina

2,1 g/cm³ é a densidade da calcita

d é a densidade do laminado em g/cm³

No exemplo apresentado, a quantidade de fibras de vidro no laminado com calcita caiu 26%, de 1,29 kg/m² para 0,95 kg/m². A quantidade de resina caiu 24%, de 3,01 kg/m² para 2,29 kg/m². O peso do laminado aumentou 11%, de 4,29 kg/m² para 4,77 kg/m². A espessura dos laminados não foi alterada, permanecendo igual a 3,0 mm nos dois casos.

CAPÍTULO 7

Filament winding

1 – Introdução. Filament winding é um processo de laminação que enrola fibras UD impregnadas com resina em moldes (mandris) cônicos ou cilíndricos. As figuras 1 e 2 ilustram o processo. Podemos observar que as fibras contínuas mergulham numa banheira onde são impregnadas por resina líquida devidamente catalisada e acelerada, antes de passar por um pente para formar um feixe paralelo. Após o pente, o feixe de fibras paralelas é agrupado numa faixa de largura W que é enrolada no molde giratório. A largura W da faixa enrolada é definida por um arco compactador que serve também a importante função de achatar as fibras no molde. O conjunto formado pela banheira, pelo pente e pelo arco compactador é acoplado a um carro com movimento de vai-vem paralelo ao molde. A combinação dos movimentos de rotação do molde com o de translação do carro, faz com que as faixas de largura W descrevam hélices de passo constante.



Figura 1

A foto mostra a aplicação da primeira lâmina helicoidal de fibras UD sobre barreira de corrosão previamente umedecida com resina. Observe que após passar pelo pente, o feixe de fibras é aglutinado no

arco compactador para formar a faixa de largura W que é enrolada no mandril. A qualidade das lâminas UD é determinada pela curvatura e pela distância desse arco ao mandril.

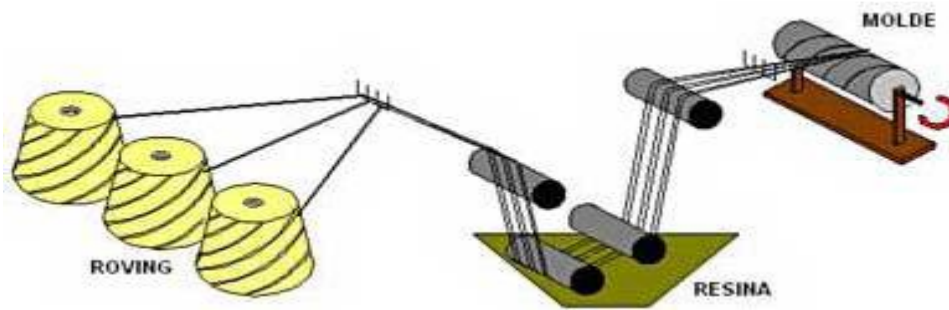


Figura 2

Laminação por enrolamento. As fibras UD são impregnadas com resina antes de ser enroladas no mandril. O desenho mostra o pente, mas não mostra o importante arco compactador.

A figura 2 mostra a banheira e o pente correndo paralelos ao eixo do mandril, com velocidade constante. O mandril gira com velocidade também constante. A figura não mostra o importante arco compactador, que aglutina o feixe de fibras em faixas homogêneas de largura adequada para o enrolamento. O ângulo θ é informado pelo projetista. A largura W da faixa, as velocidades de rotação e de translação, o número de passadas do carro e a quantidade de bobinas de roving, são determinadas pelo fabricante. Note que o ângulo de enrolamento é medido tomando como referência o eixo longitudinal “x” do mandril.

A cobertura completa do mandril (molde) com duas lâminas (uma com ângulo $+\theta$, outra com ângulo $-\theta$) requer “n” idas e “n” retornos do carro. São necessárias, portanto, “2n” passadas do carro para construir duas lâminas. A largura W das faixas deve ser determinada para cobrir o mandril com 2 lâminas em “2n” passadas. No apêndice deste capítulo, vamos descrever este processo de enrolamento, conhecido como laminação cruzada, mostrando com detalhes as equações que o controlam. A figura 3 mostra os detalhes geométricos do processo.

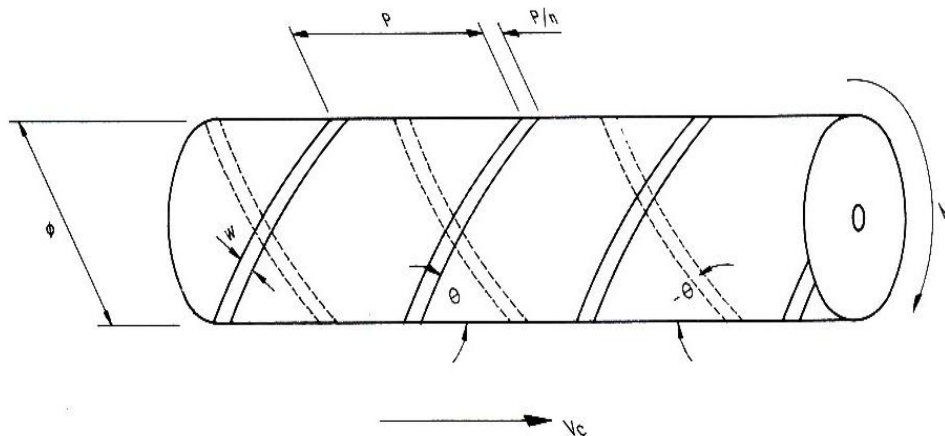


Figura 3

Detalhes geométricos do processo de enrolamento com laminação cruzada. O mandril é completamente coberto por 2 lâminas com “2n” passadas, isto é, “n” idas e “n” retornos do carro. A cobertura completa do mandril implica na aplicação de 2 lâminas, uma com ângulo $+\theta$ e outra com ângulo $-\theta$.

Na primeira passada do carro, as fibras UD descrevem no mandril uma hélice de ângulo $+\theta$. No retorno do carro, elas descrevem outra hélice com ângulo $-\theta$, mostrada pontilhada na figura 3. Essas duas hélices, formadas na ida e no retorno do carro, completam um ciclo. Em seguida o ciclo é repetido com a aplicação de mais duas hélices de ângulo $+\theta$ e $-\theta$. Esse procedimento é executado “n” vezes, até as hélices cobrirem completamente o mandril. Portanto, após “n” idas e “n” voltas do carro, isto é, após “n” ciclos, ou “2n” passadas, o mandril fica completamente coberto com duas lâminas de fibras UD, uma com ângulo $+\theta$ e outra com ângulo $-\theta$.

O laminado descrito na figura 3, com as fibras UD cruzando em ângulos $\pm \theta$, é conhecido como laminado cruzado. Os ângulos de enrolamento usados comercialmente são $\theta = \pm 55$ graus (tubos aéreos sem ancoragem) e $\theta = \pm 70$ graus (tanques, tubos enterrados e tubos aéreos ancorados). Os laminados cruzados feitos com esses ângulos são representados como UD55 e UD70.

O apêndice 2 deste capítulo apresenta as expressões matemáticas que governam o processo de fabricação de laminados cruzados. O parâmetro “n” desempenha um papel muito importante nesses processos, porque ele determina a largura da faixa W. No caso muito especial de “n” ser igual a 1 ($n = 1$), o mandril é coberto com apenas 1 ciclo e o enrolamento é conhecido como circunferencial. O enrolamento circunferencial, portanto, é um caso particular do cruzado, com $n = 1$.

2 - Enrolamento circunferencial (hoop winding). O enrolamento circunferencial é muito simples, pois não exige combinações complexas de engrenagens para acionar o mandril, movimentar o carro e descrever as hélices de ângulos $\pm \theta$ do enrolamento cruzado. A largura das faixas usadas para fazer enrolamento circunferencial depende do ângulo de enrolamento e do diâmetro do cilindro.

$$W = \pi \times D \times \cos\theta$$

Onde W é a largura da faixa, D é o diâmetro do mandril e θ é o ângulo de enrolamento.

A equação acima indica que a largura da faixa pode ficar proibitivamente grande para grandes diâmetros. Por exemplo, um cilindro de diâmetro $D = 2\,000$ mm feito por enrolamento circunferencial com ângulos $\theta = \pm 70^\circ$ exige faixa de largura

$$W = \pi \times 2\,000 \times \cos 70 = 2140 \text{ mm}$$

Essa largura de faixa é muito grande, indicando que os cilindros de grandes diâmetros devem ser feitos com enrolamento cruzado ou pelo processo hoop-chop descrito a seguir.



No processo de enrolamento circunferencial o mandril é coberto com apenas duas passadas do carro, com lâminas de ângulos $\pm \theta$ aplicadas em apenas 1 ciclo. Para manter o ângulo de enrolamento, a largura da faixa varia com o diâmetro do mandril.

3 - Laminação hoop – chop. O enrolamento circunferencial é muito simples, mas impraticável para grandes diâmetros. Nesses casos, o fabricante tem duas alternativas.

- Ele pode fazer o laminado com faixas de largura W pré-definidas para cobrir o mandril com duas lâminas após “ $2n$ ” passadas do carro. Este é o enrolamento cruzado, que exige máquina de laminação sofisticada. A vantagem do enrolamento cruzado é a liberdade de escolher o ângulo de enrolamento.
- Ou então ele faz o enrolamento circunferencial, sem se preocupar com o ângulo das fibras, que é determinado pelo diâmetro do mandril e pela largura da faixa.

Se o fabricante optar pelo enrolamento circunferencial, e se o diâmetro do cilindro for grande, o ângulo de enrolamento pode ficar próximo de 90° . Por exemplo, se o cilindro tiver 2 000 mm de diâmetro e o enrolamento for feito com faixas de largura $W = 200$ mm, o ângulo de enrolamento é

$$W = \pi \times D \times \cos\theta$$

$$200 = \pi \times 2\,000 \times \cos\theta$$

Que resulta em $\theta = 88$ graus

Os laminados de fibras UD com ângulos próximos de 90° têm pouca resistência na direção axial, perpendicular às fibras, podendo sofrer danos no manuseio. Para evitar isso, o fabricante inclui fibras picadas no laminado estrutural. O teor de fibras picadas deve ser estabelecido para dar ao laminado cilíndrico a resistência axial desejada.

Portanto, a aplicação simultânea de fibras picadas e de fibras UD permite construir laminados cilíndricos de grandes diâmetros com enrolamento circunferencial e sem as

complicações do enrolamento cruzado. O processo de laminação que combina fibras picadas e fibras UD é conhecido como “hoop-chop”. No processo hoop-chop, as fibras UD contribuem as propriedades circunferenciais do laminado, enquanto as fibras picadas resistem aos esforços axiais. O processo “hoop-chop” é muito usado para produzir tubos, dutos e tanques de grandes diâmetros.



O processo hoop-chop aplica fibras UD secas, sem resina, na direção circunferencial. Esta foto mostra as fibras picadas e a resina sendo aplicadas com pistola. Este processo é muito usado para fazer tanques, dutos e tubos de grandes diâmetros.

Existe uma variante do processo hoop-chop em que a espessura total do laminado é construída com uma única passada do carro. Ou, como normalmente se faz, mantendo o carro fixo e movimentando o mandril. A velocidade nesse caso deve ser muito baixa, para permitir a construção da espessura total com uma única passada. Esse processo é usado nas máquinas Drostholm de laminação contínua para fazer tubos, tanques e dutos com ou sem núcleo de areia.

As equações que calculam o número N de bobinas de roving e o ângulo θ de lâminas feitas por enrolamento circunferencial com 70% de vidro são

$$N = 13510 \times \frac{t \times W}{TEX}$$

$$W = \pi \times D \times \cos\theta$$

Onde

N é o número de bobinas

t é a espessura da lâmina em mm

TEX é o número de gramas/km do roving

W é a largura da faixa em cm

θ é o ângulo de enrolamento

Exemplo 1. Determinar o número de bobinas e o ângulo de enrolamento para o seguinte enrolamento circunferencial.

São dados:

D = 2 000 mm é o diâmetro do cilindro

t = 0,85 mm é a espessura das lâminas

W = 300 mm é a largura da faixa

O número de bobinas deve ser

$$N = 13510 \times \frac{t \times W}{TEX}$$

$$N = 13510 \times \frac{0,85 \times 30}{2200}$$

$$N = 157 \text{ bobinas}$$

O ângulo de enrolamento é

$$\cos\theta = \frac{W}{\pi \times D}$$

$$\cos\theta = \frac{300}{\pi \times 2\,000}$$

De onde obtemos

$$\theta = 87,3 \text{ graus}$$



Processo hoop-chop de laminação contínua. As fibras UD são enroladas secas. A resina e as fibras picadas caem por gravidade na geratriz superior do mandril. Esse processo aplica também núcleos de areia para fazer tubos enterrados. Cortesia NOV/Polyplaster



O processo hoop-chop de laminação contínua faz tubos de qualquer comprimento. Cortesia NOV/Polyplaster

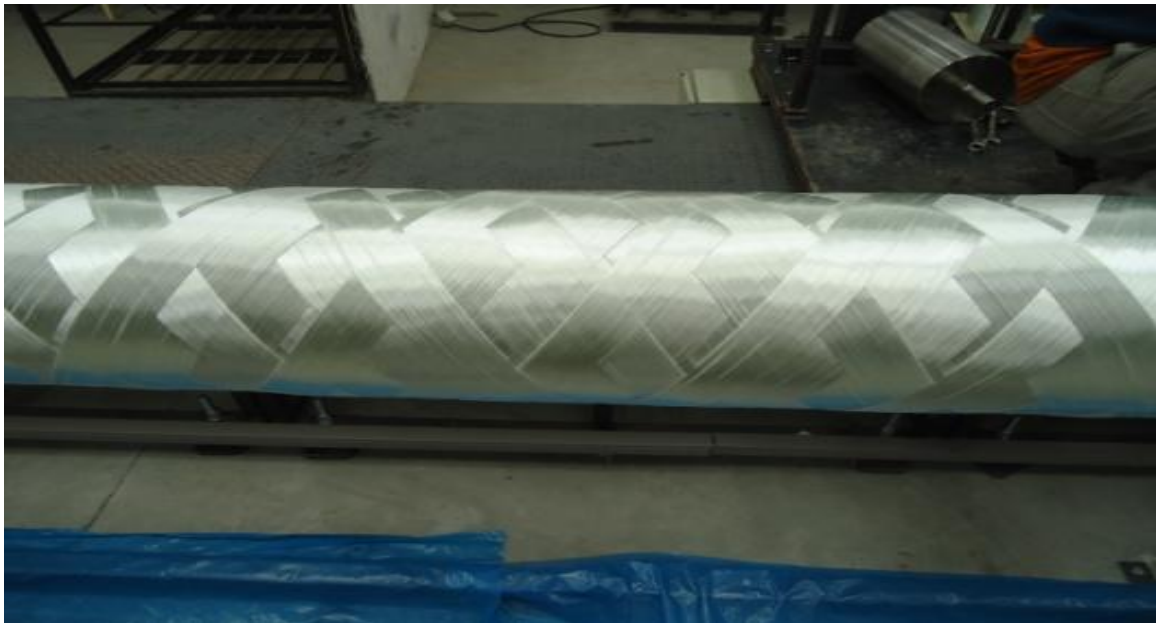
Apêndice 1

$\Theta = \pm 55^\circ$. Um ângulo especial.

Um tópico interessante do processo de enrolamento cruzado é o muito citado ângulo $\theta = \pm 55^\circ$. De onde vem esse ângulo e em que condições ele é aplicável? É isso que vamos ver agora.

O ângulo de enrolamento ótimo para estruturas cilíndricas fechadas, submetidas a pressão interna (vasos de pressão e tubulações aéreas não ancoradas) pode ser determinado por dois critérios.

- *O primeiro leva em conta que nesses casos a tensão na direção circunferencial “y” é o dobro da tensão na direção axial “x”. Considerando esse fato – válido apenas para vasos de pressão e para tubos aéreos não ancorados – fica fácil determinar o ângulo de enrolamento ótimo, isto é, aquele no qual a resistência do laminado na direção circunferencial (onde as tensões são duas vezes as axiais) seja exatamente o dobro da resistência na direção axial. Isso leva ao ângulo ótimo $\theta = \pm 55^\circ$.*
- *O segundo critério considera que a maior resistência do cilindro à infiltração e à exudação é obtida quando a tensão na direção transversal das fibras for minimizada. Esse critério leva ao mesmo ângulo ótimo $\theta = \pm 55^\circ$.*



A foto mostra as fibras de vidro UD enroladas com ângulo $\theta = \pm 55$ graus. Para melhor ilustrar o processo, as fibras foram enroladas secas, sem resina. Foto cortesia Fibermaq

Vemos que os dois critérios – resistência e infiltração/exudação – levam ao mesmo ângulo ótimo. A figura 4 mostra a variação das tensões na direção 1 e na direção 2 das lâminas UD de vasos de pressão. Deve ser notado que para $\theta = \pm 55^\circ$ a tensão é máxima na direção 1 das fibras e mínima na direção transversal 2. Esse ângulo $\theta = \pm 55^\circ$ é realmente muito interessante. Ele permite fazer estruturas cilíndricas fechadas com máxima resistência à ruptura e à exudação/infiltração.

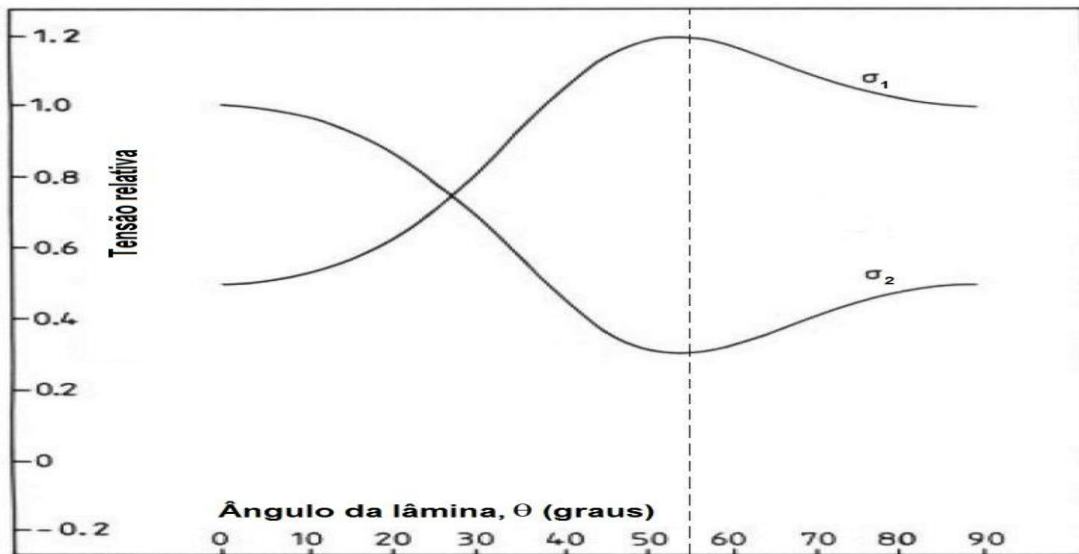


Figura 4

Mostra a variação das tensões nas direções 1 e 2 de lâminas UD em vasos de pressão, em função do ângulo de enrolamento. Observe que para $\theta = \pm 55^\circ$ a tensão é máxima na direção 1 e mínima na direção 2. O ângulo $\theta = \pm 55^\circ$ é adotado para fazer vasos de pressão com máxima resistência à ruptura e à exudação.

Assim, para otimizar o desempenho de laminados cilíndricos sob pressão interna e com as extremidades fechadas, as fibras UD devem ser enroladas fazendo ângulo $\theta = \pm 55^\circ$ com o eixo axial. Lembramos que essa afirmação é válida apenas se o cilindro for fechado e for submetido a pressão interna, como é o caso de vasos de pressão e de tubos aéreos não ancorados.

Se a estrutura cilíndrica for submetida apenas a tensões circunferenciais (reservatórios verticais e tubulações ancoradas), a solicitação axial é zero e o ângulo de enrolamento ótimo é $\theta = 90^\circ$. Nesses casos, as fibras UD deveriam ser enroladas na direção circunferencial, com ângulo o mais próximo possível de 90° . Na prática, porém, os laminados devem ter alguma resistência na direção axial para acomodar solicitações de manuseio, vento e sísmicas. Por isso, nesses casos, a laminação é feita com ângulo $\theta = \pm 70^\circ$ ou pelo processo hoop-chop.



O enrolamento helicoidal pode fazer vasos de pressão sem emendas entre o cilindro e as calotas. Foto cortesia IBCom.

Apêndice 2

Equações para enrolamento cruzado

A figura 5 mostra alguns parâmetros do processo de enrolamento cruzado. Observando a figura, notamos que cada passagem do carro descreve uma hélice que cobre a distância p/n sobre a geratriz do mandril. São necessárias, portanto, n idas e n voltas do carro para completar duas lâminas, uma com ângulo $+\theta$ e outra com ângulo $-\theta$.

Os 16 parâmetros que definem o processo de laminação cruzada são:

- D é o diâmetro do mandril
- H é a altura (comprimento) do cilindro a ser laminado
- V é a velocidade do carro
- Θ é o ângulo de enrolamento
- P é o passo da hélice
- W é a largura da faixa
- RPM indica as rotações do mandril por minuto
- n é o número de passadas do carro para cobrir o mandril com uma lâmina
- t é a espessura da lâmina UD
- N é o número de bobinas de roving

- *TEX* é a densidade linear do roving (g/km)
- *PS* é a velocidade de puxamento do roving (pull speed)
- *(res)* é o teor de resina por peso (geralmente 0,30)
- *(UD)* é o teor de fibras UD por peso (geralmente 0,70)
- ΔT é o tempo para o carro inverter a velocidade
- *T* é o tempo para completar 1 ciclo (1 ida e 1 retorno do carro)

Para derivar as equações que controlam o processo de enrolamento cruzado, vamos imaginar o laminado cilíndrico cortado ao longo de uma geratriz qualquer e planificado, isto é, estendido no plano, como mostra a figura 5.

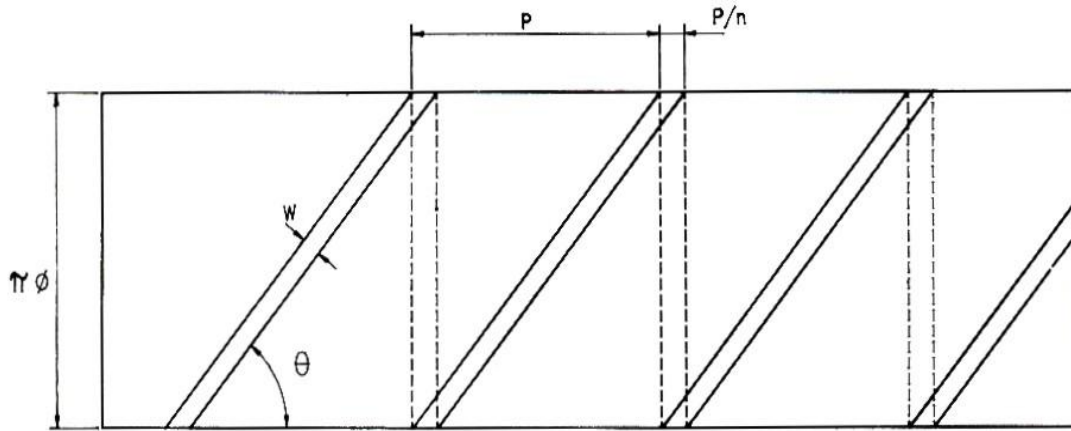


Figura 5

Mostra o laminado planificado. O enrolamento helicoidal é governado por equações matemáticas simples que conectam a geometria do cilindro com os parâmetros do processo.

Inspecionando a figura 5, podemos derivar várias relações entre os parâmetros geométricos do processo. Em seguida apresentamos 4 delas.

$$PS = RPM \times \frac{\pi \times D}{\sin \theta}$$

$$W = \frac{\pi \times D \times \cos \theta}{n}$$

$$P = \frac{n \times W}{\sin \theta}$$

$$V = RPM \times \frac{\pi \times D}{\tan \theta}$$

Essas 4 equações ligam 8 dos 16 parâmetros envolvidos no processo. Elas são sempre válidas e podem ser expressa de várias maneiras, todas levando aos mesmos resultados.

A velocidade de puxamento das fibras, PS, é arbitrada pelo fabricante levando em conta o comprimento da banheira e o tempo necessário para impregnar as fibras. Banheiras longas permitem altas velocidades PS, o que é bom para a produtividade.

O número “n” de passadas do carro também é arbitrado pelo fabricante. A largura W da faixa é inversamente proporcional a “n”. O significado de “n” é fácil de entender. Suponha $n = 5$. Se $n = 5$, são necessárias 5 idas e 5 voltas (5 ciclos, 10 passadas) do carro para completar duas lâminas, uma com ângulo $+\theta$ e outra com ângulo $-\theta$.

Em princípio, “n” pode ter qualquer valor. Mas, para evitar superposição de faixas na reversão do carro, “n” deve ser um número primo, como 1, 2, 3, 5, 7, 11, 13, 17, etc.

Nota: De fato o número “n” não precisa ser necessariamente primo. Mas, se “n” não for primo, o fabricante deve evitar, ao reverter o carro, pular um número de faixas que seja múltiplo de “n”. Por exemplo, se $n = 12$ o fabricante não pode pular 2, 3, 4 ou 6 faixas na reversão do carro. Se isso não for observado, ocorre superposição de faixas num mesmo ciclo. Ao escolher um número primo para “n”, o fabricante tem liberdade de pular qualquer número de faixas. Portanto, recomendamos que “n” seja um número primo.

A largura W da faixa deve cobrir completamente o mandril com duas lâminas após “n” ciclos ou “2n” passadas do carro. Ela NÃO é igual à largura do pente localizado na saída da banheira. A largura W é controlada pelo arco compactador que ajunta o feixe de fibras que sai do pente. As fibras são enroladas depois de compactadas por esse arco, que deve ficar o mais próximo possível do mandril.

O arco compactador tem por função agrupar e achatar as fibras impregnadas para formar faixas densas, homogêneas e de largura W antes da laminação. Essas faixas são enroladas no mandril. Geralmente o compactador tem geometria circular, como o arco mostrado na figura 1. Porém, alguns fabricantes preferem compactar a faixa com duas barras soldadas para formar um “V”. O compactador (barras ou arco) deve ser posicionado bem próximo do mandril, para produzir faixas densas e uniformes de largura W.

As lâminas UD verdadeiras são aquelas compactadas com barras ou com arco. As lâminas UD sem compactação, como as do processo hoop-chop, são conhecidas como pseudo UD. As propriedades mecânicas dessas lâminas são idênticas. A única diferença entre elas está nos alongamentos transversais críticos, que são mais baixos para as pseudo UD. Essa é a razão pela qual os laminados feitos com lâminas UD verdadeiras não usam barreira de corrosão. Por outro lado, os laminados feitos sem o anel de compactação das fibras, com as lâminas pseudo UD, precisam de barreiras de corrosão.

Vamos mostrar a equação para computar o número “N” de bobinas de roving em função da espessura “t” das lâminas e da largura da faixa. Ao contrário das equações anteriores, que traduzem relações geométricas, essa equação depende do teor de vidro nas lâminas. O teor de vidro para lâminas UD é geralmente 70%. Porém, esse teor depende da preferência do fabricante.

A espessura da lâmina UD em mm é dada pela relação

$$t = \frac{\frac{N \times TEX}{W} \times \left(1 + \frac{(res)}{(UD)}\right)}{\frac{3,14}{2,62 - 1,42(UD)}} \times 10^{-4} \text{ mm}$$

O peso das fibras UD por lâmina e por metro quadrado é computado pela relação

$$[peso \text{ UD}] = \frac{N \times \left(\frac{TEX}{1000}\right)}{\frac{W}{100}} = 0,1 \times \frac{N \times TEX}{W} \text{ gramas/m}^2$$

Onde TEX é a densidade linear do roving em g/km, W é a largura da faixa em cm e N é o número de bobinas de roving.

O peso de resina por lâmina e por metro quadrado é

$$[peso \text{ resina}] = [peso \text{ UD}] \times \frac{(res)}{(UD)}$$

O tempo para reversão do carro é computado para evitar lacunas entre as faixas. Para isso, a laminação deve ser retomada após pular um número inteiro “k” de faixas. Isso leva à equação

$$\Delta T = k \times \frac{W}{RPM \times \pi \times D \times \cos \theta}$$

Onde ΔT é o tempo de reversão do carro e k é o número de faixas puladas durante a reversão. A escolha de um número primo para “n” evita a superposição de faixas, qualquer que seja o valor de “k”.

O tempo para completar duas lâminas, após “n” ciclos e “2n” passadas do carro, é

$$T = \left(\frac{H}{V} + 2\Delta T\right) \times 2n$$

Exemplo 2. Ajustar a máquina de enrolamento cruzado para fazer um tanque vertical atendendo às seguintes exigências.

São dados

- $D = 3\,000 \text{ mm}$
- $H = 6 \text{ m}$
- $\theta = \pm 70 \text{ graus}$
- $t = 0,5 \text{ mm}$ (espessura de cada lâmina. O par de lâminas tem espessura 1,0 mm)
- $TEX = 2200 \text{ g/km}$

O ajuste será feito usando as equações derivadas neste apêndice.

Vamos começar pela velocidade de puxamento “PS” do roving. Essa velocidade é definida pelo comprimento da banheira, para assegurar a completa impregnação das fibras. Ela não pode ser muito alta para que as fibras tenham tempo de absorver a resina ao passar na banheira. Vamos arbitrar $PS = 30 \text{ m/min}$.

A velocidade de rotação do mandril é computada para $PS = 30 \text{ m/min}$.

$$PS = RPM \times \frac{\pi \times D}{\sin \theta}$$

$$30 = RPM \times \frac{\pi \times 3}{\sin 70}$$

$RPM = 3$ rotações por minuto

A largura da faixa e o número de passadas “n” são definidos pela equação

$$W = \frac{\pi \times D \times \cos \theta}{n}$$

$$W = \frac{\pi \times 300 \times \cos 70}{n} = \frac{322,2}{n}$$

O valor de “n” (número primo) deve ser escolhido para dar largura de faixa adequada.

n	2	3	5	11	13	17
W (cm)	161,1	107,4	64,4	29,3	24,8	19,0

Podemos escolher $n = 13$ passadas, que resulta em $W = 24,8 \text{ cm}$. A escolha do número primo $n = 13$ elimina a possibilidade de superposição de faixas em um mesmo ciclo.

O passo da hélice é

$$P = \frac{n \times W}{\sin \theta}$$

$$P = \frac{13 \times 24,8}{\sin 70} = 343,1 \text{ cm}$$

O número de passos da hélice em uma passada do carro é

$$\left[\begin{array}{c} \text{Passos de hélice} \\ \text{por passada} \end{array} \right] = \frac{H}{P} = \frac{600}{343,1} = 1,75$$

A velocidade “V” do carro é

$$V = RPM \times \frac{\pi \times D}{\tan \theta}$$

$$V = 3 \times \frac{\pi \times 3}{\tan 70} = 10,3 \text{ m/min}$$

O número “N” de bobinas de roving de TEX 2200 é obtido da equação

$$t = \frac{\frac{N \times \text{TEX}}{W} \times \left(1 + \frac{(\text{res})}{(\text{UD})}\right)}{\frac{3,14}{2,62 - 1,42(\text{UD})}} \times 10^{-4} \text{ mm}$$

Sabendo que a espessura arbitrada para a lâmina é $t = 0,5 \text{ mm}$, e supondo o teor de vidro das lâminas seja $(\text{UD}) = 0,70$, temos

$$0,5 = \frac{\frac{N \times 2200}{24,8} \times \left(1 + \frac{0,30}{0,70}\right)}{\frac{3,14}{2,62 - 1,42 \times 0,70}} \times 10^{-4} \text{ mm}$$

$$N = 76 \text{ bobinas}$$

O peso das fibras UD por lâmina e por metro quadrado é

$$[\text{peso UD}] = 0,1 \times \frac{N \times \text{TEX}}{W} \text{ gramas/m}^2$$

$$[\text{peso UD}] = 0,1 \times \frac{76 \times 2200}{24,8} \text{ gramas/m}^2$$

$$[\text{peso UD}] = 674,2 \text{ gramas/m}^2$$

O peso de resina por lâmina e por metro quadrado é

$$[\text{peso resina}] = [\text{peso UD}] \times \frac{(\text{res})}{(\text{UD})}$$

$$[\text{peso resina}] = 674,2 \times \frac{0,30}{0,70}$$

$$[\text{peso resina}] = 288,9 \text{ gramas/m}^2$$

O tempo de reversão do carro é computado conforme conveniência do fabricante. A expressão para computar o tempo de reversão é

$$\Delta T = k \times \frac{W}{\text{RPM} \times \pi \times D \times \cos \theta}$$

Onde “k” é o número de faixas puladas na reversão do carro. Vamos arbitrar $k = 5$, isto é, vamos pular 5 faixas antes de retomar o enrolamento no sentido oposto.

$$\Delta T = 5 \times \frac{24,8}{3 \times \pi \times 300 \times \cos 70} = 0,13 \text{ minutos}$$

O tempo para enrolar duas lâminas, é

$$T = \left(\frac{H}{V} + 2\Delta T\right) \times 2n$$

$$T = \left(\frac{6}{10,3} + 2 \times 0,13 \right) \times 2 \times 13$$

$$T = (0,58 + 0,26) \times 2 \times 13 = 21,8 \text{ min}$$

Os cálculos indicam um tempo de reversão relativamente longo (0,13 min) em relação ao tempo para uma passada (0,58 min). Talvez o fabricante queira reduzir o tempo de reversão. Para isso ele deve adotar um valor de k menor que 5. Como sabemos, é possível adotar qualquer número k , porque $n = 13$ é um número primo.

Um tanque com altura $H = 6 \text{ m}$ e diâmetro $D = 3000 \text{ mm}$ tem 4,0 mm de espessura estrutural, necessitando 4 pares de lâminas. Isso implica em tempo total de laminação do costado

$$\left[\begin{array}{cc} \text{Tempo} & \text{para} \\ \text{laminar} & \text{costado} \end{array} \right] = 21,8 \times 4 = 87,2 \text{ minutos} \cong 1,5 \text{ horas}$$

Esse tempo pode ser reduzido de três maneiras

- Aumentado o comprimento da banheira (maior velocidade de puxamento das fibras)
- Aumentando o número de bobinas (maior espessura das lâminas)
- Reduzindo o tempo de reversão do carro

Terminamos assim o ajuste da máquina para fazer o enrolamento cruzado. Os valores computados estão na tabela abaixo.

Parâmetro	Valor
D Diâmetro	300 cm
W Largura da faixa	24,8 cm
V Velocidade do carro	10,3 m/min
RPM Rotações do mandril	3 rpm
n Número de passadas	13
θ Ângulo de enrolamento	± 70
P Passo da hélice	343,1 cm
PS Velocidade de puxamento das fibras	30 m/min
N Número de bobinas	76
TEX	2200
(UD) Teor de vidro	70%
(res) Teor de resina	30%

t <i>Espessura de cada lâmina</i>	<i>0,5 mm</i>
<i>Espessura total da estrutura</i>	<i>4,0 mm</i>
<i>Peso de vidro por metro quadrado e por mm de espessura</i>	<i>1,35 kg</i>
<i>Peso de resina por metro quadrado e por mm de espessura</i>	<i>0,58 kg</i>
ΔT <i>Tempo de reversão do carro</i>	<i>0,13 minutos</i>
T <i>Tempo para laminar duas lâminas (1 mm)</i>	<i>21,8 minutos</i>
<i>Tempo para laminar o costado (4 mm)</i>	<i>1,5 horas</i>

Capítulo 8

MOLDES ABERTOS

1 – Introdução. Os moldes usados para laminação manual ou com pistola podem ser feitos de aço - para ter vida longa - ou de madeira - para fazer poucas peças. Porém, na grande maioria das vezes eles são feitos de compósitos, usando vários tipos de resinas e diferentes técnicas de construção. A escolha das resinas e das técnicas de construção leva em conta os aspectos técnicos e econômicos do projeto, e também a rapidez desejada para terminar a feitura do molde.

Este capítulo trata apenas dos moldes de compósitos usados para fazer laminação manual e com pistola. Os tópicos seguintes serão abordados:

- *Regras de projeto*
- *Construção do modelo*
- *Construção do molde*
- *Amaciamento do molde*
- *Desmoldagem*
- *Manutenção e reforma*
- *Modificações*
- *Custo*

2 – Regras de projeto. Os processos de laminação manual ou com pistola são muito simples e não exigem muitas considerações de projeto. Entretanto, o projetista deve levar em conta alguns princípios básicos para aproveitar ao máximo a liberdade de criação e a versatilidade dos compósitos. Por exemplo, os compósitos permitem realizar projetos funcionais e esteticamente atraentes, mas esse benefício deve ser conciliado com a facilidade de laminar, desmoldar, transportar, montar e desmontar as partes integrantes. Além disso, os projetos devem prever também futuras necessidades de manutenção e de eventuais modificações no desenho.

A tabela 1 mostra algumas regras para projetar peças laminadas manualmente ou com pistola. Como pode ser observado, elas são praticamente iguais e os moldes usados para fazer laminação manual servem também para laminar com pistola. O projetista deve ficar atento para os aspectos seguintes:

2.1 – Facilidade de laminação. Os processos que usam moldes abertos são muito usados para fazer peças de grandes dimensões. Nesses casos, o projetista deve levar em conta a facilidade de acesso dos laminadores a todos os pontos da superfície do molde. Alguns moldes podem ser tão grandes a ponto de requerer o uso de andaimes para facilitar a laminação das peças.

<i>Detalhe de projeto</i>	<i>Laminação manual</i>	<i>Laminação com pistola</i>
<i>Raio interno mínimo</i>	<i>6 mm</i>	<i>6 mm</i>
<i>Peças vazadas</i>	<i>sim</i>	<i>sim</i>
<i>Rebarbação no molde</i>	<i>sim</i>	<i>sim</i>
<i>Rebaixos (molde partido)</i>	<i>sim</i>	<i>sim</i>
<i>Ângulo de saída mínimo</i>	<i>2 graus</i>	<i>2 graus</i>

<i>Espessura mínima</i>	<i>0,6 mm</i>	<i>1,5 mm</i>
<i>Espessura máxima</i>	<i>Ilimitada</i>	<i>Ilimitada</i>
<i>Variação de espessura</i>	<i>± 0,5 mm</i>	<i>± 0,5 mm</i>
<i>Incremento de espessura</i>	<i>Sem restrições</i>	<i>Sem restrições</i>
<i>Nervuras integrais</i>	<i>Sim</i>	<i>Sim</i>
<i>Insertos</i>	<i>sim</i>	<i>sim</i>
<i>Véu de superfície</i>	<i>Sim</i>	<i>Sim</i>
<i>Fator limitante do tamanho</i>	<i>Molde</i>	<i>Molde</i>
<i>Encapsulamento de chapas/perfis</i>	<i>Sim</i>	<i>Sim</i>
<i>Ressaltos</i>	<i>Sim</i>	<i>Sim</i>
<i>Costelas</i>	<i>Difícil</i>	<i>difícil</i>
<i>Nervuras coladas</i>	<i>Sim</i>	<i>Sim</i>
<i>Encapsulamento de rótulos</i>	<i>Sim</i>	<i>Sim</i>
<i>Alto relevo</i>	<i>Sim</i>	<i>Sim</i>
<i>Translucidez</i>	<i>Sim</i>	<i>Sim</i>
<i>Teor de vidro típico (por peso)</i>	<i>30% (mantas) ou 45% (tecidos)</i>	<i>30%</i>

Tabela 1

Regras de projeto para laminação manual ou com pistola.

2-2 – Facilidade de desmoldagem. A peça deve ser fácil de desmoldar. O encolhimento da resina no processo de cura pode facilitar ou dificultar a desmoldagem. Nos moldes fêmea, a resina encolhe separando a peça e facilitando a desmoldagem. Nos moldes machos acontece o oposto, e a peça encolhe fechando e apertando o molde. O projetista deve prever e evitar essas situações. Existem vários artifícios para facilitar a desmoldagem, e o projetista deve ficar atento a eles.

2-3 – Formas complexas. Superfícies curvas, difíceis de fazer em metal, são fáceis de moldar em compósitos. O projetista deve aproveitar ao máximo essa facilidade, não apenas para conceber contornos chamativos e atraentes, mas também para obter estruturas rígidas que dispensem ou minimizem o uso de nervuras. As superfícies planas e flexíveis devem ser evitadas e substituídas por formas complexas, que têm melhor aparência e maior rigidez.

2-4 – Distribuição de tensões. Ao contrário dos metais, os compósitos não aliviam tensões em pontos de descontinuidade geométrica. Os metais escoam e aliviam essas tensões, mas os compósitos não têm essa capacidade e podem desenvolver trincas nesses locais. Para minimizar isso, o projetista deve evitar variações bruscas de espessura e de geometria. As mudanças de espessura devem ser feitas com caimento gradual e os cantos vivos devem ser evitados.

2-5 – Emendas. As peças de compósitos devem ser construídas inteiriças, sem emendas. Entretanto, por razões de montagem, transporte, manutenção ou outras, as emendas podem ser inevitáveis. Nesses casos o projetista deve usar sua criatividade para facilitar a montagem e o transporte das partes, sem prejudicar os aspectos estéticos da peça.

3 – Construção do modelo. Os moldes de compósitos podem ser copiados de peças existentes ou construídos sobre modelos feitos de argila, de gesso ou de madeira. Muitas vezes é dito que o modelo deve reproduzir com fidelidade a superfície desejada para a peça. Essa afirmação é válida apenas para o acabamento superficial da peça, não para sua geometria. Se o modelo reproduzir fielmente a geometria da peça, os empenamentos resultantes da cura da resina fazem com que as peças moldadas deixem de reproduzir a geometria original. Assim, se o modelo tiver a geometria “correta”, e copiar com precisão a geometria desejada para a peça, ela provavelmente ficará deformada. Dai concluímos que para obter a geometria “correta” na peça é preciso projetar modelos “deformados”.

A deformação do molde deve ser igual e contrária à da peça. O problema está em conhecer a priori essa deformação, para que ela possa ser compensada no modelo e daí, por cópia, no molde. Esse assunto será abordado no capítulo que trata de empenamento. No momento vamos descrever o processo de construção do modelo e do molde supondo que não exista empenamento.

Os modelos são feitos de madeira, de gesso ou de argila. Em alguns casos eles podem ser construídos a partir de uma peça pré-existente, fazendo nela as modificações e adaptações desejadas. As técnicas de construção de modelos pertencem a atividades desvinculadas da tecnologia dos compósitos, e por isso não serão apresentadas aqui. Este capítulo trata apenas das técnicas usadas para construir moldes de compósitos. A breve descrição que segue trata apenas dos modelos grandes, feitos de madeira.

3-1 – Estrutura do modelo. A estrutura é feita com madeira compensada e serve para:

- *Assegurar as dimensões críticas.*
- *Dar rigidez e manuseabilidade ao modelo.*
- *Servir de base para o entabuamento.*

As pranchas transversais devem ser colocadas nas posições cujas dimensões são especificadas no desenho. Isso assegura a fidelidade dimensional nessas posições. As longitudinais são posicionadas da mesma maneira, ou conforme melhor aprouver ao modelista. Essas pranchas de madeira compensada devem ser cortadas e montadas de modo a acompanhar o contorno desejado para a superfície do modelo.

3-2 – Entabuamento. A superfície do modelo é formada por tábuas fixadas na estrutura. A escolha do entabuamento depende da complexidade dessa superfície. Os modelos de curvaturas simples podem ser feitos pregando tábuas finas e flexíveis na estrutura. Essas tábuas devem ter uma borda côncava e outra convexa para facilitar o encaixe entre elas e reduzir frestas nas juntas. Para minimizar o número de juntas, o entabuamento deve ser feito com tábuas largas.

As superfícies planas podem ser entabuadas com placas de fórmica. As reversas e complexas devem ser modeladas com argila, gesso ou espuma de poliuretano.

3-3 – Aba de contenção. No processo de laminação com pistola, o termo “overspray” é usado para designar o material (fibras e resina) que é aplicado fora do molde e que cai no chão. O material de overspray espalha no chão da fábrica e libera grande quantidade de estireno no ambiente de trabalho. As bordas dos moldes para laminação com pistola devem ter uma aba de contenção para coletar o “overspray” e reduzir a emissão de estireno. A largura da aba de contenção, medida a partir da linha de corte da peça, deve ter 15 a 20 cm.

3-4 – Masseamento. A superfície entabuada reproduz o formato da peça, mas não tem bom acabamento. O acabamento é obtido masseando, lixando e polindo a superfície. Primeiro as frestas são enchidas com massa plástica. Depois a superfície é massada e acertada para contorno. Por fim vem a lixa #120, aplicada com lixadeira orbital. O acerto do contorno e o lixamento devem ser repetidos até a superfície ficar lisa, regular e acompanhar com exatidão o formato desejado. O pó resultante pode ser removido com estopa.

A massa plástica pode ser feita “em casa”, tomando como base a formulação seguinte:

<i>Poliéster rígido</i>	<i>7 partes</i>
<i>Poliéster flexível</i>	<i>3 partes</i>
<i>Talco</i>	<i>10 partes</i>
<i>Estearato de zinco</i>	<i>0,5 partes</i>
<i>Estireno</i>	<i>variável</i>
<i>Acelerador e catalisador</i>	<i>variável</i>

Para evitar que a madeira absorva umidade, o lado não acabado do modelo, isto é, aquele oposto à superfície lisa, deve ser coberto com resina. Os locais para colocação de insertos ou para fixação de outros componentes devem ser marcados no modelo, de onde eles serão transferidos ao molde e depois para as peças. Feito isso, a superfície do modelo está pronta para receber o acabamento final.

3-5 – Acabamento do modelo. As marcas de lixa são eliminadas aplicando uma demão de gelcoat primer parafinado, que deve ser lixado com lixa d'água progredindo de #200 a #600. Depois do lixamento vem o polimento que dá acabamento liso e brilhante à superfície do modelo. O modelo está pronto para receber o selador.

Nota: O massamento e o acabamento com gelcoat primer aumentam as dimensões do modelo em 1 ou 1,5 mm. Isso deve ser levado em conta ao construir a estrutura de madeira.

3-6 – Superfícies especiais. Superfícies com acabamento especial podem ser incorporadas no modelo colando nele materiais que tenham o padrão desejado. Esse padrão é transferido ao molde e dele para as peças. Essas superfícies também devem ser seladas como descrito a seguir.

3-7 – Selador. O selador cobre as micro-porosidades superficiais, que dificultam a desmoldagem. Essas micro-porosidades estão sempre presentes, mesmo quando os gelcoat primers são formulados com agentes desaerantes e aplicados com múltiplas passagens da pistola. Veremos mais adiante que o selador deve ser aplicado também nos moldes.

3-8 – Desmoldante. O desmoldante é aplicado depois do selador. O álcool polivinílico é infalível como desmoldante e por isso é preferido nesses casos. Infelizmente ele não dá acabamento liso e brilhante e por isso é muitas vezes coberto com uma demão de cera. A cera dá o acabamento liso e brilhante, enquanto o álcool polivinílico assegura a desmoldagem. O processo termina com o polimento da cera. Geralmente os modelos são usados para fazer alguns moldes e depois deixados de lado para ser utilizados no futuro.

4 – Construção do molde. Para ter vida longa, os moldes devem atender algumas exigências. Por exemplo:

Devem ter boa estabilidade dimensional para acomodar variações de temperatura e de umidade.

Devem resistir ao ataque do estireno.

Devem aceitar com facilidade eventuais reparos e mudanças de desenho.

Devem ter boa resistência ao “chupamento”.

Nota: Chupamento é o termo usado para descrever a marcação das nervuras na superfície do molde. Mais adiante vamos citar com detalhes as causas desse fenômeno. Essa marcação é conhecida também como “retratamento”, ou simplesmente como “desenho” das nervuras.

Os moldes metálicos atendem bem às exigências de longevidade, mas são pesados e caros. Os de madeira são baratos e resistem bem ao chupamento, mas não têm estabilidade dimensional e têm vida curta. Os moldes metálicos não são usados nos processos de laminação manual ou a pistola. Os de madeira encontram aplicação apenas para fazer poucas peças. Como regra, os moldes para laminação manual ou com pistola são feitos de compósitos.

Os moldes de compósitos são leves, resistem bem ao estireno e têm excelente estabilidade dimensional. Para maior durabilidade eles devem ser feitos com resinas e gelcoats especiais, com alta temperatura de transição vítrea.

Vamos descrever a técnica usada para construir moldes de compósitos.

4-1 – Bico de ar. Os moldes devem ter pelo menos um bico para entrada de ar comprimido, mesmo que sua geometria seja favorável para desmoldagem e à primeira vista isso não pareça necessário. Os bicos são

colocados nos locais mais favoráveis para a desmoldagem, sobre o modelo, antes de aplicar o gelcoat. É melhor prevenir que remediar.

4-2 – Gelcoat. Os gelcoas para moldes devem satisfazer duas exigências que geralmente não são importantes nos usados em peças. Eles devem resistir ao ataque do estireno e devem ter alta estabilidade térmica. A resistência ao estireno é necessária para manter a superfície brilhante sem exigir polimentos freqüentes. A alta estabilidade térmica retarda o surgimento de ondulações superficiais causadas pela alta temperatura desenvolvida na cura das peças.

A resina usada para fazer gelcoats de moldes deve ter alta reatividade e alto peso molecular. Existe atualmente (1999) uma forte tendência a substituir as resinas isoftálicas de alta reatividade por vinil éster Novolac. A resina vinil éster Novolac tem excepcional resistência ao estireno e resiste como nenhuma outra às altas temperaturas.

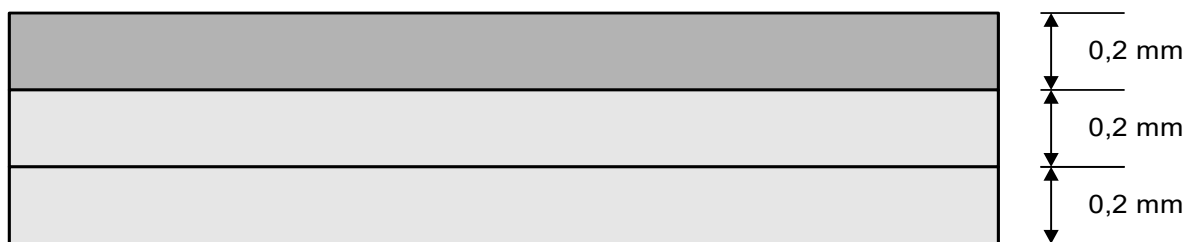
Os gelcoats isoftálicos e vinil éster novolac devem ser catalisados com MEKP's especiais para evitar espumação e porosidade. Detalhes sobre isso podem ser encontrados no livro "Cura e pós-cura de resinas poliéster e viniléster"

Nota: Lembrar que estamos recomendando resina viniléster novolac. As viniléster de bisfenol A não têm boa resistência a solventes nem a altas temperaturas e não devem ser usadas para fazer gelcoats de moldes.

Os gelcoats devem ser aplicados com pistola em duas camadas de cores contrastantes. O contraste de cores serve para avaliar desgaste e facilitar a programação de paradas para manutenção. A primeira camada deve ter baixo teor de pigmento (para não reduzir o brilho) e deve ser aplicada úmido sobre úmido em duas demãos de 0,2 mm cada. As demãos devem ser finas para facilitar o escape do ar. A aplicação úmido sobre úmido evita que o estireno da segunda demão enrugue a primeira.

A segunda camada também tem 0,2 mm de espessura, sendo aplicada em uma demão. Para evitar escorrimento, ela deve ser aplicada depois da primeira curar.

Os gelcoats de moldes são diferentes dos usados em produção e podem exigir enfoque especial. Recomendamos aos operadores fazer um laminado experimental com gelcoat de moldes e 4 camadas de manta M450. Se tudo correr bem, a construção do molde pode ser iniciada.



A figura mostra as duas camadas de gelcoat para moldes. A camada inferior - superfície do molde - é aplicada em duas demãos de 0,2 mm, úmido-sobre-úmido. A superior tem cor contrastante e deve ser aplicada após a cura da inferior.

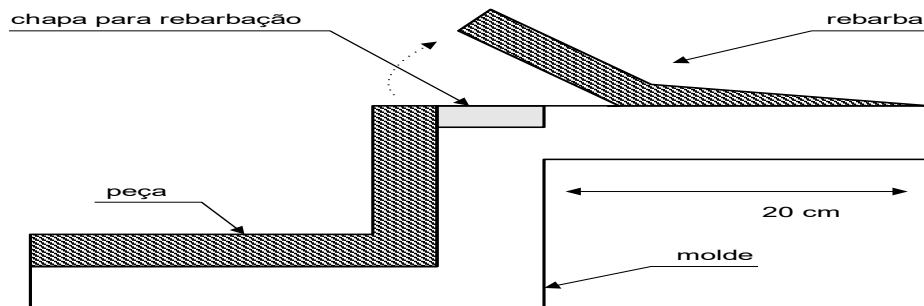
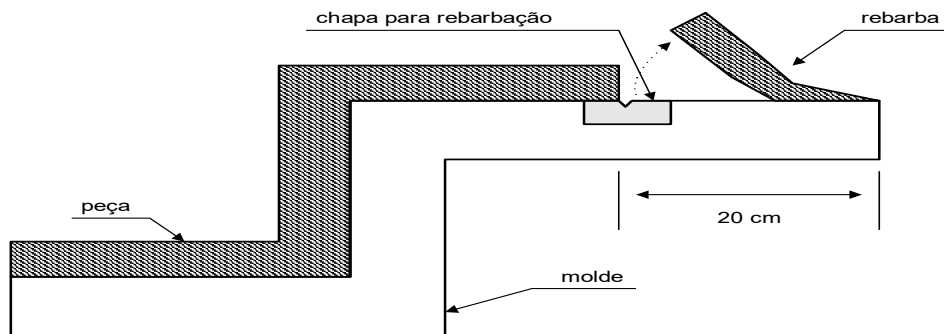
Um estudo recente publicado pela CFA -Composites Fabricators Association- afirma que em média 60% do estireno evapora quando a aplicação é feita com pistola. Considerando que o gelcoat tenha originalmente 40% de estireno, e tomando 60% de 40%, concluímos que ele perde cerca de 25% de seu

peso original. Assim, para compensar essa perda e obter a espessura desejada, é necessário aplicar uma quantidade de gelcoat 35% maior que a que permanece no molde.

4-3 – Arredondamento dos cantos. Os cantos vivos devem ser arredondados depois da cura do gelcoat. O arredondamento é feito com massa feita misturando 1 parte de resina com 4 partes de areia malha 40. Os cantos arredondados facilitam a laminação e minimizam as falhas entre o gelcoat e o laminado estrutural.

4-4 – Chapa de rebarbação. As peças devem ser extraídas dos moldes sem rebarbas e com as dimensões finais, sem necessitar de acertos posteriores. A rebarbação é feita no molde, passando faca ou espátula ao longo da linha de corte, antes da resina atingir um grau avançado de cura. A linha de corte deve ser guiada por chapa de aço inoxidável embutida na borda do molde. O acerto final das bordas da peça (quando necessário) é feito com lixadeira, depois da desmoldagem.

Nos moldes sem aba de contenção, a linha de corte coincide com a borda e a chapa de rebarbação pode ser embutida no laminado. Nos que têm aba de contenção, essa linha não coincide com a borda e a chapa de rebarbação não pode ser embutida. Nesses casos, ela é colocada no modelo, acompanhando a linha de corte, antes de aplicar o gelcoat e prosseguir com a construção do molde. As figuras abaixo ilustram isso.



Mostra as chapas de rebarbação nas abas de contenção.

4-5 – Laminação de moldes. A primeira lâmina deve ser aplicada no mínimo 6 horas depois da cura do gelcoat. Esse longo tempo de espera é necessário para minimizar as ondulações causadas no gelcoat pelo ataque do estireno. A resina usada para fazer moldes deve ter alta temperatura de transição vítrea, para minimizar as deformações que acontecem com o uso. De preferência o laminado estrutural deve ser feito com a mesma resina vinil éster novolac usada para o gelcoat. As resinas bisfenólicas de alta interligação

também podem ser usadas. As resinas vinil éster de bisfenol A não têm boa resistência a altas temperaturas e por isso não servem para fazer moldes.

A laminação de moldes obedece a sequência abaixo:

- *Primeiro é laminada uma manta fina (225 g/m²) com alto teor de vidro, para minimizar ondulações e marcação do desenho das fibras. Algumas vezes são usados tecidos de malha fechada em lugar das mantas de 225 g/m². Esses tecidos permitem obter altos teores de vidro, que é bom para minimizar ondulações. É importante que ele tenha malha bem fechada para não desenhlar na superfície.*
- *A segunda lâmina manta, também com 225 g/m², deve ser aplicada depois da primeira curar. Essa espera é necessária para permitir a inspeção e o reparo de eventuais falhas.*
- *Essas duas lâminas iniciais não podem ter falhas. As bolhas de ar devem ser cortadas e enchidas com massa feita misturando 1 parte de resina com 4 partes de areia malha 40.*
- *O mesmo procedimento é seguido para as lâminas seguintes, até atingir a espessura final mínima de 6 mm.*
- *Apenas as duas primeiras lâminas, que ficam próximas do gelcoat, devem ter gramatura 225 g/m². As demais podem ter 450 g/m². Para evitar empenamento e marcações causados por altas temperaturas, a lâmina anterior deve estar curada antes de aplicar a seguinte.*

Nota sobre o tempo de espera para laminação. Devemos distinguir entre os tempos de espera para laminar sobre gelcoats e os tempos de espera para laminar sobre lâminas estruturais.

A laminação sobre gelcoat nunca deve ser feita antes do tempo de toque, para evitar enrugamento causado por ataque de estireno. Essa espera assegura proteção contra enrugamento, mas não impede ocorrência de ondulações. Para minimizar ondulações, é preciso esperar um pouco mais.

Quanto maior a espera para iniciar a laminação, maior é a resistência do gelcoat ao ataque do estireno e menor é a ocorrência de ondulações. Longos tempos de espera produzem superfícies lisas e sem ondulações. Acontece, porém, que se essa espera for excessiva, o laminado estrutural não adere bem no gelcoat, aumentando o risco de delaminação e deslocamento.

Portanto, existe uma janela de tempo para laminar sobre gelcoats. O tempo mínimo de espera é determinado pelo ponto de toque, para evitar enrugamento. O tempo máximo não é bem definido, mas não deve ser muito longo para reduzir o risco de deslocamento e de delaminação. Vamos arriscar uma quantificação desses tempos de espera.

• Tempo de espera mínimo	tempo de toque
• Tempo ótimo, admitindo um pouco de ondulação	1 a 2 horas
• Tempo sugerido para minimizar ondulações	4 a 6 horas
• Tempo máximo para evitar delaminação e deslocamento	24 horas

A aplicação da primeira lâmina estrutural pode ser iniciada imediatamente após o tempo de toque, digamos 20 a 30 minutos depois de aplicar o gelcoat. Porém, se desejarmos superfície lisa e sem ondulações, é melhor esperar 4 a 6 horas. Se o tempo de espera passar de 24 horas, o laminado estrutural pode ter dificuldade para aderir no gelcoat.

Para o laminado estrutural não existe a possibilidade de enrugamento e por isso não se fala em tempo de toque. As lâminas estruturais de peças podem ser aplicadas umas sobre as outras úmido-sobre-úmido, sem espera ou tempo de choque. No caso de moldes, porém, esses tempos de espera devem ser longos para evitar empenamento e marcação no gelcoat.

4-6 – Pós-cura de moldes. Sabemos que os moldes devem ter boa resistência a solventes e a altas temperaturas. Sabemos também que, para evitar altos picos de temperatura, eles devem ser construídos de maneira lenta e gradual. Acontece que os laminados curados assim, de maneira lenta e gradual, não têm boa resistência a solventes e a altas temperaturas. Para conciliar essa divergência, os moldes devem ser pós-curados depois da laminação. A pós-cura deve ser feita sem tirar o molde do modelo, fazendo aquecimento gradual, digamos de 2 a 5 graus centígrados por minuto. O molde deve permanecer pelo menos 1 hora em temperatura 10°C abaixo da transição vítrea da resina. Depois de pós-curado o molde deve esfriar lentamente. E depois de esfriar ele pode ser nervurado.

4-7 – Nervuração de moldes. Os moldes devem ter espessura maior que 6,0 mm, mas muitas vezes isso não é suficiente para dar a rigidez necessária. Se eles forem pequenos e de geometria complexa, talvez esses 6,0 mm sejam suficientes. Porém, os moldes de grandes dimensões precisam ser enrijecidos com nervuras. As nervuras são particularmente necessárias para fazer moldes de grandes dimensões, que sem elas seriam muito flexíveis ou muito pesados.

As nervuras podem ser laminadas diretamente no molde, sobre formas de espuma ou de papelão, ou de madeira. Essas formas devem acompanhar as curvaturas da superfície. É evidente que para igual geometria, as formas de madeira são mais rígidas que as de espuma ou de papelão, porém a madeira pode absorver umidade e ter pouca estabilidade dimensional.

As nervuras laminadas diretamente sobre moldes têm forte tendência a marcar o gelcoat, o que é fácil de entender considerando o encolhimento da resina ao curar. Esse repuxo pode ser minimizado aumentando a espessura do molde e laminando as nervuras de maneira lenta e gradual.

Os moldes podem ser estruturados também com nervuras pré-moldadas, feitas com perfis de aço soldados para acompanhar as curvaturas do contorno. A soldagem deve ser feita com os segmentos colocados sobre o molde, para acompanhar o contorno. Depois de soldadas, as nervuras de aço são coladas no molde.



Mostra a forração usada entre as nervuras de aço e o laminado do molde. Essa massa pode ser feita com 4 partes de areia e uma de resina, ou com material elastomérico (borracha).

As nervuras de aço são ajustadas inserindo massa de baixo encolhimento entre elas e o molde. O ajuste é feito apertando a nervura no molde e removendo o excesso de massa. A massa deve ser aplicada em grande quantidade, para assegurar contato integral e uniforme da nervura com a superfície. Como a massa tem

baixo encolhimento, ela praticamente não marca o gelcoat. A fixação final das nervuras é feita com tiras de manta de 225 g/m².

A seguir citamos algumas regras para nervurar moldes.

- *A largura, a altura e a distância entre nervuras dependem das dimensões e da geometria do molde. Por exemplo, os moldes com superfícies planas e de grandes dimensões devem ter nervuras maiores e mais próximas que os de pequenas dimensões e de grande curvatura.*
- *Para minimizar marcação, as bases das nervuras devem ser as mais largas possíveis.*
- *As nervuras nunca devem ser laminadas antes do molde estar plenamente curado.*
- *A colagem ou laminação das nervuras deve ser feita com resina catalisada e acelerada para cura lenta. Altos picos de temperatura devem ser evitados para reduzir encolhimento. No caso de laminação direta das nervuras, é preciso esperar pelo esfriamento da camada anterior antes de aplicar a seguinte.*
- *As nervuras metálicas pré-moldadas marcam menos o gelcoat que as laminadas diretamente.*
- *Áreas extensas e planas podem ser enrijecidas com placas de espuma cobertas com uma manta de 450 g/m². A espuma é colocada por cima dos 6 mm do laminado estrutural, e deve ficar coberta (sandwichada) pela manta. As placas de espuma são colocadas sobre resina líquida, e devem ter as bordas chanfradas para evitar transições bruscas de espessura.*

Nota sobre marcação de nervuras. As nervuras marcam os gelcoats de moldes de duas maneiras. A primeira acontece após uso prolongado e a segunda aparece logo depois da construção do molde.

As marcações que aparecem em longo prazo acontecem quando as nervuras rígidas impedem as deformações dos moldes flexíveis. Se as nervuras tiverem grande rigidez (desejável para restringir as deformações) e pequenas áreas de contato com o molde (como acontece com as de aço), elas podem comprimir o molde e com o tempo marcar o gelcoat. Esse tipo de marcação acontece com qualquer nervura, seja ela laminada diretamente no molde ou pré-moldada.

As marcações de curto prazo acontecem apenas com as nervuras construídas diretamente no molde, que ao curar repuxam o gelcoat.

Nos dois casos as marcações são causadas por compressão do molde pelas nervuras. Essas marcações podem ser minimizadas aumentando as bases das nervuras e a espessura dos moldes. Quanto mais espesso for o laminado do molde e quanto mais largas forem as bases das nervuras, menor será essa marcação.

4-8 – Suportação de moldes. Os moldes de grandes dimensões devem ser suportados em estruturas tubulares de aço, fixadas a eles com tiras de mantas. Feita a suportação, os moldes podem ser separados dos modelos.

4-9 – Acabamento de moldes. O acabamento é feito lavando, lixando e polindo a superfície do molde. A lavagem é feita com água, para remover os resíduos de álcool polivinílico. Em seguida a superfície é lixada

com lixas #400, #500 e #600. Depois de lixados, os moldes são polidos com boina de lã e pasta de polir automóveis.

4-10 – Selagem de moldes. Da mesma maneira que os modelos, os moldes também devem ser selados para tapar poros superficiais. Existem vários seladores para essa finalidade. Feita a selagem, está pronto o molde.

Para facilitar o entendimento, as várias fases do processo de construção de moldes são repetidas em seguida.

18. *Modelo de gesso, de argila ou de madeira, ou construído a partir de modificações em peça existente. Os modelos devem ter marcas para localizar os pontos de furação das peças.*
19. *Desmoldante, geralmente uma camada de álcool polivinílico seguida de 1 demão de cera.*
20. *Gelcoat, com 0,6 mm de espessura, aplicado em 2 camadas de cores contrastantes. A primeira camada deve ter baixo teor de pigmentos e ser aplicada em duas demãos sucessivas, úmido-sobre-úmido, de 0,2 mm cada. A segunda camada, aplicada em uma demão, deve ser rica em pigmentos e ter espessura de 0,2 mm. Espere curar 12 horas.*
21. *Manta fina (225 g/m²) com alto teor de vidro. A manta fina facilita a remoção de ar e minimiza o desenvolvimento de calor nessa camada crítica. Espere curar 12 horas.*
22. *Manta fina com 225 g/m², como no item 4. Espere curar 12 horas.*
23. *Manta com 450 g/m², com alto teor de vidro. Espere esfriar.*
24. *Manta com 450 g/m², como no item 6.*
25. *Manta com 450 g/m², como no item 6.*
26. *Manta com 450 g/m², como no item 6.*
27. *Manta com 450 g/m², como no item 6. Com essa manta o laminado estrutural do molde tem a espessura mínima recomendada, de 6 mm. Porém para minimizar marcações no gelcoat e prolongar a vida do molde, podem ser usadas espessuras maiores.*
28. *Pós-cura com taxas de aquecimento e de esfriamento lentas e graduais. A pós-cura deve ser feita com o molde no modelo, antes de colocar as nervuras.*
29. *Nervuras pré-moldadas de aço fixadas ao molde com uma manta de 450 g/m². Para que essas nervuras tenham contato pleno e uniforme com o contorno do molde, elas devem ser espremidas sobre forração de massa feita com 4 partes de areia e 1 parte de resina.*
30. *Suporte com perfis tubulares de aço, soldados e fixados ao molde com tiras de manta em pontos isolados. Fixação desse suporte a cavaletes com ou sem rodas para movimentação do molde.*
31. *Desmoldagem, isto é, separação entre o molde e o modelo.*
32. *Lixamento com lixa fina.*
33. *Polimento.*
34. *Selagem para tapar poros e preparar a superfície para receber o desmoldante.*

Tabela 2
Fases da construção de moldes.

Nota sobre o laminado estrutural de moldes. Para ter um mínimo de rigidez e resistência à marcação das nervuras, os moldes devem ter pelo menos 6,0 mm de espessura. É claro que quanto maior for a espessura, maior será a rigidez e menor será a marcação. A conveniência de construir moldes com espessura maior que 6,0 mm é decidida por critérios econômicos, levando em conta o número total de peças que se espera sejam extraídas deles.

5 – Amaciamento de moldes. Os gelcoats recém aplicados têm superfícies irregulares que dificultam a desmoldagem. Com o uso, essas irregularidades são atenuadas por desgaste ou acúmulo de desmoldante, tornando a desmoldagem mais fácil. Esse processo é conhecido como amaciamento. A seguir nossa sugestão para fazer o amaciamento de moldes novos ou recondicionados.

- *Não esqueça do selador.*
- *Aplique cinco demãos de cera, polindo cada uma. As demãos devem ser aplicadas em intervalos de 2 a 3 horas, para que os solventes possam evaporar.*
- *Aplique uma demão de álcool polivinílico. O álcool cobre a cera, formando filme que garante a desmoldagem.*
- *Lamine uma peça*
- *Repita cinco vezes os passos anteriores, isto é, lamine cinco peças aplicando cinco demãos de cera e uma de álcool para cada peça.*
- *O álcool pode ser dispensado depois dessas cinco peças.*
- *Para as dez peças seguintes, o molde deve ser encerado depois de cada desmoldagem.*
- *Depois de fazer quinze peças, o enceramento pode ser espaçado para uma vez a cada 5, 10 ou 15 peças, dependendo da geometria da peça, da cera e da técnica de laminação.*

Nota sobre desmoldantes. *Notar que aplicamos apenas uma demão de álcool polivinílico, contra cinco de cera. As cinco demãos de cera podem parecer excessivas. Por que cinco e não três? Ou talvez apenas uma, visto que basta uma camada monomolecular para fazer a desmoldagem. Ademais, a aplicação de múltiplas demãos não aumenta a espessura da camada de cera. Por que, então cinco demãos? De fato, as cinco demãos não são realmente necessárias. Elas são recomendadas como segurança, para garantir que a superfície ficou totalmente coberta.*

O álcool polivinílico não precisa disso porque, ao contrário da cera, ele forma um filme contínuo quando seca. É por isso que apenas uma demão de álcool é suficiente.

Um detalhe interessante é a sequência de aplicação desses desmoldantes. Deve a cera ser aplicada sobre o álcool, ou deve o álcool ser aplicado sobre a cera? Vamos discutir isso.

A cera é aplicada sobre o álcool para dar bom acabamento, como é o caso da laminação de moldes sobre modelos. Nesses casos, a cera deve ser polida com cuidado, para não romper o filme de álcool.

A sequência inversa - álcool sobre cera – é usada para amaciar moldes. Nesses casos existe um problema de incompatibilidade entre a cera (não polar) e o álcool (altamente polar). O álcool retrai e forma gotas sobre a cera. Esse problema é evitado usando uma solução altamente concentrada de álcool e fazendo a aplicação com pistola, em duas demãos. A primeira demão deve ser bem fina (névoa) e serve de base para a segunda, mais grossa.

A cera e o álcool polivinílico são desmoldantes clássicos, não-permanentes, e que devem ser reaplicados com frequência. O filme de álcool é destruído e deve ser reaplicado após cada laminação. A cera não forma filme, mas sua espessura é gradualmente reduzida quando parte dela transfere para a peça. Vemos então que o álcool polivinílico não tem permanência e deve ser reaplicado sempre. A cera tem permanência um pouco maior, permitindo fazer várias desmoldagens com uma aplicação.

Além da cera e do álcool, existem também os desmoldantes poliméricos ou semi-permanentes, que aderem no molde e não transferem para as peças. Esses produtos dão um grande número de desmoldagens sem reaplicação e, ao contrário da cera, não contaminam a superfície das peças nem formam crostas no molde. Os desmoldantes semi-permanentes dispensam aplicações freqüentes, reduzem os custos de limpeza, aumentam a vida dos moldes e facilitam a preparação das peças a ser pintadas.

6 – Desmoldagem de peças laminadas. A desmoldagem é feita sem dificuldade. Algumas peças de geometria complexa e de pequenos ângulos de saída podem exigir um pouco mais de atenção. Nesses casos, as sugestões seguintes podem ser úteis.

- *O álcool polivinílico é infalível como desmoldante.*
- *Depois de polida, a cera não deve ser tocada. Os moldes encerados devem ser protegidos contra contaminação acidental. Os locais tocados pelo laminador devem ser novamente encerados.*
- *Os locais de difícil desmoldagem podem exigir a aplicação de camadas adicionais de cera. .*
- *A desmoldagem pode ser facilitada laminando na peça alças para puxamento. Essas alças são usadas para puxar a peça para fora e são eliminadas depois da desmoldagem.*
- *O molde deve ser construído com bicos para ar comprimido. O orifício para entrada de ar deve ser coberto com fita adesiva antes de aplicar o gelcoat.*
- *Em casos extremos, o molde pode ser construído com macacos hidráulicos para empurrar as peças para fora. Nesses casos a fresta entre a placa do macaco e o molde deve ser coberta com fita adesiva para evitar penetração de gelcoat.*
- *A desmoldagem é facilitada inserindo cunhas de madeira ou de polietileno entre a peça e o molde*
- *Em situações extremas, a peça pode ser martelada com martelo de borracha. Isso deve ser feito com cuidado para não trincar o gelcoat.*
- *A cavidade da peça ou do molde pode ser esfriada com gelo ou com gás carbônico. O esfriamento encolhe a peça - ou o molde - e facilita a desmoldagem. O esfriamento pode ser feito na peça (molde fêmea), ou no molde (molde macho).*

7 – Envelhecimento e reforma de moldes. Quantas peças podem ser extraídas de um molde? A resposta a essa pergunta depende da maneira como ele é usado e mantido, dos materiais e da técnica usada na construção. Depende também do acabamento desejado para as peças. Será que o molde foi feito com gelcoat e resina vinil éster novolac? A espessura é igual a 6 mm ou maior que 6 mm? As nervuras têm base larga para espalhar as tensões e minimizar a marcação? Foi usado desmoldante semi-permanente? O tempo de gel do gelcoat de laminação é longo ou curto? O acabamento da peça precisa ser necessariamente liso e brilhante? A peça vai ser pintada ou ser extraída na cor? Tudo isso, e mais, influi na vida dos moldes.

Para exemplificar, podemos dizer que os moldes de madeira têm vida muito curta, talvez de 30 a 40 desmoldagens, enquanto os de aço podem ter vida praticamente infinita. Os moldes feitos de compósitos podem durar de 500 a 1500 peças. Porém, para fazer planejamento e estimativa de custos, é comum supor que os moldes de compósitos sejam substituídos após 500 peças.

Os moldes de compósitos envelhecem de três maneiras.

- *O gelcoat sofre desgaste por lixamento e polimento.*
- *O molde deforma com o uso e marca o gelcoat com desenho das nervuras.*
- *O gelcoat sofre trincas ou rachaduras devido a impactos ou outros tipos de abuso.*

O desgaste por lixamento e polimento acontece com grande intensidade quando são usados desmoldantes de cera. As coisas acontecem assim. O estireno da resina de laminação ataca o molde, causando perda de brilho. Além disso, ele dissolve a cera, formando uma crosta na superfície do molde. Assim, os moldes perdem a superfície brilhante original e se tornam progressivamente foscos. Depois de um certo número de desmoldagens, o molde deve ser lixado e polido para restaurar o brilho original. O momento de fazer a restauração é determinado pelo brilho do molde e das peças moldadas. Quando for decidido que o fosqueamento é inaceitável, então é chegado o momento de fazer a limpeza.

O lixamento, seguido de polimento, restaura o brilho original do molde, mas desgasta o gelcoat. Para evitar lixamentos freqüentes, o laminador deve usar ceras de baixa solubilidade em estireno e ativar o gelcoat (da peça) para cura rápida. Os gelcoats ativados para cura lenta dão muito tempo para o estireno líquido causar os danos descritos. As ceras de baixo ponto de fusão devem ser evitadas, porque são muito solúveis em estireno e dão pouca proteção ao molde.

A marcação das nervuras acontece devido ao aquecimento do molde em uso. O molde quente é impedido de deformar pela alta rigidez das nervuras. Nesse processo, o laminado sofre pequenas deformações plásticas permanentes e cumulativas que eventualmente marcam o gelcoat com o desenho das nervuras. Esse desenho é objetável porque é copiado nas peças. Ele pode ser minimizado usando moldes de grande espessura, feitos com resinas de alta temperatura de transição vítrea, como as bisfenólicas e as vinil éster novolac

As trincas e as rachaduras que aparecem nos gelcoats são causadas por impactos no molde. A solução para isso é, obviamente, tomar cuidado no manuseio e evitar demoldagens com martelos de borracha.

Os moldes podem ser reformados substituindo o gelcoat danificado por outro novo. O gelcoat velho deve ser removido com lixadeira ou broca nos locais afetados ou, se necessário, em toda a superfície. O gelcoat novo é aplicado como segue.

- *Aplique uma camada de 0,3 mm, com alto teor de pigmento. Espere ela curar. A espessura de 0.3 mm é necessária para resistir, sem enrugar, o ataque do estireno.*
- *A camada seguinte tem 0,5 mm e deve ser aplicada em duas demãos. Como sabemos ela deve ter baixo teor de pigmento (para realçar o brilho) e ter cor nitidamente contrastante com a da camada anterior. A aplicação em duas demãos facilita a remoção de ar e minimiza a incidência de porosidade. A espessura final das duas camadas - 0,8 mm - é superior aos 0,6 mm que citamos antes para gelcoats de moldes. Esse excesso é necessário para compensar o lixamento que virá a seguir.*
- *Aplique uma demão de resina parafinada, para facilitar o lixamento.*
- *O lixamento é feito com lixadeira orbital, começando com lixa grossa e terminando com lixa fina.*
- *Para finalizar, a superfície restaurada é polida com boina de lã e massa de polir.*

Esse expediente propicia economias substanciais, principalmente em moldes de grandes dimensões.

8 – Modificações de moldes. Os moldes abertos podem ser modificados com facilidade. Veja a seguir como fazer isso.

17. Lamine no molde velho uma peça catalisada e acelerada para cura lenta. A cura lenta é necessária para evitar empenamento.

18. Essa peça, ainda no molde, é estruturada com sanduíche de espuma rígida e uma lâmina de M450.

19. A peça assim enrijecida é extraída do molde e posicionada sobre cavaletes de modo que a superfície acabada fique para cima, para facilitar os trabalhos subseqüentes.

20. *As modificações desejadas são feitas nessa peça, cortando e acrescentando nela o que for desejado. As partes da peça original que forem cortadas são substituídas por outras, construídas em gesso conforme o novo desenho. Dimensões podem ser mudadas colocando postigos nos locais adequados.*
21. *Depois de lixadas e polidas, as novas superfícies recebem 5 demãos de cera.*
22. *Está pronta a peça que servirá de modelo para fazer as modificações no molde.*
23. *O passo seguinte é cortar e descartar as partes do molde que serão modificadas. O perímetro cortado deve ser chanfrado com inclinação de 10:1*
24. *O molde, já cortado e com o perímetro chanfrado, é posicionado sobre a peça modificada.*
25. *Feito isso, o molde é apertado contra a peça por parafusos, para ficar perfeitamente adaptado a ela.*
26. *A superfície do molde ao redor do perímetro chanfrado é coberta com jornal fixado com fita crepe.*
27. *A superfície da peça, que agora substitui a parte cortada do molde, é coberta com álcool polivinílico.*
28. *A fita crepe deve ser removida logo após a aplicação do álcool, para evitar que ao ser removida ela arraste o filme seco.*
29. *A área do molde adjacente ao perímetro chanfrado é mais uma vez isolada com fita crepe e jornal, agora para aplicar o gelcoat. Como foi feito antes para o álcool polivinílico, a fita e o jornal devem ser removidos antes do gelcoat gelar.*
30. *Em seguida é feita a reconstrução das partes do molde que foram cortadas e descartadas, dessa vez laminando sobre o perímetro chanfrado e as áreas adjacentes, com a mesma seqüência de camadas do molde original, de forma lenta e gradual, como sabemos, para evitar distorções e desenho de fibras no gelcoat.*
31. *Feito isso, são reconstruídas as partes das nervuras que foram cortadas no molde.*
32. *Terminada a cura das nervuras, os parafusos são removidos e o molde é separado da peça que serviu de modelo.*

Alguns laminadores preferem fazer modificações diretamente nos moldes, construindo as formas de madeira ou de gesso sobre eles, nos locais apropriados. Esse procedimento pode levar a erros e omissões porque, como o molde é o negativo da peça, fica difícil visualizar as modificações. É mais prudente fazer as correções na peça para depois reproduzi-las no molde. Fazendo assim, podemos observar sem erros o resultado das modificações.

9 – Custo de moldes abertos. Nesta seção vamos falar sobre a contribuição dos moldes na formação do custo das peças. Essa contribuição depende do custo próprio do molde e também do número de peças extraídas dele.

Começando pelo custo próprio, temos que reconhecer a dificuldade em generalizar a respeito de um tema que admite muitas opções de materiais e muitas técnicas de construção. Sabemos que esse custo pode variar muito, em função do tamanho, dos materiais usados e da técnica de construção adotada. Moldes pequenos, simples e que podem ser laminados sobre peças existentes, custam muito menos que moldes grandes e complexos, que exigem a construção de modelos e demandam estruturação sofisticada.

Da mesma maneira, a vida útil de um molde, definida como o total de peças extraídas dele, também varia muito, dependendo de contingências de mercado e do número máximo de peças possível de ser laminado. Aliás, precisamos falar alguma coisa sobre o número máximo de peças possível de ser feitas em um molde. Esse número, que define a vida máxima do molde, é difícil de ser precisado porque depende de variáveis de processo, dos materiais usados, da espessura estrutural, e do acabamento desejado para as peças.

Mas como nossa intenção não é frustrar o leitor com generalidades, vamos arriscar um palpite e dar valores ao custo próprio e à vida máxima esperada para moldes de compósitos construídos conforme a técnica aqui apresentada. O custo de um molde feito como descrito neste capítulo, incluindo a construção do modelo, deve corresponder a aproximadamente 25 a 30 vezes o custo de cada peça laminada nele. Um molde assim deve servir para moldar muitas peças antes de ser reformado, mas vamos supor que após a moldagem de 500 peças ele seja descartado. Assim, se esse molde for usado 500 vezes, a incidência do custo dele, por peça, será.

$$\frac{25}{500} \times 100 \approx 5\% \text{ do custo da peça}$$

Se o mercado determinar que serão laminadas apenas 100 peças, ao invés de 500, o mesmo cálculo anterior indica que o molde incrementa em 25% o custo da peça.

$$\frac{25}{100} \times 100 \approx 25\% \text{ do custo da peça.}$$

Devemos ficar atentos para situações como essa. Os moldes podem ter influência marcante no custo das peças. Se a demanda de peças for pequena é melhor fazer moldes baratos, de madeira. Se for grande, talvez seja mais interessante fazer moldes de compósitos com 10 mm ou até 15 mm de espessura. Esses moldes são mais caros que os de 6 mm, mas têm vida mais longa.

Mogi das Cruzes, 12 de Agosto de 2003.

Capítulo 9

Solventes

1 - Introdução. A vida dos equipamentos de compósitos em ambientes agressivos seria muito longa, praticamente infinita, se a penetração de espécies agressivas fosse bloqueada. Nesse caso, a manutenção seria restrita ao reparo de pequenos danos superficiais, causados por abrasão ou por radiação UV.

Acontece, porém, que os compósitos são penetrados por moléculas e por íons, que avançam neles por difusão no espaço intermolecular. A extensão dos danos causados pela espécie penetrante depende de sua reatividade e da profundidade penetrada. Geralmente as espécies muito reativas penetram lentamente, enquanto os solventes não reativos penetram com rapidez.

Portanto, para avaliar o dano de qualquer produto químico nos compósitos, é necessário conhecer sua reatividade e a profundidade penetrada. A profundidade penetrada aumenta com o tempo de exposição e varia com a concentração, a temperatura e a afinidade entre o produto e a resina. O teor e o arranjo das fibras, o grau de interligação da resina e o tratamento superficial das fibras também são importantes. Como vemos, esse é um tema complexo, que deve ser tratado experimentalmente.

Uma variável muito importante nesses casos, mas pouco discutida, é a reatividade da espécie penetrante. As moléculas e os íons reativos são imobilizados ao reagir com a resina e isso retarda sua penetração. Os produtos reativos capturados pela resina penetram lentamente nos compósitos. Além de retardar a penetração, essa captura também equaliza as concentrações de espécies agressivas e explica porque elas avançam com frentes de penetração nítidas e bem definidas. Portanto, quanto mais reativa for a espécie penetrante, menor será a velocidade de avanço e mais nítida e definida será a frente de penetração.

Fazendo uma analogia grosseira, podemos comparar a penetração de produtos reativos, com o avanço de soldados em campos minados. Ao avançar, os soldados que entram primeiro, os que vão na frente, são “destruídos” pelas minas e imobilizados. Isso retarda o avanço dos demais. Da mesma maneira, as espécies reativas que avançam na frente são capturadas e imobilizadas pela resina. E isso retarda a penetração.

Se as demais condições forem iguais, as espécies muito reativas penetram menos que as pouco reativas. Os solventes não são reativos e penetram com facilidade nos compósitos.

Este capítulo trata da penetração de solventes.

2 - Permeabilidade. A penetração de solventes por difusão no espaço intermolecular da resina é controlada por leis físicas bem estabelecidas. Por exemplo, se a solubilidade do

solvente for pequena, as leis de Fick são aplicáveis. Obviamente, as leis de Fick não valem para descrever a penetração de produtos reativos.

A permeabilidade é uma propriedade do sistema laminado-resina-solvente. Ela é definida pela relação

$$P = D \times S \quad (1)$$

Onde

P é a permeabilidade do sistema

D é o coeficiente de difusão do solvente no laminado

S é a solubilidade do solvente na resina

A solubilidade S é definida como a máxima quantidade de solvente que a resina pode absorver. Ela é geralmente expressa em gramas de solvente por 100 gramas de resina. Por exemplo, na temperatura ambiente a solubilidade de etanol em poliésteres varia entre 12% e 15%, dependendo da resina. Isso quer dizer que 100 gramas de resina podem absorver 12 gramas ou 15 gramas de etanol. Isso, é claro, depende da resina e do seu grau de interligação. A solubilidade de água em resinas varia entre 0,3% e 1,5%.

A solubilidade S é uma propriedade do sistema resina-solvente. Ela é também conhecida como “absorção” de solvente pela resina. Assim, dizer que a “solubilidade de água em resinas vinil éster é 1,0%” é o mesmo que dizer que a “absorção de água por essas resinas é 1,0%”.

O coeficiente de difusão “D” depende de muitas coisas. Ele varia com o teor e com a geometria das cargas (fibras, escamas, etc) no laminado. E depende também do grau de cura e do empacotamento molecular das resinas. E além disso, depende do solvente. Sendo assim, cada solvente tem seu coeficiente de difusão D, que varia de laminado para laminado. O coeficiente de difusão D e a solubilidade S são propriedades do sistema resina-solvente-laminado que devem ser conhecidas em cada caso particular.

Se a absorção de solvente for alta, a resina incha e os espaços intermoleculares aumentam, aumentando o coeficiente de difusão D. Nesses casos, o coeficiente de difusão D não é constante e depende da quantidade de solvente que é absorvida. Como essa quantidade varia com a profundidade penetrada, o estudo desse problema é extremamente complexo. Além disso, a solubilidade S e o coeficiente de difusão D, variam com a temperatura. A permeabilidade dos compósitos, $P = DS$, é uma propriedade complexa, difícil de medir e raramente é citada na literatura.

A permeabilidade P é importante para quantificar o fluxo e o perfil de concentração de solventes na parede de laminados. O perfil de concentração de água é fundamental para calcular a pressão osmótica. Para água, que tem baixa solubilidade nas resinas, o coeficiente D pode ser considerado constante e o perfil de concentração pode ser facilmente calculado. Esse não é o caso de solventes em geral.

O leitor deve entender que o conceito de permeabilidade é aplicável apenas às espécies químicas não reativas, como solventes e água. Para produtos químicos reativos, esse conceito deixa de ter validade, sendo substituído pela profundidade penetrada. A profundidade penetração por produtos reativos é decisiva no estudo da vida química dos compósitos. Os solventes não atacam laminados e os equipamentos em contato com eles têm vida química infinita.

Por que, então, estudar a penetração de solventes? Se eles não atacam laminados e não afetam a vida química dos equipamentos, por que se preocupar com eles?

Vamos responder essa pergunta. O problema com a presença de solventes nos laminados está relacionado com sua absorção pela resina, e não necessariamente com sua permeabilidade. Se a absorção for pequena, como é o caso da água, eles plastificam a resina e melhoram algumas propriedades do laminado, como os importantíssimos umbrais de falha. Mas, se a absorção for grande, eles incham o laminado e reduzem sua máxima temperatura de uso e também sua capacidade estrutural. Por isso é importante estudar a absorção de solventes.

Portanto, o estudo do efeito dos solventes está centrado na solubilidade deles na resina. O conhecimento da permeabilidade e do fluxo de solventes pela parede de equipamentos são importantes apenas para estudar contaminação do meio ambiente. Este estudo não será abordado neste livro. Este livro trata apenas da capacidade dos compósitos em tolerar contato com solventes, sem se preocupar com fluxos e contaminações do meio ambiente. Portanto, este capítulo trata da solubilidade de solventes, sem preocupação com os fluxos ou com os tempos para a saturação acontecer.

Exemplo 1. *Explique a diferença entre a solubilidade S do solvente e a absorção máxima Δm da resina.*

Não há diferença. A solubilidade S é a quantidade máxima de solvente que é absorvida pela resina. Portanto, $S = \Delta m_{\max}$, e esses dois conceitos são iguais. A solubilidade é citada do ponto de vista do solvente. A absorção é citada do ponto de vista da resina. Mas os dois conceitos são idênticos.

Exemplo 2. *Explique porque o conceito de permeabilidade vale para água e para solventes, mas não é aplicável a produtos químicos reativos.*

Ao penetrar no laminado, os produtos reativos são capturados e imobilizados pela resina. Assim, as moléculas que avançam no laminado devem percorrer o caminho trilhado por suas antecessoras antes de serem elas próprias imobilizadas. A concentração de espécies reativas livres no material penetrado é pequena e a velocidade de avanço é extremamente lenta. Sendo assim, é mais fácil estudar o efeito de espécies reativas medindo a profundidade penetrada e ignorando a permeabilidade. A água e os solventes não reagem com resina e para eles vale o conceito de permeabilidade.

3 - O efeito da solubilidade. A relação entre a solubilidade S , ou a absorção Δm , e a capacidade estrutural dos compósitos em contato prolongado com solventes pode ser resumida nas afirmações que seguem:

- O módulo de elasticidade dos compósitos pode ser considerado constante se a temperatura de trabalho OT ficar abaixo do HDT da resina saturada. Portanto, a temperatura de trabalho OT deve ser menor que o HDT da resina saturada.
- Como o HDT saturado depende da absorção Δm , a máxima temperatura de trabalho também depende de Δm .
- As equações abaixo descrevem a relação entre a temperatura de trabalho OT e a absorção Δm .

$$\Delta m = \frac{HDT_{seco} - (OT + 10)}{\lambda} \quad (\text{Válida para aplicações estruturais})$$

$$\Delta m = \frac{HDT_{seco} - OT}{\lambda} \quad (\text{Válida para aplicações não estruturais})$$

Onde

HDT_{seco} é a temperatura de distorção térmica da resina seca, sem solvente. Esse é o HDT informado pelo fabricante da resina.

λ é o parâmetro que relaciona a absorção Δm com o HDT. Para água, $\lambda = 10$. Para outros solventes λ nunca foi medido, mas neste livro supomos $\lambda = 10$ para qualquer solvente. Essa suposição, é claro, tem apenas valor didático e precisa ser confirmada para outros solventes.

OT é a temperatura de trabalho

$\Delta m = S$ é a solubilidade do solvente na resina.

A tabela 1 mostra as solubilidades máximas $S = \Delta m$ aceitáveis para algumas resinas de uso comercial, admitindo que a temperatura de trabalho seja $OT = 30^\circ\text{C}$.

<i>Resina</i>	<i>HDT seco</i>	<i>S = Δm</i> <i>Aplicações estruturais</i>	<i>S = Δm</i> <i>Aplicações não estruturais</i>
<i>DK 470</i>	<i>145 °C</i>	<i>10,5%</i>	<i>11,5%</i>
<i>DK 411</i>	<i>105 °C</i>	<i>6,5%</i>	<i>7,5%</i>
<i>DK 441</i>	<i>115 °C</i>	<i>7,5%</i>	<i>8,5%</i>
<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>140 °C</i>	<i>10,0%</i>	<i>11,0%</i>

Tabela 1

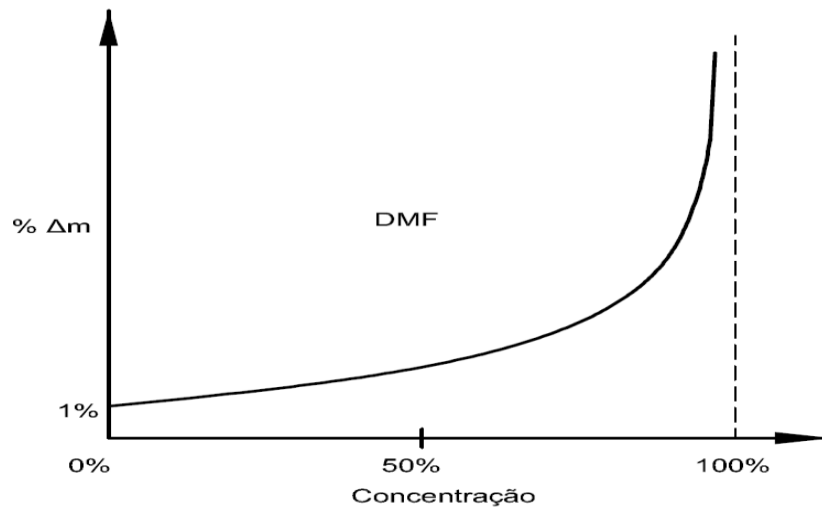
Mostra a solubilidade máxima aceitável para diversas resinas na temperatura ambiente. Esta tabela tem apenas valor didático, porque foi calculada supondo que $\lambda = 10$, o que não é válido para todos solventes.

O apêndice 2 mostra a solubilidade de alguns solventes em resinas comerciais. As tabelas do apêndice 2 valem para resina pura (sem fibras) imersas em solventes 100% puros e na temperatura ambiente. Em aplicações industriais, os compósitos muitas vezes têm contato com soluções aquosas de solventes. A absorção de solventes a partir de soluções aquosas é muito distinta da que ocorre no caso de solventes 100% puros. São dois os fatores que afetam a absorção de solventes a partir de soluções aquosas.

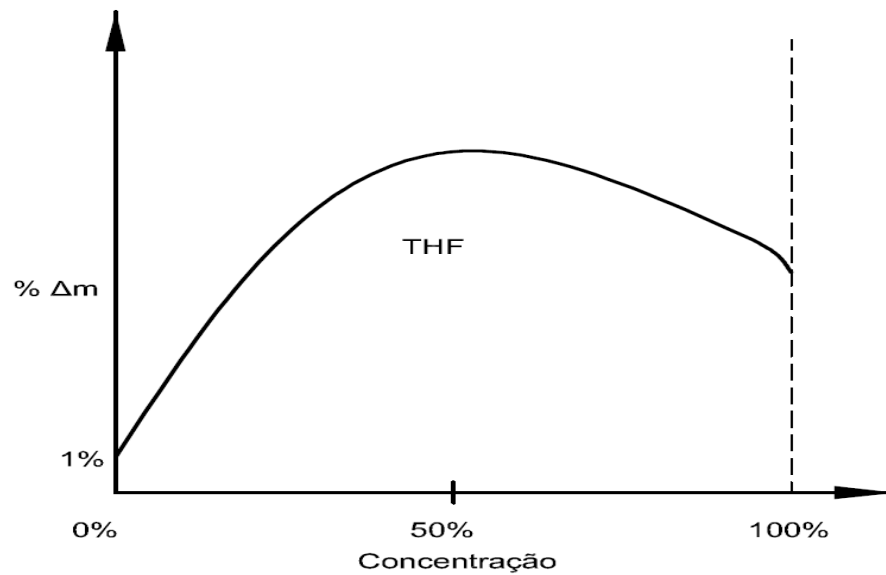
- Obviamente, a absorção depende da concentração molar do solvente
- Menos óbvio, mas igualmente importante, é a afinidade do solvente pela água.

A figura 1 mostra a variação da solubilidade de alguns solventes em função de suas concentrações em soluções aquosas. No desenho superior vemos que a dimetil formamida é pouco absorvida pela resina quando em soluções de baixas concentrações. Isso acontece porque as moléculas de DMF têm grande afinidade pela água e só penetram no laminado quando a quantidade de água for pequena, o que acontece em soluções concentradas. O tetrahidro furan tem pouca afinidade pela água, como mostra a alta absorção em baixas concentrações. Observe como a solubilidade do THF cresce com a concentração, passa por um máximo, e depois decresce para o valor correspondente ao solvente 100% puro.

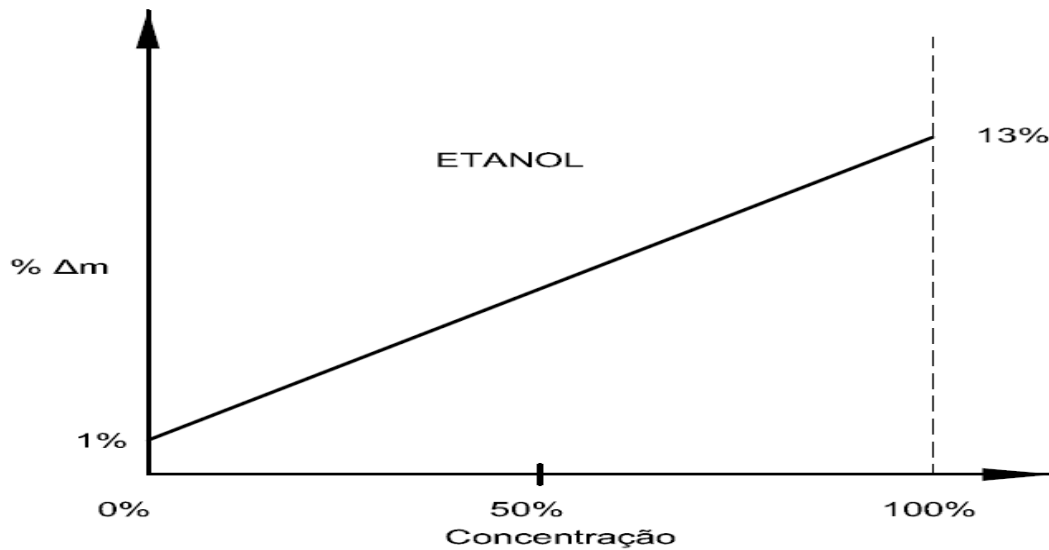
O desenho inferior mostra a curva de absorção de metanol. O metanol tem igual afinidade com resinas e água, e nos oferece um exemplo de indiferença, onde o perfil de absorção varia linearmente com a concentração.



A dimetil formamida DMF tem grande afinidade pela água e penetra fortemente nos compósitos quando a solução é altamente concentrada. As soluções aquosas de DMF com baixa concentração são pouco agressivas aos compósitos.



O tetrahidro furan THF tem maior afinidade pela resina que pela água. A absorção de THF cresce rapidamente com a concentração. As soluções aquosas de THF são muito agressivas aos compósitos.



O etanol tem igual afinidade por água e por resina. Seu perfil de absorção é linear e proporcional à concentração da solução.

Figura 6.1 Absorção de solventes em função de suas concentrações em soluções aquosas.

A absorção de solvente no laminado depende da concentração dele na solução aquosa. Na figura 1 vemos que a curva de absorção depende da afinidade do solvente com as

moléculas da água. Para simplificar, este livro supõe soluções de baixas concentrações, nas quais a solubilidade é proporcional à concentração molar. Sendo assim, a quantidade de solvente absorvida pela resina é calculada pela expressão

$$\Delta m = S_A \times \frac{n_A}{n_T} + S_B \times \frac{n_B}{n_T} + S_C \times \frac{n_C}{n_T} + \text{etc} \quad (2)$$

Onde S_A , S_B , S_C , etc, são as solubilidades dos solventes A, B, C, e n_A , n_B , n_C ... são as concentrações molares de cada solvente. A concentração molar total da solução é n_T . A solubilidade dos solventes varia de resina para resina e deve ser conhecida. As concentrações molares são facilmente calculadas a partir da composição da solução. A equação (2) é a mesma fórmula de Henry que será citada no capítulo seguinte, ao estudar o fenômeno de osmose. A diferença é que no caso da osmose (capítulo seguinte) a água é o único solvente.

A equação (2) deve dar bons resultados se a quantidade Δm de solventes absorvida pela resina for pequena, digamos menor que os valores estabelecidos como limite na tabela 1. A equação (2) dá a concentração de solvente Δm absorvida na superfície que tem contato com a solução. Para conhecer essa concentração ao longo da espessura do equipamento, é preciso conhecer o fluxo do solvente. Como dissemos, este livro não tem interesse nisso e o que vamos dizer em seguida é apenas uma ligeira descrição do fenômeno para facilitar o entendimento do texto.

A figura 2 mostra o perfil de concentração de solventes ao longo da parede de equipamentos típicos. A concentração cai do valor máximo, na superfície em contato com a solução, ao valor zero na superfície exposta à atmosfera.

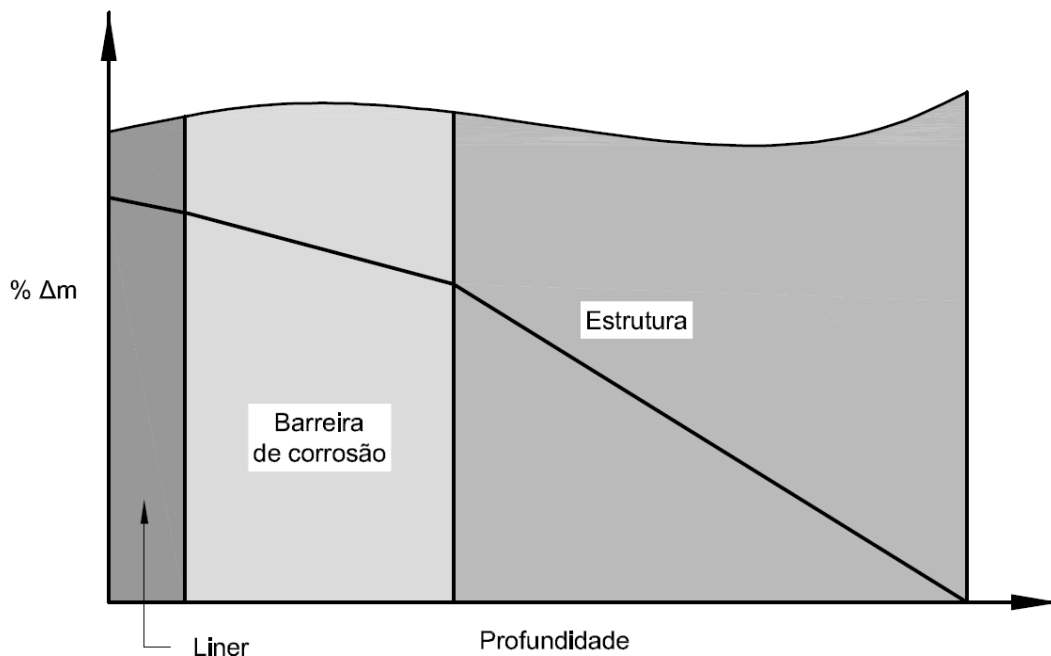


Figura 2

Mostra o perfil de concentração de solventes na parede de equipamentos. A concentração é máxima na superfície interna, em contato direto com o solvente, e nula na superfície externa, exposta à atmosfera.

A figura 3 mostra a concentração de solventes em revestimentos sobre substratos metálicos impermeáveis. Nesse caso o fluxo de solvente é nulo e o perfil de concentração é uma linha horizontal, indicando absorção máxima em todas lâminas do revestimento. Os revestimentos de compósitos em substratos de aço recebem a carga máxima de solvente, definida pela solubilidade S , em toda espessura.

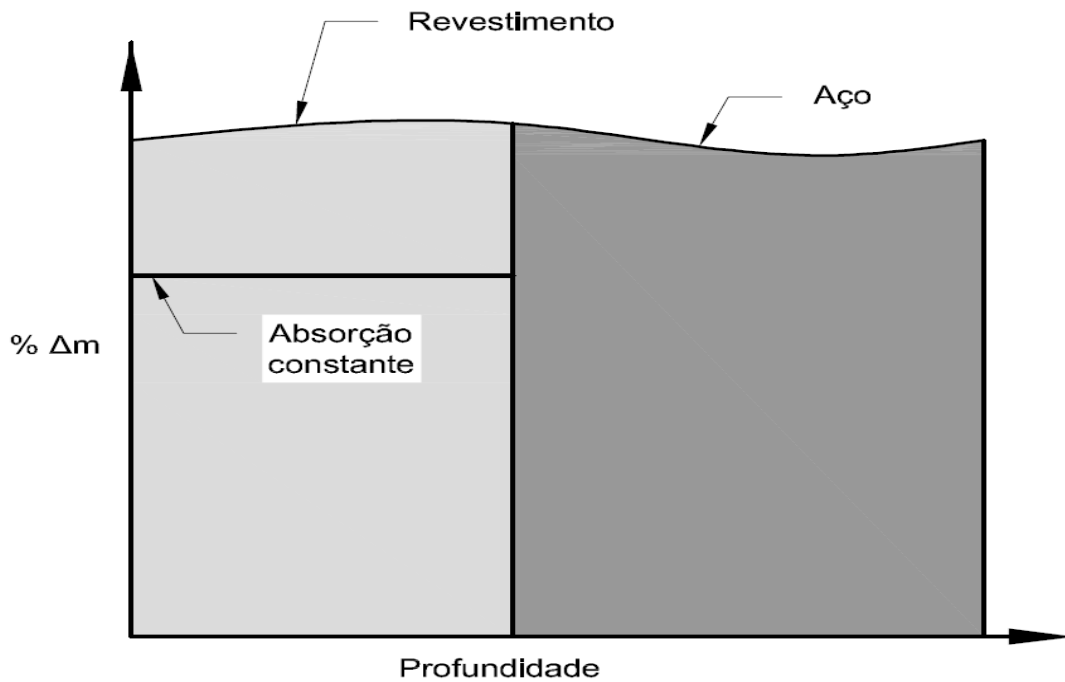


Figura 3

Perfil de concentração de solventes em revestimentos sobre substratos metálicos. Os metais são impermeáveis, o fluxo de solvente é zero, e o perfil de concentração é uniforme

A figura 4 mostra o perfil de solventes em laminados feitos com folha impermeável de alumínio. Observe que a concentração de solventes depois da folha impermeável é nula. A informação contida na figura 4 tem excepcional importância comercial. Ela nos diz que o filme de alumínio reduz a “zero” a presença de solventes no laminado estrutural. Isso permite o uso de compósitos em aplicações estruturais e em altas temperaturas, sem qualquer preocupação com o solvente. O filme de alumínio impermeável tem enorme importância nas aplicações industriais dos compósitos e será discutida em detalhes mais adiante.

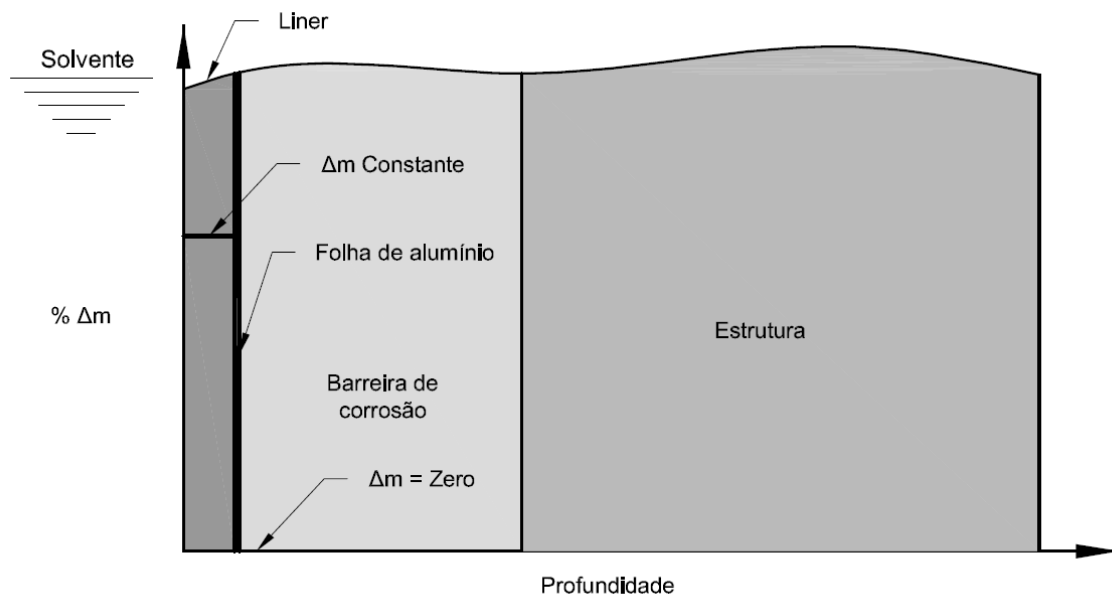


Figura 4

Perfil de concentração de solventes em equipamentos com folha de alumínio entre o liner e a barreira de corrosão. A concentração de solvente no liner, antes da folha de alumínio, é a máxima admissível pela resina. Depois da folha de alumínio a concentração é nula. O liner impermeável permite o uso estrutural de compósitos em contato com solventes. Os equipamentos feitos com liner impermeável dispensam barreira de corrosão.

Exemplo 3. Suponha uma empresa que faça o tratamento do efluente líquido de um grande pólo petroquímico. A composição do efluente é dada na tabela 2. A informação preliminar diz que todos solventes são solúveis em água e não formam nela fases separadas.

As perguntas são:

É possível processar esse efluente em tanques de compósito? É possível transportar esse efluente em tubulação de compósito?

Solvente	Concentração ppm	Concentração % peso	Solubilidade na resina (%)	Densidade (g/cm ³)	Peso molecular
A	10000	1,00	10,00	0,80	85
B	20000	2,00	30,00	0,95	130
C	30000	3,00	40,00	1,15	260
D	50000	5,00	25,00	1,20	190
E	40000	4,00	12,00	0,90	170
Água	850000	85,00	1,00	1,00	18
Total	1000000	100,00	-----	-----	-----

Tabela 2

Mostra as concentrações e as solubilidades de solventes presentes no efluente de uma central de tratamento.

Para determinar as concentrações molares dos solventes, é preciso conhecer a densidade do efluente.

$$d = \frac{1}{\frac{0,01}{0,80} + \frac{0,02}{0,95} + \frac{0,03}{1,15} + \frac{0,05}{1,20} + \frac{0,04}{0,90} + \frac{0,85}{1,00}} = 1,004 \text{ g/cm}^3$$

Existem, portanto, 1004 gramas em cada litro de efluente. A concentração molar de cada solvente é dada por

$$n = 10,04 \times \frac{(\% \text{ peso})}{PM} \text{ moles/litro}$$

Onde PM e %peso são respectivamente o peso molecular e a concentração do solvente.

Para o solvente A

$$n_A = 10,04 \times \frac{1}{85} = 0,118 \text{ moles/litro}$$

Para o solvente B

$$n_B = 10,04 \times \frac{2}{130} = 0,154 \text{ moles/litro}$$

Para o solvente C

$$n_C = 10,04 \times \frac{3}{260} = 0,116 \text{ moles/litro}$$

Para o solvente D

$$n_D = 10,04 \times \frac{5}{190} = 0,264 \text{ moles/litro}$$

Para o solvente E

$$n_E = 10,04 \times \frac{4}{170} = 0,236 \text{ moles/litro}$$

Para a água

$$n_{\text{água}} = 10,04 \times \frac{85}{18} = 47,411 \text{ moles/litro}$$

A concentração molar da solução é obtida somando as concentrações molares de cada componente

$$n_T = n_A + n_B + n_C + n_D + n_E + n_{\text{água}}$$

$$n_T = 0,118 + 0,154 + 0,116 + 0,264 + 0,236 + 47,411 = 48,300$$

A quantidade total de solvente que é absorvida pela resina é dada pela equação (2)

$$\Delta m = S_A \times \frac{n_A}{n_T} + S_B \times \frac{n_B}{n_T} + S_C \times \frac{n_C}{n_T} + \text{etc} \quad (2)$$

$$\Delta m = 10 \times \frac{0,118}{48,300} + 30 \times \frac{0,154}{48,300} + 40 \times \frac{0,116}{48,300} + 25 \times \frac{0,264}{48,300} + 12 \times \frac{0,236}{48,300} + 1,0 \times \frac{47,411}{48,300}$$

$$\Delta m = 1,357\%$$

Essa é uma absorção muito baixa. Os equipamentos de compósitos – sejam tubos ou tanques – trabalham nessa aplicação como se estivessem em contato com água. A resina nem toma conhecimento da presença dos solventes.

Exemplo 4. Continuando com o exemplo anterior, estudos mais detalhados informam que os solventes D e B são de fato insolúveis em água e formam fases separadas. Como proceder nesse caso?

Vamos considerar primeiro o caso do efluente contido em tanque. O solvente B tem densidade 0,95 e flutua formando um filme de concentração 100% na superfície do efluente. O solvente D tem densidade 1,20 e decanta, formando um filme de concentração 100% no fundo do tanque.

Nesse cenário, o fundo e uma faixa no topo do tanque ficam expostos a solventes puros e nesses locais o laminado tem absorção de massa Δm excessiva. Para o solvente B, $\Delta m = 30\%$. Para o solvente D, $\Delta m = 25\%$. Os tanques, portanto, não podem ser usados se os solventes separarem e assumirem fases distintas na solução aquosa. Portanto, para ser armazenado em tanques, o efluente deve ser agitado para não separar em fases distintas.

A situação pode ser diferente para os tubos, porque o fluxo turbulento quebra as fases dos solventes em pequenas gotas que mudam de posição a cada momento, de modo a manter contato esporádico e curto com um ponto qualquer do liner. Nessa situação não ocorre absorção e o tubo pode ser usado para transportar solventes, mesmo havendo separação de fases.

Exemplo 5. Seja uma solução aquosa com 1000 ppm de um solvente de peso molecular $PM = 36$ e densidade $d = 1,0 \text{ g/cm}^3$. Esse solvente no estado puro (concentração 100%) é muito agressivo e em curto prazo destrói laminados de compósitos. O sistema tem apenas dois componentes, a água e o solvente. É possível usar compósitos nesse caso?

A densidade do solvente é igual à da água ($1,0 \text{ g/cm}^3$). A concentração do solvente (1000 ppm) corresponde a 10 gramas por litro de solução. O peso molecular do solvente é $PM = 36$. O da água é $PM = 18$. A quantidade de material (água + solvente) absorvida pela resina é dada pela equação (2)

$$\Delta m = S_A \times \frac{n_A}{n_T} + S_B \times \frac{n_B}{n_T} + S_C \times \frac{n_C}{n_T} + \text{etc} \quad (2)$$

Como o solvente destrói o laminado, a solubilidade dele na resina é $S_A = \infty$. A solubilidade da água na resina é $S_B = 1,5\%$.

$$\Delta m = \infty \times \frac{\frac{10}{36}}{\frac{10}{36} + \frac{990}{18}} + 1,5 \times \frac{\frac{990}{18}}{\frac{10}{36} + \frac{990}{18}}$$

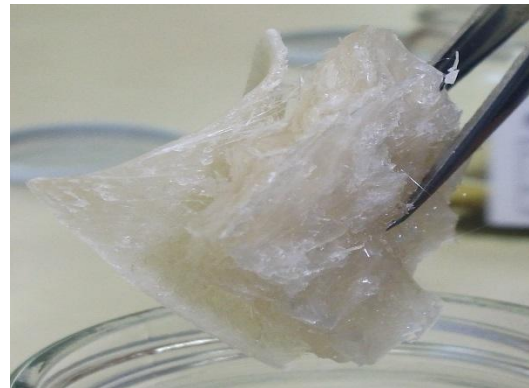
$$\Delta m = \infty \times 0,005 + 1,5 \times 0,995$$

$$\Delta m = \infty$$

A equação (2) indica que a absorção de solvente é infinita e o compósito não pode ser usado. O que a equação não informa é o tempo para essa absorção ocorrer. Pode ser que esse tempo seja muito longo, permitindo que os compósitos possam ser usados. Mas, isso a equação (2) não informa.



1 hora



5 horas

Efeito de solventes com absorção é infinita. As fotos mostram um laminado feito com M450 e resina vinil éster novolac, imerso em cloreto de metileno. O cloreto de metileno é um solvente extremamente poderoso. O laminado é destruído em menos de 1 hora.

4 - O caso da água. As partículas sólidas presentes nos compósitos são impermeáveis e desviam as trajetórias de penetração da água e dos solventes. Ao penetrar nos laminados as moléculas de água e de solventes são forçadas a contornar as partículas sólidas e percorrer um caminho mais longo. Devemos esperar, portanto, que a presença de partículas sólidas retarde a penetração de água e de solventes. Isso de fato ocorre e é confirmado na prática.

A penetração de produtos químicos agressivos ocorre preferencialmente pela interfase entre a resina e as partículas sólidas. Portanto, ao contrário do que acontece com água e com solventes, a velocidade de penetração de produtos químicos aumenta com o teor de partículas sólidas. Essa é a explicação para o conhecido efeito “Cavalo de Tróia”, discutido em outro capítulo. Fazendo aqui uma rápida menção, este efeito explica como os laminados contendo partículas sólidas (cargas minerais, fibras, etc) facilitam a penetração de produtos químicos e por isso sofrem deterioração mais rápida que os que não têm essas partículas.

Existe uma crença generalizada que a água ataca as resinas sem afetar as fibras de vidro. Os especialistas em compósitos citam com frequência a “hidrólise da resina” e afirmam que as fibras de vidro são inertes. De fato, as coisas acontecem exatamente ao contrário. A água ataca as fibras sem afetar as resinas. Aliás, é a hidrólise das fibras de vidro que causa a falha estrutural de laminados sob cargas estáticas em longo prazo.

<i>Água absorvida</i>	<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>DK 411</i>	<i>DK 470</i>
<i>Pela resina a 25°C</i>	<i>0,40%</i>	<i>0,80%</i>	<i>1,20%</i>
<i>Pelo laminado a 25°C</i>	<i>0,28%</i>	<i>0,56%</i>	<i>0,84%</i>

Tabela 3

Absorção máxima de água para algumas resinas e para seus laminados de fibras picadas na temperatura ambiente.

A tabela 3 mostra a solubilidade de água em três resinas usadas em aplicações industriais. A água absorvida pela resina tem quatro efeitos nos compósitos.

- *O primeiro é a hidrólise das fibras de vidro, que determina a vida estrutural de compósitos sob carga estática. O estudo aprofundado da vida estrutural de compósitos pode ser encontrado no livro “Durability of Industrial Composites”.*
- *O segundo efeito são as bolhas osmóticas, que será analisado no capítulo seguinte.*
- *O terceiro efeito é a redução da temperatura de termodistorção – HDT – da resina, que é mencionado no capítulo que trata das propriedades térmicas dos laminados.*
- *O quarto efeito é a plastificação da resina, que aumenta umbral de falha dos laminados.*

A solubilidade de água varia com o tipo e com o grau de cura da resina, mas não excede 2,0%. Em solubilidades baixas assim, o coeficiente de difusão pode ser considerado constante e as leis de Fick valem para água. Isso nos permite calcular os fluxos, os tempos para saturação e o perfil de concentração de água em qualquer profundidade da parede do equipamento. Os cálculos do fluxo e do tempo de saturação não são importantes, mas o conhecimento do perfil de concentração da água permite o cálculo da pressão osmótica em qualquer ponto na parede do equipamento. Isso será estudado no capítulo seguinte.

Os laminados absorvem água de maneira gradual, até ocorrer a saturação. A figura 5 mostra a absorção de água em corpos de prova imersos com dois lados expostos.

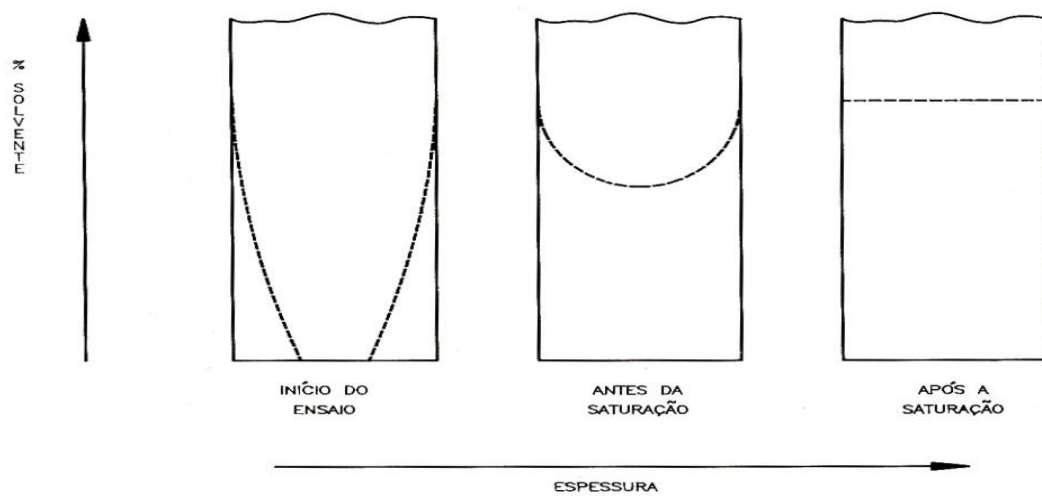


Figura 5
Diagrama de absorção de água em laminados imersos. A água penetra dos dois lados até a saturação

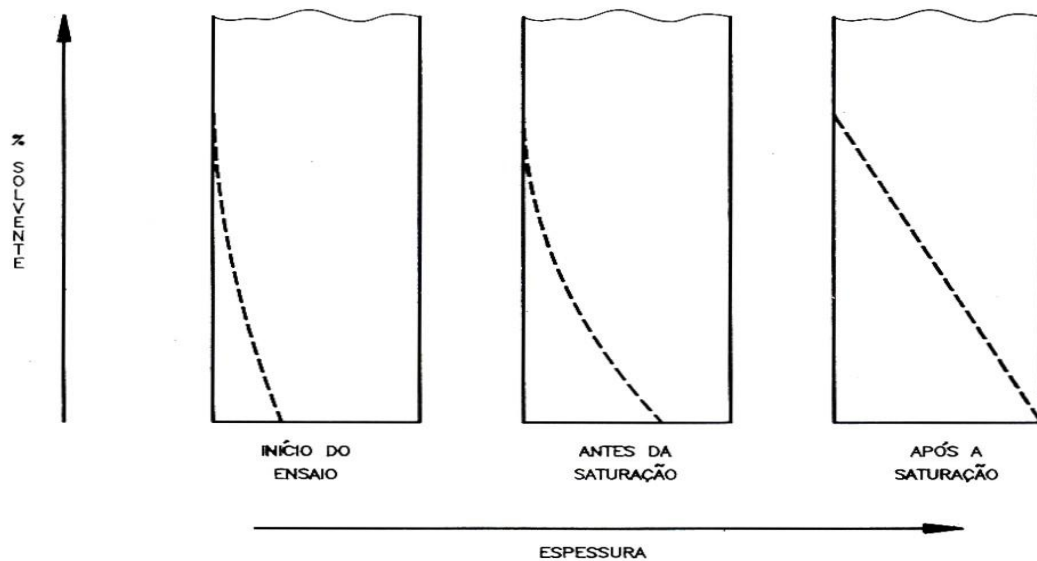


Figura 6
Absorção de água em laminados expostos de um lado apenas. O lado exposto satura, mas o lado oposto tem absorção igual a zero.

A figura 6 mostra as curvas de absorção de água em laminados expostos de um lado apenas. No caso de imersão (fig. 5) o laminado recebe água dos dois lados e fica totalmente saturado. Porém, se o contato for feito de um lado apenas, a superfície exposta atinge a saturação, mas a outra tem concentração igual a zero. As moléculas da água atravessam o laminado segundo o perfil de concentração mostrado na figura 6 e são dissipadas para a atmosfera no lado oposto.

Acontece que as lâminas têm diferentes coeficientes de difusão para água. O liner (93% de resina por volume) é mais permeável que a barreira de corrosão (83% de resina), que por sua vez é mais permeável que o laminado estrutural, que tem 50% de resina. A figura 7 mostra o perfil de concentração de água ao longo da espessura do equipamento. A curva A mostra o perfil de absorção em equipamentos feitos com véu de superfície. A curva B mostra a mesma coisa, porém com escamas de vidro no liner. A influência das escamas no perfil de concentração é realmente notável.

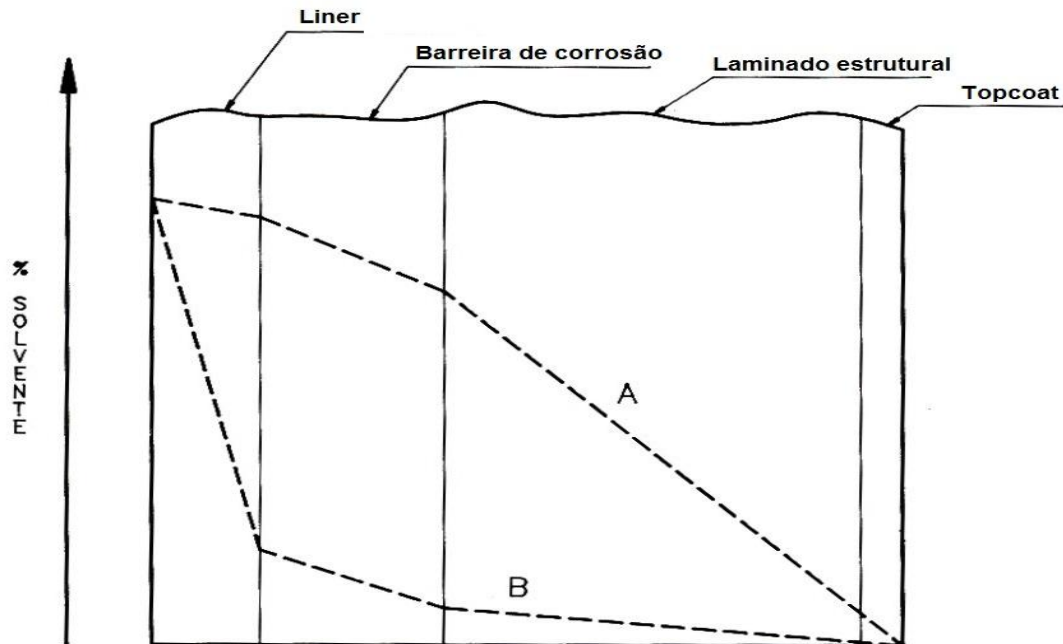


Figura 7

Diagrama de concentração de água na parede de equipamentos. O liner da curva A não tem escamas de vidro. O da curva B tem escamas.

5 – Etanol. Esta seção descreve a resposta dos compósitos em contato com etanol. Como dissemos, a solubilidade na temperatura ambiente é o único parâmetro necessário para caracterizar as resinas usadas com etanol ou qualquer outro solvente. Portanto, a caracterização de resinas para etanol é feita medindo a quantidade máxima desse solvente que é absorvida por elas na temperatura ambiente. Os ensaios para medir retenção de propriedades mecânicas de laminados imersos em etanol são desnecessários e supérfluos. O único parâmetro de interesse no estudo da absorção de solventes é a solubilidade dele na resina, medida na temperatura do ambiente. Essa é uma enorme simplificação, que reduz consideravelmente o custo e o tempo para qualificação de resinas

A literatura registra que as melhores resinas para etanol, isto é, as que absorvem menores quantidades desse solvente, são as viniléster novolac.

Exemplo 6 – Calcular o alongamento induzido por etanol (densidade 0,78) em uma lâmina de resina. A solubilidade do etanol na resina é 11,0%.

O alongamento linear de resinas ao absorver solventes é

$$\epsilon = 0,33 \times \frac{\gamma_{res}}{\gamma_{sol}} \times \Delta m$$

$$\epsilon = 0,33 \times \frac{1,20}{0,78} \times 11 = 5,58\%$$

A resina absorve 11,0% de etanol, incha e sofre alongamento linear igual a 5,58% em todas as direções. Alongamentos dessa magnitude podem ser perigosos e por isso essa resina não deve ser usada em aplicações estruturais com etanol. A máxima absorção de etanol para algumas resinas comerciais está listada na tabela 6.1.

6 - Tubos impermeáveis. Na maioria das aplicações envolvendo efluentes industriais, as concentrações de solventes são baixas e as tubulações de compósitos podem ser usadas, mesmo em aplicações estruturais. Em alguns casos, porém, os efluentes têm altas concentrações de solventes e a absorção Δm pode exceder a capacidade dos compósitos para aplicações estruturais. Existem aplicações em que o solvente é transportado 100% puro, ou muito concentrado. Este é o caso, por exemplo, do etanol transportado em dutos sob alta pressão. A solubilidade S do etanol em resinas poliéster ou viniléster pode variar entre S = 10% e S = 15%. Essa absorção é muito alta e por isso não é possível fazer tubulações de compósitos para conduzir etanol sob alta pressão. Essa situação ocorre também com outros solventes.

Esse problema pode ser resolvido impermeabilizando os tubos. A inserção de um filme impermeável de alumínio entre o liner e a barreira de corrosão impede a penetração do etanol (e de qualquer outro solvente) no laminado, possibilitando o uso de compósitos em aplicações estruturais. Para tubos feitos com liner impermeável, transportar etanol é o mesmo que transportar água. Essa é uma solução simples e inovadora, que abre para os compósitos as anteriormente proibidas aplicações estruturais em contato com solventes.

Os tubos impermeáveis são feitos pelos processos tradicionais, como laminação manual, hoop-chop ou enrolamento cruzado. O liner é feito de resina poliéster e serve de barreira mecânica para proteger a folha de alumínio, que é aplicada sobre ele. A barreira de corrosão deve ser mantida para evitar ruptura do filme de alumínio por trincas originadas no laminado estrutural. A estrutura e o topcoat são aplicados como nos processos convencionais.

A figura 8 mostra a aplicação da folha de alumínio e a laminação de tubos impermeáveis por enrolamento cruzado.

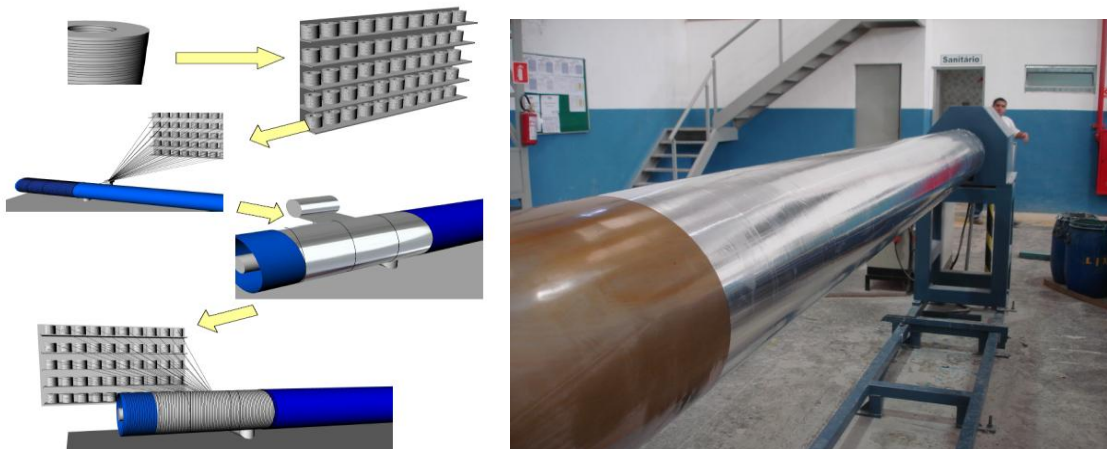


Figura 8

Construção de tubos impermeáveis, mostrando a aplicação da folha de alumínio. O filme de alumínio é aplicado entre o liner e a barreira de corrosão.

O filme de alumínio foi desenvolvido para resolver um problema sem solução, referente ao uso estrutural de tubos de compósitos em solventes. Especificamente ele foi desenvolvido para fazer tubulações usadas no transporte de etanol. Mais tarde, foi percebido que a impermeabilização obtida com o filme de alumínio trazia benefícios a outras aplicações, que nada tinham a ver com solventes. Essas novas aplicações podem ser comercialmente mais importantes que a original, e acenam com a possibilidade de resolver problemas de grande relevância para os compósitos usados nas indústrias de saneamento, de gás e de petróleo. O restante deste capítulo discute essas novas aplicações.

O filme de alumínio torna as tubulações de compósitos absolutamente impermeáveis a produtos penetrantes, como água, solventes e gases. Para os produtos químicos reativos, que não penetram nos laminados, o liner de alumínio de nada serve. O filme de alumínio deve ser usado apenas para vedar a passagem de produtos penetrantes, como água, solventes e gases.

A impermeabilização traz importantes melhorias no desempenho de tubulações usadas para transportar água, solventes e gases. Por exemplo:

- *A impermeabilização elimina a incerteza quanto a danos causados por impactos durante o manuseio de equipamentos. Os empreiteiros que instalam tubulações de compósitos sabem que eventualmente um tubo ou outro sofre impacto durante a instalação ou o transporte. Será que esse impacto danificou o tubo? Essa incerteza é eliminada com o liner de alumínio.*
- *A impermeabilização elimina a falha anômala, que pode ocorrer em tubos feitos com núcleo de areia e usados para transportar soluções ou emulsões aquosas sob pressão. Mais detalhes sobre esse tópico podem ser encontrados no livro “Durability of Industrial Composites”.*
- *Finalmente, a impermeabilização permite que os tubos de compósitos possam ser usados para transportar gases, em concorrência direta com tubos metálicos.*

A tabela 4 resume os benefícios do liner de alumínio em algumas aplicações.

<i>Saneamento, petróleo e gás</i>	<i>Solventes</i>	<i>Produtos reativos</i>
• <i>Elimina a incerteza sobre danos causados por impacto ou manuseio rude</i> • <i>Elimina a ruptura anômala em tubos com núcleo de areia</i>	• <i>Permite o uso dos compósitos em aplicações estruturais</i>	• <i>Os produtos reativos não penetram nos laminados e dispensam impermeabilização.</i> • <i>Os produtos reativos destroem o liner e expõem o filme de alumínio</i> • <i>O liner de alumínio não traz benefícios nessas aplicações</i>

Tabela 4

As tubulações de compósito impermeabilizadas com filme de alumínio podem ser usadas em várias aplicações antes reservadas aos metais.

Apêndice 1

Protocolo para medir a solubilidade S e o coeficiente de difusão D para etanol

Objetivo: Medir a absorção Δm e o coeficiente de difusão D de etanol em resinas poliéster.

Corpos de prova: Cupons (placas) de resina pura com dimensões aproximadas 2,00 mm x 200 mm x 200 mm, fundidas com resinas DION 490 (tereftálica) e Resapol 10228 (DCPD). Os cupons (placas) foram feitos com cuidado para evitar a presença de vazios.

Descrição do ensaio: O ensaio é feito imergindo os cupons em etanol anidro e medindo a absorção por diferença de peso. O ensaio termina quando duas leituras sucessivas indicarem o mesmo peso.

Protocolo: O ensaio será executado conforme o protocolo:

- 1 – Pesar os cupons pós-curados antes da imersão (m_0)
- 2 – Imergir os cupons em álcool anidro na temperatura ambiente.
- 3 – Fazer a primeira medição (ganho de massa) após 30 dias de imersão.
- 4 – Fazer medições sucessivas em intervalos de 30 dias até a saturação.
- 5 – Anotar a massa de saturação m .
- 5 – A absorção Δm é dada por

$$\Delta m = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$$

O coeficiente de difusão D pode ser estimado pela fórmula

$$D = \frac{\pi^2}{4} \times \frac{(\text{espessura})^2}{\text{tempo}}$$

Onde

D = Coeficiente de difusão do etanol na resina.

(espessura) = 2,0 mm é a espessura do cupon.

tempo = É o tempo até a saturação

Resultados. A tabela seguinte mostra os resultados obtidos.

Absorção de etanol a 25 °C. Placas fundidas com espessura 2,0 mm										
Δm (%)										
Resina	Pós-cura	30 dias	90 dias	120 dias	240 dias	330 dias	450 dias	600 dias	690 dias	710 dias

DCPD	2 h 90°C	6,38	13,78	14,12	14,50	14,50	14,50	14,50	14,50	14,50
DION 490	2 h 90°C	0,74	2,53	2,90	4,89	8,14	10,64	10,69	10,74	10,74
DION 490	2 h 120°C	0,34	1,58	1,79	3,00	4,32	7,58	9,85	10,30	10,62

1 - A Resina DION 490 absorve $\Delta m = 11\%$ de etanol, que é muito alta para aplicações estruturais. A norma UL 1316 qualifica a resina DION 490 para contato com etanol em aplicações não estruturais, como tanques de armazenagem de combustíveis (etanol) em postos de serviço. Para tubulações de alta pressão, como é o caso de dutos para transportar etanol, a resina DION 490 deve ser evitada.

2 – Os coeficientes de difusão para essas resinas com etanol são:

DION 490 pós-curada @ 120C:

$$D = \frac{\pi^2}{4} \times \frac{2^2}{710} = 0,014 \frac{mm^2}{dia}$$

DCPD pós-curada @ 90C:

$$D = \frac{\pi^2}{4} \times \frac{2^2}{120} = 0,082 \frac{mm^2}{dia}$$

Apêndice 2

Absorção de solventes por algumas resinas comerciais

Este apêndice mostra a solubilidade de alguns solventes em resinas comerciais. A solubilidade foi medida na temperatura ambiente em corpos de prova feitos com resina pura (resin castings) sem fibras de vidro ou qualquer outra carga.

	<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>DK 411</i>	<i>DK 470</i>
<i>Dicloro metano (cloro de metileno)</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>
<i>Tricloro metano</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>

<i>(clorofórmio)</i>			
<i>Tetracloro metano</i>	<i>11,0%</i>	<i>0,5%</i>	<i>0,0%</i>

Tabela 6

Solubilidade de solventes alifáticos saturados clorados. A substituição dos átomos de hidrogênio por átomos de cloro reduz a absorção.

	<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>DK 411</i>	<i>DK 470</i>
<i>Dicloro etano</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	<i>26%</i>
<i>Tricloro etano</i>	<i>13,0%</i>	<i>12,0%</i>	<i>1,0%</i>
<i>Tetracloro etano</i>	<i>?</i>	<i>?</i>	<i>?</i>

Tabela 7

Solubilidade de solventes alifáticos saturados clorados. Comparando com a tabela 6, notamos que o aumento da cadeia molecular reduz a absorção.

	<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>DK 411</i>	<i>DK 470</i>
<i>Dicloro etileno</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	<i>28,0%</i>
<i>Tricloro etileno</i>	<i>Destrói</i>	<i>42,0%</i>	<i>27,0%</i>
<i>Tetracloro etileno</i>	<i>31,0%</i>	<i>11,0%</i>	<i>1,5%</i>

Tabela 8

Solubilidade de solventes alifáticos insaturados clorados. Comparando com a tabela 7, notamos que a presença de insaturações aumenta a absorção.

	<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>DK 411</i>	<i>DK 470</i>
<i>Benzeno</i>	<i>Destrói</i>	<i>20,0%</i>	<i>10,0%</i>
<i>Cloro benzeno</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	<i>16,0%</i>
<i>Dicloro benzeno</i>	<i>Destrói</i>	<i>32,0%</i>	<i>1,0%</i>

Tabela 9

Solubilidade de solventes aromáticos clorados. A substituição de átomos de hidrogênio por átomos de cloro reduz a absorção.

	<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>DK 411</i>	<i>DK 470</i>
<i>Benzeno</i>	<i>Destrói</i>	20,0%	10,0%
<i>Estireno</i>	21,0%	19,0%	2,0%
<i>Vinil tolueno</i>	8,0%	2,0%	0,8%

Tabela 10

Solubilidade de solventes aromáticos insaturados. O aumento do peso molecular reduz a absorção.

	<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>DK 411</i>	<i>DK 470</i>
<i>Benzeno</i>	<i>Destrói</i>	20,0%	10,0%
<i>Metil benzeno (tolueno)</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	10,0%
<i>Dimetil benzeno (xileno)</i>	17,0%	20,0%	1,5%

Tabela 11

Solubilidade de solventes aromáticos. O aumento do peso molecular reduz a absorção.

	<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>DK 411</i>	<i>DK 470</i>
<i>Ácido acético glacial</i>	13,0%	19,0%	12,0%
<i>Acetona</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>
<i>Metile etil cetona (MEK)</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	13,0%

Tabela 12

Solubilidade de solventes polares. O aumento do peso molecular reduz a absorção.

	<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>DK 411</i>	<i>DK 470</i>
<i>Fenol</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>
<i>Dibromo fenol</i>	<i>Destrói</i>	<i>Destrói</i>	<i>10,0%</i>

Tabela 13

Solubilidade de solventes fenólicos. O aumento do peso molecular reduz a absorção.

	<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>DK 411</i>	<i>DK 470</i>	<i>Poliéster tereftálico</i>
<i>Água</i>	<i>0,4%</i>	<i>0,8%</i>	<i>1,2%</i>	<i>1,0%</i>
<i>Metanol</i>	<i>?</i>	<i>?</i>	<i>16,0%</i>	<i>?</i>
<i>Etanol</i>	<i>?</i>	<i>?</i>	<i>?</i>	<i>11,0%</i>

Tabela 14

Solubilidade de água e de álcoois.

CAPÍTULO 10

Osmose

1 - Introdução. O capítulo anterior deixou claro que a água difunde pela resina e rapidamente satura a lâmina em contato direto com soluções aquosas. Mostrou também que a concentração de água cai linearmente no laminado até o valor zero na lâmina exposta à atmosfera. Nesse processo, as cavidades presentes no laminado – formadas por trincas, delaminações e porosidades – eventualmente ficam cheias de água. A entrada de água cessa quando a pressão nas cavidades atinge a pressão dinâmica de equilíbrio. Essa pressão de equilíbrio é conhecida como “pressão osmótica”. As cavidades localizadas próximas da superfície em contato direto com água podem desenvolver altas pressões osmóticas e formar bolhas.

As bolhas osmóticas foram observadas pela primeira vez em gelcoats de veleiros que, como é sabido, têm contato prolongado com água. Foi notado que as bolhas não apareciam em veleiros pequenos, que eram retirados da água quando fora de uso. Nos grandes, que não eram retirados da água, a incidência de bolhas era tão intensa que recebeu o nome “boat pox”, que em Inglês significa “catapora de barcos”. Mais tarde essas bolhas foram percebidas também em outros laminados que, como os veleiros, tinham contato prolongado com água. Assim, as bolhas osmóticas foram notadas em piscinas, reservatórios e em barcos de grande porte. Hoje sabemos que o fenômeno de osmose ocorre em todos os laminados que têm contato prolongado com água.

Assim, as bolhas podem ocorrer não apenas em barcos e em piscinas, mas também em equipamentos industriais. Os equipamentos que ficam em contato prolongado com soluções aquosas – ou com solventes – podem desenvolver bolhas osmóticas da mesma maneira que barcos e piscinas. Em casos extremos, como soluções de ácido clorídrico, a pressão osmótica pode separar as lâminas de manta e delaminar a barreira de corrosão. Essas delaminações são raras e têm sido observadas apenas em ambientes ácidos que atravessam a barreira de corrosão e atacam as fibras de vidro. Veremos mais adiante que o ataque às fibras libera uma enorme quantidade de material solúvel, que gera as altas pressões osmóticas necessárias para causar delaminação.

As bolhas osmóticas contêm água sob pressão, e geralmente são observadas sob gelcoats ou liners. Foi notado que essas bolhas secam quando os laminados são retirados da água e colocados em ambiente seco. Os pesquisadores da época foram desafiados a encontrar uma explicação para esse fenômeno. A explicação foi rapidamente encontrada. O fenômeno resulta da pressão osmótica exercida pela água.

As células osmóticas são formadas quando moléculas de água – ou de solvente – difundem pela resina e encontram espaços vazios nos laminados. Os espaços vazios

resultam de defeitos de laminação, como bolhas de ar e fibras secas. A água – ou o solvente – enche essas cavidades e desenvolve nelas a pressão osmótica que levanta as bolhas. A pressão osmótica ocorre apenas dentro de cavidades. Os laminados isentos de cavidades não desenvolvem bolhas osmóticas.

Este capítulo explica o mecanismo de formação da pressão osmótica e mostra como ela varia com a profundidade dentro do laminado. Vamos mostrar que as cavidades localizadas próximas do liner ou do gelcoat desenvolvem pressões maiores que as que ficam próximas da superfície externa. Vamos explicar porque as bolhas osmóticas aparecem sob o gelcoat ou sob o liner e raramente são vistas na barreira de corrosão. O mesmo raciocínio explica porque os laminados estruturais nunca desenvolvem bolhas osmóticas. Finalmente, vamos explicar porque os laminados de pequena espessura não desenvolvem essas bolhas. Este capítulo explica os mecanismos que levam a tudo isso.



Corte transversal de bolha osmótica seca, mostrando que a resina sofre deformação plástica sob o liner e não retoma a geometria original depois que a água evapora.

2 – O que é osmose? A penetração de produtos químicos em laminados ocorre pelo lento processo de difusão molecular. As moléculas inertes, como as de água e de solventes, penetram facilmente em laminados. As moléculas reativas, como as de produtos químicos agressivos, são capturadas pela resina e têm pequeno poder de penetração. O mesmo acontece com moléculas inertes muito grandes, que não passam pelo espaço intermolecular.

Dito isso, podemos iniciar a descrição do mecanismo que controla o processo de osmose. Mais adiante falaremos sobre a formação das bolhas osmóticas.

Para acontecer, a osmose exige a presença de membranas semipermeáveis, isto é, de membranas que permitem a passagem de moléculas pequenas e impedem a passagem de moléculas grandes. Nos compósitos, essa membrana semipermeável é formada por resina, que bloqueia a passagem de moléculas grandes e permite a difusão de moléculas pequenas. A barreira semipermeável de resina é fundamental na formação das células osmóticas.

O fenômeno de osmose – do Grego “empurrar” – pode ser entendido observando a figura 1, que mostra duas soluções aquosas, A e B, separadas por uma membrana semipermeável. Vamos supor que essas soluções tenham a mesma concentração. A membrana semipermeável deixa passar moléculas de água (pequenas) da solução A para a solução B e também no sentido oposto. Porém, como as soluções têm a mesma concentração, os dois fluxos se equilibram e os níveis nos recipientes A e B não são alterados. Nesse caso, não existe variação de pressão e o fenômeno de osmose não acontece.

Vejamos agora a situação mostrada na figura 2, onde a solução B é mais concentrada que a solução A. Isso pode ser descrito pela inequação

$$n_s^B > n_s^A$$

Onde n_s^B e n_s^A representam as concentrações molares dos solutos respectivamente nas soluções B e A. Note que a solução mais concentrada (B) tem mais moléculas de soluto por unidade de volume que a solução (A).

O estudo da osmose é focado nas concentrações molares dos solutos presentes na solução aquosa. Essas concentrações molares (expressas em moles/litro) são dadas pela expressão

$$n_s = \frac{\left[\begin{array}{cc} \text{gramas} & \text{solute} \\ \text{por} & \text{litro} \end{array} \right]}{PM} \quad (1)$$

Onde PM é o peso molecular do soluto.

Voltando à figura 2, observe que as moléculas de água difundem pela membrana e passam com maior intensidade da solução A (menos concentrada) para a solução B (mais concentrada). Esse fluxo desequilibrado eleva o nível do recipiente B e baixa o nível do recipiente A. Esse desnível gera pressão hidrostática na solução B que empurra as moléculas de água de volta para a solução A. Isso reduz o fluxo. No ponto de equilíbrio o fluxo é zero e a pressão hidrostática exercida pela solução B é conhecida como pressão osmótica. Portanto, a pressão osmótica é aquela que “empurra” a água da solução B (concentrada) de volta para a solução A (diluída).

A pressão osmótica é uma pressão de equilíbrio, que anula o fluxo de água (ou de solvente) entre soluções de concentrações diferentes e separadas por membrana semipermeável. No início do processo, a pressão osmótica é nula e o fluxo de água é máximo. Com o avanço do processo, a pressão osmótica aumenta e o fluxo diminui. No equilíbrio o fluxo cessa e a pressão osmótica é

$$\Pi = (n_s^B - n_s^A)RT \quad (2)$$

Onde n_s^B e n_s^A são as concentrações molares do soluto nas soluções B e A respectivamente, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

A equação (2) indica que a pressão osmótica depende apenas da temperatura e das concentrações molares do soluto. A natureza do solvente, do soluto ou da membrana é irrelevante. Também são irrelevantes a permeabilidade e a espessura da membrana semipermeável. A equação (2) dá o valor da pressão osmótica de equilíbrio, estável, que é atingida quando o fluxo através da membrana é anulado. A pressão osmótica não é afetada pelo tempo que a água leva para atravessar a membrana.

A equação (2) parece indicar que a permeabilidade e a espessura da membrana não afetam a pressão osmótica. Isso é correto se a espessura da membrana for muito pequena e puder ser ignorada. Essa simplificação não vale para os compósitos, cujas membranas têm grandes espessuras. Para detalhes, veja o apêndice 1 deste capítulo.

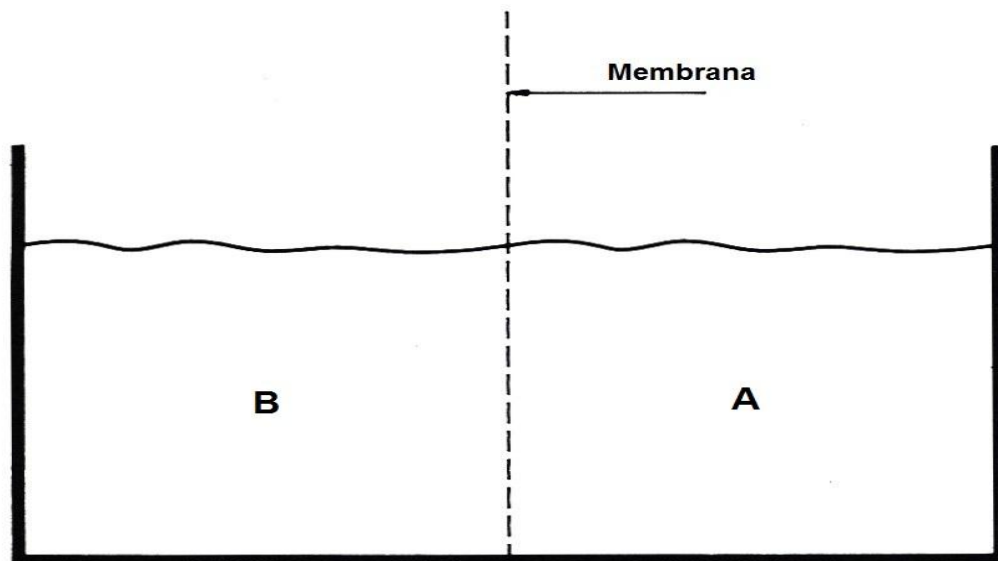


Figura 1
As soluções A e B têm a mesma concentração e a mesma temperatura. Nesse caso as concentrações molares são iguais ($n_a = n_b$) e a pressão osmótica é nula.

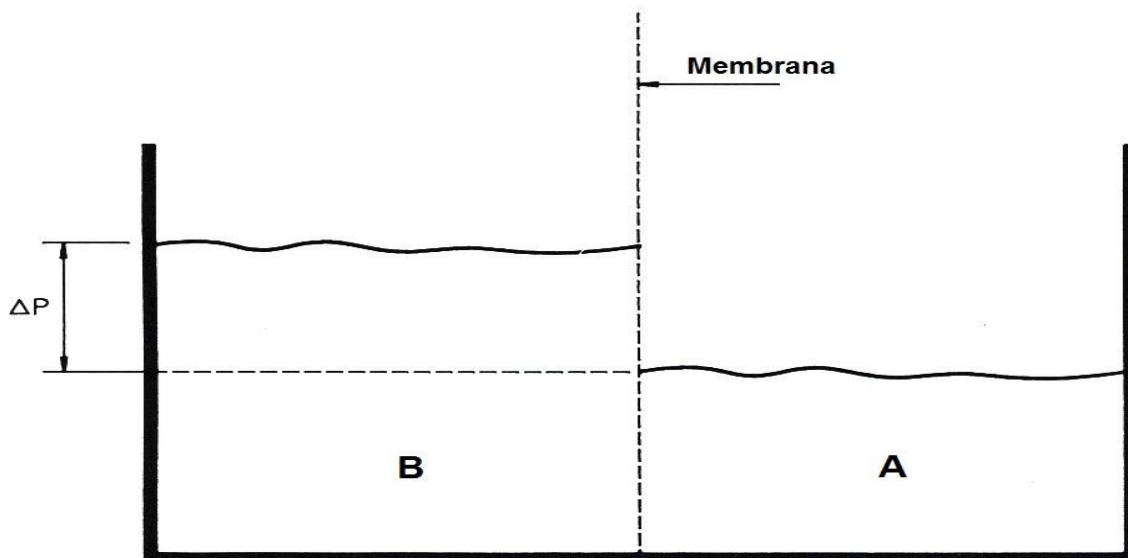


Figura 2

A solução B é mais concentrada que a solução A. Inicialmente as duas soluções estavam no mesmo nível. Como $\text{Conc. B} > \text{Conc. A}$, a água passa de A para B e eleva o nível do recipiente B. ΔP é a pressão hidrostática que “empurra” a água de volta para o recipiente A. No equilíbrio, a pressão hidrostática é igual à pressão osmótica $\Delta P = \Pi = (n_s^B - n_s^A) \times RT$

O que dissemos até aqui é suficiente para entender o mecanismo do fenômeno de osmose. Vamos agora transferir esses conhecimentos para a prática dos compósitos.

Exemplo 1. Descreva a condição necessária para estabilizar a pressão osmótica.

A maioria das pessoas acredita que a pressão osmótica estabiliza quando as concentrações dos solutos nas soluções A e B se tornam iguais. Afinal, pensam eles, se é a diferença de concentrações que impulsiona a difusão do solvente pela membrana, o equilíbrio deve acontecer quando as concentrações ficam iguais. Esse raciocínio está errado. A explicação correta é a seguinte:

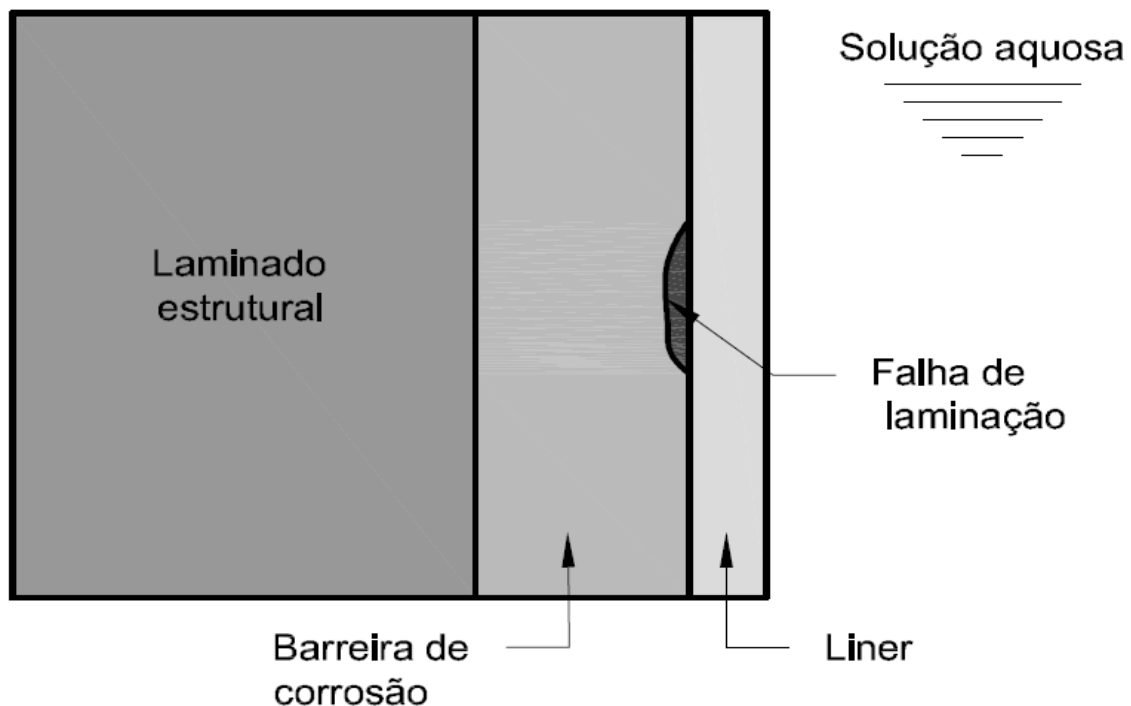
A maior concentração da solução B faz com que o fluxo de água seja maior do recipiente A para o recipiente B. Isso aumenta a pressão hidrostática em B, e essa pressão empurra (em Grego, osmose significa “empurrar”) a água de volta para A. O equilíbrio acontece quando a diferença entre as pressões anula o fluxo causado pela diferença de concentrações. Assim, para existir diferença de pressão, isto é, para existir a pressão osmótica, é necessário que haja diferença de concentração. Se as concentrações das soluções forem iguais, a pressão osmótica é nula. Isso é muito bem descrito e quantificado pela equação (2)

$$\Pi = (n_s^B - n_s^A)RT \quad (2)$$

Essa equação mostra que a pressão osmótica de equilíbrio existe enquanto existir diferença de concentrações. Se as concentrações forem iguais, a pressão osmótica é nula.

3 - Célula osmótica em laminados. As resinas permitem a rápida difusão de pequenas moléculas de água e retardam a passagem de grandes moléculas de solutos. Na prática, as lâminas de compósitos podem ser consideradas como membranas semipermeáveis, que deixam passar água e barram a passagem de solutos.

Os laminados formam células osmóticas na condição mostrada na figura 3. Para equipamentos usados em aplicações industriais, a solução A é aquela transportada ou contida neles. A solução B é formada pela água que difunde através da resina e acumula em cavidades (bolhas de ar ou outras falhas) dentro do laminado. A membrana semipermeável é formada pela resina.



- Solução A → É o ambiente químico transportado ou contido no equipamento. Para tanques industriais é a solução aquosa dentro deles. Para piscinas é a água contida nelas. Para barcos, pode ser o oceano Atlântico.*
- Membrana → É a parede do laminado que fica entre a cavidade da falha e o ambiente. Pode ser o liner em equipamentos industriais ou o gelcoat em piscinas e barcos.*
- Solução B → É a solução aquosa dentro das cavidades ou falhas de laminação. A água difunde pelo liner e acumula nas cavidades, onde ela solubiliza substâncias contidas nelas. A água acumula nas cavidades e forma nelas soluções de altas concentrações.*

Figura 3
Célula osmótica em laminados.

A água que difunde pelo liner (gelcoat) passa através do laminado e evapora na atmosfera. No caminho ela encontra e enche as cavidades. Se as cavidades tiverem

muitas substâncias solúveis, a água forma nelas soluções de altas concentrações, que estamos chamando de soluções B. A pressão osmótica é formada nessas cavidades. Se as cavidades ocorrerem próximas da superfície, a pressão osmótica é capaz de levantar o liner ou o gelcoat e formar bolhas. Se elas forem mais profundas a pressão osmótica não é suficiente para levantar bolhas. Nesses casos podem ocorrer delaminações, mas sem formação de bolhas.

O número de bolhas osmóticas por unidade de área, a densidade de bolhas, depende do número de cavidades. Os laminados bem feitos têm poucas cavidades e desenvolvem poucas bolhas osmóticas. O tipo de resina influi no tamanho, mas não na densidade de bolhas. A densidade de bolhas osmóticas depende apenas da quantidade de cavidades próximas da superfície. Aliás, já que tocamos no assunto, o tamanho das bolhas osmóticas depende do tamanho das cavidades e da quantidade de solutos nelas. As bolhas grandes formam em cavidades grandes.

A pressão osmótica cresce de zero no início do processo até o valor máximo, de equilíbrio, que permanece constante. O tempo para isso acontecer depende da temperatura, do coeficiente de difusão D do laminado e da profundidade Δ da bolha.

A influência da profundidade no tempo de aparecimento das bolhas é mostrada na tabela 1.

<i>Profundidade (mm)</i>	<i>Tempo para surgimento de bolhas (horas)</i>
0,25	350
2,0	1500

Tabela 1

Influência da profundidade no tempo para o surgimento de bolhas osmóticas a 70C.

A influência da temperatura no tempo de aparecimento das bolhas é mostrada na tabela 2

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo para surgimento de bolhas (horas)</i>
20	17000
40	720
60	480
70	350
80	120
100	48

Tabela 2

Influência da temperatura no tempo para surgimento de bolhas osmóticas em laminados feitos com gelcoat de 0,25 mm.

A pressão osmótica permanece constante se a concentração molar na cavidade (solução B) não variar com o tempo. Porém, isso não acontece, porque os laminados não são absolutamente impermeáveis e deixam escapar algumas moléculas. Isso reduz a concentração molar dos solutos na solução B e a pressão osmótica diminui com o tempo.

Exemplo 2. *Descreva como o fenômeno de osmose pode afetar as propriedades mecânicas dos laminados.*

A água sempre penetra em laminados que trabalham em contato com soluções aquosas. Em alguns casos, a água encontra condições favoráveis para a formação de bolhas osmóticas. Em outros casos, tais bolhas não acontecem. Mas, a água está sempre presente nos laminados. A pergunta que foi colocada é: Será que as bolhas osmóticas de alguma maneira afetam as propriedades mecânicas dos laminados e podem encurtar a vida estrutural de equipamentos ou de embarcações?

A resposta a essa pergunta pode ser encontrada no livro “Durability of Industrial Composites”, onde é explicado que a vida estrutural dos compósitos é determinada pelo ataque da água às fibras de vidro. Esse ataque é muito lento e pode levar décadas, ou séculos, para romper o laminado.

O ataque às fibras é causado pela água absorvida no laminado, e nada tem a ver com bolhas osmóticas. As bolhas osmóticas afetam a aparência do gelcoat de barcos e do liner de equipamentos, mas nada tem a ver com o ataque às fibras de vidro. As bolhas osmóticas podem afetar o custo de manutenção de embarcações e de equipamentos, que talvez sejam retirados de uso para manutenção. Mas, elas não afetam as propriedades mecânicas dos laminados e não colocam em risco nenhuma embarcação ou equipamento.

4 – Hidrólise de resinas. A célula osmótica acontece nos compósitos quando algumas condições são cumpridas. Uma dessas condições é que o laminado tenha cavidades contendo substâncias solúveis em água. A origem das cavidades é fácil de entender. Mas, de onde vêm as substâncias solúveis? Qual é a origem delas? Os primeiros pesquisadores suspeitaram que tais substâncias fossem geradas por hidrólise da resina.

A hidrólise de poliésteres libera moléculas de glicóis e de ácidos, como mostra a figura 4. Os glicóis liberados são solúveis em água e podem gerar pressão osmótica. Essa é uma hipótese elegante, mas falsa. Estudos recentes indicam que água neutra (pH = 7) não hidrolisa poliésteres em temperatura abaixo do HDT. Podemos afirmar, com certeza, que as substâncias hidrossolúveis que causam pressão osmótica nos compósitos não resultam de hidrólise da resina.

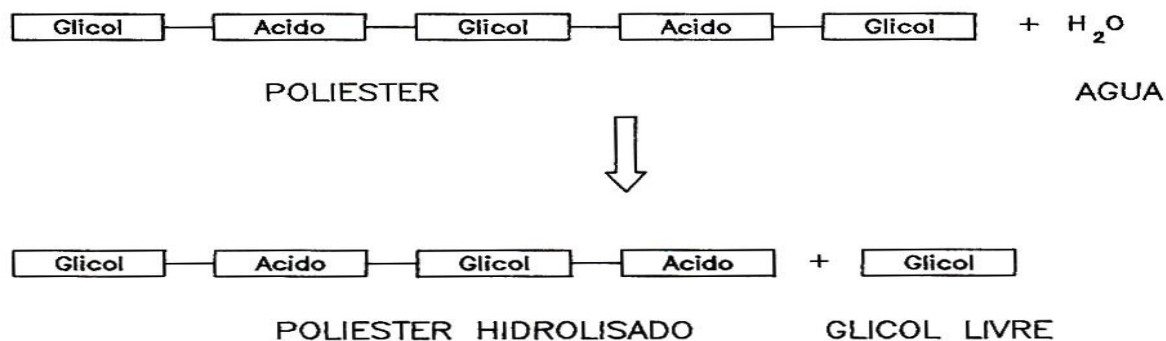


Figura 4

As resinas poliéster não hidrolisam em contato com água neutra. A reação mostrada acima não ocorre nas condições de uso dos compósitos. A água não ataca as resinas poliéster. As substâncias solúveis que causam bolhas osmóticas não são geradas por hidrólise da resina.

Os laminados contêm uma grande variedade de substâncias hidrossolúveis. Umas estão na própria resina, outras no catalisador e no acelerador e ainda outras nas fibras de vidro. Essas contaminações são suficientes para explicar a origem das bolhas. Portanto, as resinas poliéster e vinil éster geram bolhas osmóticas porque contêm impurezas solúveis em água e não por serem hidrolisadas.

5 – Condições para formação de células osmóticas. As condições seguintes devem ser cumpridas para que ocorra pressão osmótica em laminados.

- **Imersão prolongada e contínua.** Se a imersão for intermitente, a água que penetra no laminado retorna para a solução A sem gerar pressão osmótica. As banheiras de compósitos não desenvolvem bolhas, porque têm contato intermitente com água.
- **Existência de falhas de laminação.** As cavidades correspondentes às falhas de laminação formam o recipiente B.
- **Presença de substâncias solúveis na cavidade.** A ausência de tais substâncias nas cavidades impossibilita a formação da célula osmótica.

Os laminados podem conter várias substâncias solúveis em água, umas provenientes da resina, outras das fibras de vidro, outras das cargas e outras dos aditivos. Vamos citar as principais contaminações hidrossolúveis presentes em cada caso.

6 - Substâncias solúveis em água. A síntese de resinas deixa resíduos apreciáveis de glicóis hidrossolúveis sem reagir. Esses glicóis são as substâncias que aparecem em maior concentração nas bolhas osmóticas. As resinas viniléster são isentas de glicol e não sofrem a influência desse grande gerador de pressão osmótica. Essa é a explicação para a excepcional resistência das resinas viniléster à formação de bolhas osmóticas.

Alguns fabricantes adicionam glicóis deliberadamente na resina, para ajustar a tixotropia. Outros adicionam glicol ao MEKP para camuflar excesso de água. Essas práticas são condenáveis, porque introduzem nos laminados essas potentes moléculas hidrossolúveis geradoras de pressão osmótica.

O benzaldeído aparece em seguida na lista dos contaminantes. Ele não existe na resina ou nos ingredientes usados em sua síntese, sendo formado pela oxidação do estireno que cura exposto ao ar. O estireno é pouco solúvel em água e praticamente não gera pressão osmótica, ao contrário do benzaldeído, que é solúvel e contribui para a formação de bolhas. As bolhas osmóticas geralmente têm cheiro de amêndoa, característico do benzaldeído. Deve ser notado que a oxidação do estireno a benzaldeído ocorre em presença de oxigênio e de radicais livres. Como as bolhas de ar contêm 21% de oxigênio, elas devem ser particularmente ricas em benzaldeído.

A acetona também é importante gerador de bolhas osmóticas. Ela é introduzida no laminado por roletes ou pincéis contaminados no processo de limpeza.

Vamos tratar em seguida dos contaminantes hidrossolúveis presentes nas fibras. O tratamento superficial das fibras pode conter várias substâncias solúveis em água, como ácido acético e emulsificantes. O PVA (acetato de polivinila) usado no tratamento superficial de fibras para laminação com pistola também libera substâncias hidrossolúveis. Esses contaminantes são particularmente danosos, porque eles se concentram ao redor das fibras e geram grandes pressões osmóticas na interface vidro-resina. Essa é a explicação para o branqueamento de fibras após imersão prolongada em água.

As fibras de vidro liberam grandes quantidades de íons metálicos quando atacadas por ácidos ou por bases. Esses íons aumentam consideravelmente a concentração molar da solução B e são os grandes responsáveis pelas delaminações observadas nos equipamentos industriais que trabalham em contato com soluções ácidas ou alcalinas. Tais delaminações não são observadas em água neutra.

Outras substâncias causadoras de osmose, são

- *Impurezas em catalisadores, aceleradores, pastas de pigmentos, etc.*
- *Impurezas presentes em aditivos.*
- *Sais solúveis presentes em cargas minerais*

Com exceção dos glicóis, todas as substâncias listadas acima estão presentes em resinas vinil éster. Assim, as resinas viniléster sem dúvida reduzem a pressão osmótica, mas não as evitam.

São muitas as substâncias hidrossolúveis encontradas nas bolhas osmóticas. Isoladamente essas substâncias podem não representar muito, porém seu efeito combinado é apreciável. A pressão osmótica é determinada somando as concentrações molares de todas elas.

Nota: As substâncias listadas acima são solúveis em água. Porém, o que dissemos para a água é aplicável a qualquer outro solvente. Naturalmente, mudando o solvente, mudam também as substâncias solúveis que geram pressão osmótica. O estireno residual, por exemplo, não gera pressão osmótica em água, mas pode gerar em outros solventes.

Exemplo 3. As resinas vinil éster são feitas sem glicol e por isso são muito resistentes à formação de bolhas osmóticas. Porém, equipamentos feitos com essas resinas desenvolvem muitas bolhas em contato prolongado com soluções ácidas, especialmente ácido clorídrico. Mas isso não ocorre quando os mesmos equipamentos trabalham com água pura. Por que isso acontece? Se as bolhas não ocorrem quando os equipamentos são imersos em água pura, por razão maior elas não deveriam ocorrer em presença de soluções ácidas.

A explicação está no ataque do ácido às fibras de vidro. O ácido penetra no laminado por difusão e ataca as fibras de vidro da barreira de corrosão. Esse ataque libera muitos íons metálicos solúveis em água, que aumentam dramaticamente a concentração molar na solução B. Esses íons metálicos produzem altas pressões osmóticas que formam bolhas no liner e em alguns casos delaminam a barreira de corrosão. A separação das lâminas da barreira de corrosão é percebida como manchas brancas que, apesar de claramente visíveis, não formam protuberâncias nem levantam bolhas.

As bolhas osmóticas que ocorrem nos equipamentos imersos em soluções ácidas são causadas pelo ataque do ácido às fibras de vidro. Isso explica porque resinas vinil éster não formam bolhas em presença de água neutra, mas formam muitas bolhas em ambientes ácidos.

Portanto, em presença de soluções ácidas todas resinas desenvolvem bolhas osmóticas. O desempenho das resinas usadas para armazenar soluções ácidas é muito influenciado pelos seus coeficientes de difusão. As resinas de malha molecular fechada e que têm baixo coeficiente de difusão, como as bisfenólicas e as viniléster novolac, retardam a penetração do ácido e aumentam a vida funcional do equipamento. O mesmo efeito pode ser obtido construindo o liner com escamas de vidro.

7 - Fatores que afetam a pressão osmótica. O processo de osmose tem início quando o laminado entra em contato com ambiente aquoso. A figura 5 mostra um laminado com o liner imerso na solução aquosa e o topcoat exposto na atmosfera. A solução aquosa A é caracterizada pela concentração molar do soluto n_s^A e da água n_a^A . A água da solução A penetra no laminado, difunde através dele e evapora na atmosfera. O perfil de concentração da água absorvida no laminado é mostrado na figura 5.

Se o laminado tiver coeficiente de difusão uniforme, a concentração da água cai linearmente do valor máximo, $C(0)$ na face em contato com a solução A, ao valor zero na face exposta à atmosfera. Nessa condição, a concentração da água absorvida pela resina varia linearmente com a profundidade Δ do ponto considerado, conforme a equação

$$C(\Delta) = C(0) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right) \quad (3)$$

Onde “ Δ ” e “ t ” são respectivamente a profundidade do ponto considerado e a espessura do laminado. A equação (3) mostra que a concentração de água decresce linearmente com a profundidade, variando do valor máximo $C(0)$ para $\Delta = 0$ até zero para $\Delta = t$.

Exemplo 4. Suponha uma resina que absorva $\Delta m = 5,0\%$ de um determinado solvente. Calcular a concentração de solvente no liner, no centro da parede e no topcoat de equipamentos feitos com essa resina.

Vamos aplicar a equação (3) para $\Delta = 0$, $\Delta = t/2$ e $\Delta = t$.

No liner $\Delta = 0$ e a concentração é.

$$C(\Delta) = C(0) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right)$$

$$C(\Delta = 0) = 5,0\%$$

No centro da parede $\Delta = t/2$ e a concentração é.

$$C(\Delta) = C(0) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right)$$

$$C(\Delta = t/2) = \frac{1}{2} \times 5,0\% = 2,5\%$$

No topcoat $\Delta = t$ e a concentração é.

$$C(\Delta) = C(0) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right)$$

$$C(\Delta = t) = \text{zero}$$

Vamos seguir com a análise dos fatores que afetam a pressão osmótica em laminados de compósito. A pressão osmótica depende de:

- **Matérias-primas.** As substâncias hidrossolúveis presentes nas cavidades provem das matérias-primas. Quanto maior a concentração molar da solução B, maior é a pressão osmótica. As resinas, os catalisadores, os aceleradores, as fibras de vidro, etc, que contém altos teores de resíduos solúveis em água geram pressões de grande magnitude. Esse tópico será retomado mais adiante.
- **Concentração da solução A.** A pressão osmótica varia inversamente com a concentração molar da solução A. Soluções concentradas - água do mar - são menos agressivas que as diluídas, como água destilada.
- **Profundidade da falha na parede do laminado.** A pressão osmótica diminui do valor máximo, sob o liner, até zero na profundidade crítica. Esse tópico é discutido no apêndice.
- **Construção do laminado.** Vimos no capítulo anterior que a construção do laminado afeta o perfil de concentração da água na parede do equipamento. Os laminados estruturais feitos por enrolamento cruzado têm coeficiente de difusão mais baixo (para água) que o da barreira de corrosão, que é feita com fibras picadas. Isso reduz o fluxo e eleva o perfil de concentração da água na parede do equipamento. O aumento de concentração aumenta a pressão osmótica no liner e na barreira de corrosão. Os revestimentos feitos sobre substratos de aço (impermeáveis) eventualmente saturam com água e assumem a máxima absorção possível para a resina. Isso explica porque os revestimentos desenvolvem a

máxima pressão osmótica em todos os pontos, qualquer que seja a profundidade Δ . O apêndice deste capítulo mostra como o perfil de concentração da água no laminado afeta a pressão osmótica.

- **Espessura do laminado.** A espessura do laminado afeta o perfil de concentração da água e a concentração da solução A “equivalente”. Quanto maior a espessura do laminado, maior é a profundidade crítica e maior é a pressão osmótica. Os laminados muito finos, como aqueles usados para fazer caixas d’água de pequena capacidade, não geram pressões e bolhas osmóticas. Para mais detalhes, veja o apêndice deste capítulo.
- **Temperatura.** A pressão osmótica é diretamente proporcional à temperatura absoluta. Ademais, o incremento de temperatura aumenta o espaço inter-molecular e eleva o perfil de concentração da água absorvida no laminado.
- **Absorção de água pela resina.** A pressão osmótica aumenta com a solubilidade da água na resina. As resinas que absorvem muita água geram pressões osmóticas maiores que as que absorvem pouca água. Isso acontece porque a concentração da água no laminado aumenta com a solubilidade dela na resina.

Por outro lado, a pressão osmótica não depende:

- **Da pressão externa no ambiente A.** Um submarino feito de compósitos operando a 1000 metros de profundidade desenvolve bolhas osmóticas da mesma maneira que um barco na superfície do oceano. As pressões absolutas dentro das cavidades (falhas de laminação) são diferentes nos dois casos, mas a pressão osmótica, que leva à formação das bolhas é a mesma. Para mais detalhes, veja o exemplo 3.
- **Da natureza dos solutos.** As soluções A e B podem conter cloreto de sódio, ácido sulfúrico, dióxido de cloro, glicol, resíduos de fibras de vidro, ou qualquer mistura deles. A pressão osmótica depende apenas da concentração molar dos solutos, e não da natureza deles.

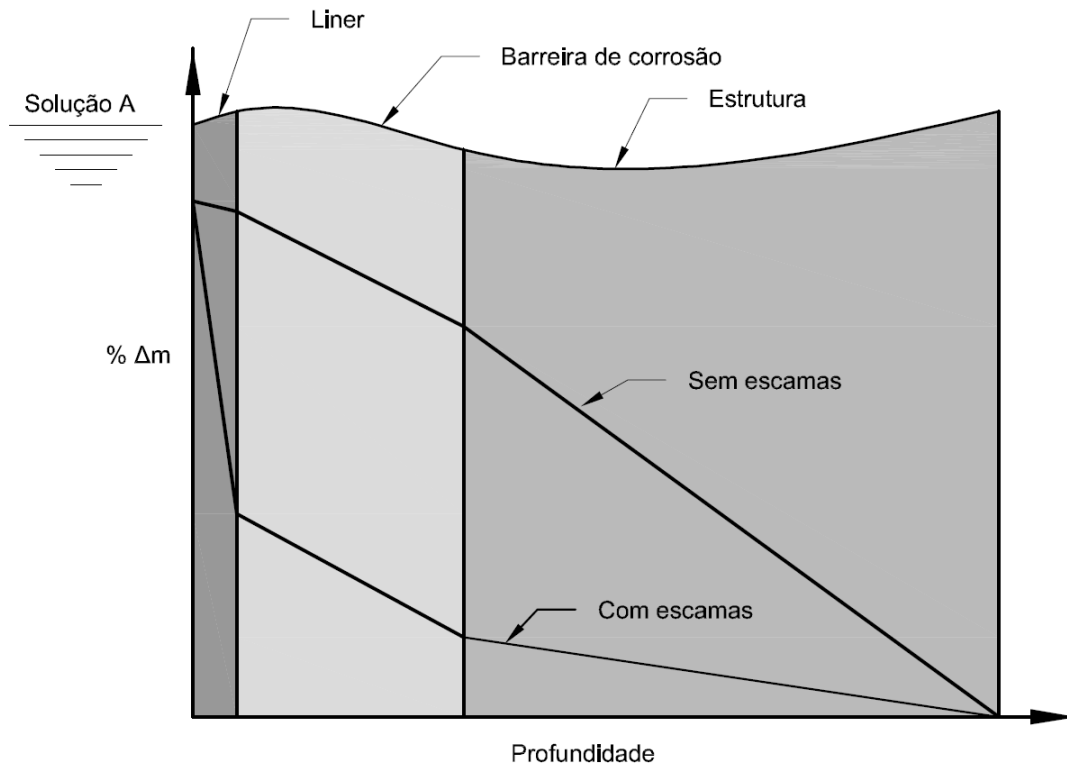


Figura 5

Mostra o perfil de concentração da água absorvida na parede do equipamento. A permeabilidade e a posição das lâminas têm efeitos marcantes na pressão osmótica. Se o liner for feito com escamas, que têm baixa permeabilidade, o perfil de concentração da água é deprimido e a pressão osmótica é pequena. O contrário ocorre se as escamas forem colocadas no topcoat. As escamas no topcoat elevam o perfil de concentração da água e aumentam a pressão osmótica. Esta figura foi apresentada como fig. 7 no capítulo anterior.

Exemplo 3. Que diferença existe entre as bolhas osmóticas que ocorrem em tanques e as que ocorrem em tubos de compósitos?

O mecanismo de formação da pressão osmótica é o mesmo nos dois casos e à primeira vista parece não existir diferença entre essas bolhas. Mas existe, sim, uma diferença sutil. A explicação vem em seguida.

Suponha os tubos e os tanques trabalhando imersos em solução aquosa (recipiente A).

São dados:

P_a = pressão na solução aquosa dentro do tanque ou do tubo (recipiente A)

n_s^A = concentração molar de solutos na solução A

P_b = pressão na cavidade (recipiente B)

n_s^B = concentração molar de solutos na solução B

A água na solução A difunde pelo espaço intermolecular da resina e enche a cavidade B. No equilíbrio, quando o fluxo de água pelo laminado estabilizar, a pressão osmótica na cavidade B é:

$$\Pi = (n_s^B - n_s^A)RT \quad (2)$$

Observe que a pressão osmótica não depende da pressão P_a da solução dentro do tubo ou do tanque.

A pressão P_b na cavidade é a soma da pressão osmótica com a gerada pela pressão interna no equipamento. A relação seguinte é aplicável.

$$P_b = P_a \times \frac{\Delta}{t} + (n_s^B - n_s^A) \times RT \quad (4)$$

Onde Δ é a profundidade da bolha e t é a espessura do equipamento

A relação acima mostra que a pressão P_b na cavidade B pode ser obtida somando a pressão osmótica com a pressão P_a transferida para a profundidade Δ . Como a pressão osmótica é constante, P_b varia sempre que P_a variar. O leitor deve notar que a pressão osmótica não depende de P_a , como foi dito no caso do submarino mencionado antes. Mas a pressão P_b varia com P_a .

O leitor deve entender também que a pressão P_b varia lentamente em resposta a variações de P_a , porque a água entra ou sai da cavidade B pelo lento processo de difusão. Assim, se a pressão interna P_a for aliviada repentinamente, a pressão na cavidade P_b permanece alta por um longo tempo. Vamos aplicar esse conhecimento para explicar a diferença entre as bolhas observadas em tanques e em tubulações.

A pressão P_a em tubulações pode ser muito grande e pode oscilar com o tempo. Aliás, a oscilação de pressão em tubulações é ocorrência comum. No caso de tanques, porém, a pressão P_a é pequena e suas oscilações podem ser ignoradas. Vamos ver o que isso implica para as bolhas nos dois casos.

Vamos considerar primeiro o caso de tubos, onde a pressão P_a varia muito. A queda repentina de P_a não afeta imediatamente a pressão P_b na bolha. Assim, quando a pressão no tubo cai de P_a para P_a^0 , a pressão na bolha mantém por algum tempo o mesmo valor P_b que tinha antes. Como P_b passa a ser maior que $(P_a - P_a^0) \times \frac{\Delta}{t}$, o excesso de pressão aumenta o volume da cavidade do valor inicial V para $V + \Delta V$. Esse aumento de volume reduz a pressão P_b na bolha e restaura o equilíbrio. Como a compressibilidade da água é muito pequena, basta um pequeno aumento no volume ΔV para equalizar essas pressões.

Assim, todas as vezes que a pressão no tubo cair de P_a para P_a^0 , o volume da bolha cresce de V para $V + \Delta V$. Esse ciclo é repetido muitas vezes. Depois de N ciclos, o volume da bolha passa a ser

$$V(N) = V + N \times \Delta V$$

Vemos que as bolhas nos tubos crescem em volume, mas sem exceder a pressão máxima dada pela equação (4). Eventualmente os tubos desenvolvem bolhas de grande magnitude, muito maiores que as osmóticas e podem romper. Esse fenômeno, solucionado em 2012, é conhecido como falha anômala.

Ao contrário do que acontece em tubos, a pressão P_a nos tanques não varia. As bolhas nos tanques são estacionárias e não crescem.

Este exemplo tem importância fundamental na explicação da falha anômala observada em tubos de compósitos feitos com núcleo de areia. A falha anômala é discutida em detalhes no livro “Durability of Industrial Composites”.

8 - Conclusão. É praticamente impossível evitar pressão osmótica em compósitos. Entretanto, o entendimento do mecanismo de formação da célula osmótica, bem como a identificação da origem das substâncias solúveis, ajuda a combater o problema. As bolhas osmóticas não acontecem se:

- *A célula osmótica deixar de existir.*
- *As substâncias solúveis forem eliminadas.*

A eliminação das substâncias solúveis é impossível com as matérias-primas atualmente disponíveis. Porém, no que diz respeito à célula osmótica, duas coisas podem ser feitas:

3. ***Eliminação das cavidades.*** *A eliminação total das bolhas de ar, fibras mal impregnadas, má dispersão dos aditivos na resina, etc, é impraticável.*
4. ***Impermeabilização do liner (gelcoat).*** *O coeficiente de difusão do liner pode ser substancialmente reduzido pela adição de escamas de vidro na resina. As escamas de vidro abatem o perfil de concentração da água absorvida no laminado e reduz a pressão osmótica. O apêndice 1 deste capítulo trata do efeito das escamas.*

A seguir listamos algumas medidas que podem retardar o surgimento ou reduzir significativamente a magnitude das bolhas. Essas medidas são:

- *Usar liner de 0,5 mm ao invés de 0,3 mm.*
- *Nunca adicionar deliberadamente aditivos solúveis em água.*
- *Jamais usar glicol ou acetona para ajustar a viscosidade da resina.*
- *Usar somente cargas inertes e bem lavadas. As cargas podem conter impurezas solúveis que aumentam o tamanho das bolhas.*
- *Assegurar que todos aditivos, líquidos ou sólidos, sejam bem dispersos para evitar oclusões de ar ou falhas de laminação que formem o recipiente B.*
- *Usar escamas de vidro no liner.*

Apêndice 1

As escamas de vidro

As bolhas osmóticas não ocorrem se a água for impedida de ingressar no laminado. Na impossibilidade de impedir esse ingresso, podemos pelo menos reduzir a concentração dela. Vamos ver como isso pode ser feito.

As fibras de vidro são impermeáveis e as lâminas de compósitos têm permeabilidades menores que as de resina pura. A figura 6 mostra a trajetória das moléculas de água ao atravessar os compósitos. No desenho da esquerda ela passa pela resina sem encontrar obstáculos. As fibras, como qualquer partícula sólida, desviam essa trajetória, mas não são muito eficientes para fazer isso. Se as fibras pudessem ser achatadas em discos ou placas de grande diâmetro e pequena espessura, elas seriam mais eficientes. Isso explica o grande efeito impermeabilizante das escamas de vidro. As escamas, como indicado pelo nome, são placas de vidro com diâmetros nominais de 0,4 mm (400 microns) ou 3,2 mm (3200 microns) e pequena espessura. No momento da laminação, as escamas deitam e ficam paralelas à superfície do laminado, formando um escudo de baixa permeabilidade com até 100 escamas por mm. Assim, para penetrar nos laminados, as moléculas de água são forçadas a contornar 100 escamas por mm. As escamas de vidro são realmente notáveis para reduzir a permeabilidade dos laminados.

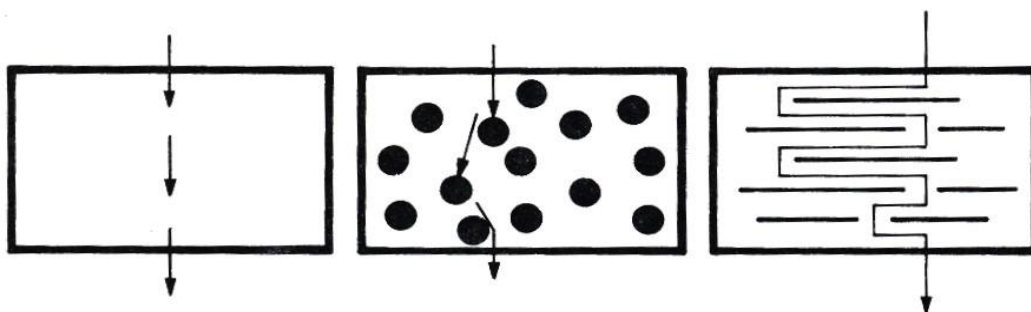


Figura 6

Efeito das fibras e das escamas de vidro na permeabilidade dos compósitos. A água contorna as fibras e as escamas e segue o trajeto tortuoso mostrado na figura. O aumento do percurso é interpretado como redução da permeabilidade.

As lâminas feitas com 20% de escamas de vidro têm permeabilidade igual a 5% da permeabilidade das resinas. As lâminas com escamas devem ser colocadas próximas da superfície interna dos equipamentos, para abater o perfil de concentração da água e reduzir a pressão osmótica. As escamas de vidro são muito úteis para reduzir a pressão osmótica.

As escamas têm efeito benéfico apenas se a água evaporar na superfície externa do equipamento. Se a superfície externa do equipamento for impermeável, ou de alguma maneira impedir a evaporação da água, o perfil de absorção não é abatido e a pressão osmótica não é reduzida. Os substratos de aço são impermeáveis, não deixam a água passar, e não podem ser protegidos com escamas contra bolhas osmóticas.

Apêndice 2

Equações que controlam a osmose.

É razoável supor que a pressão osmótica exercida pela solução A dependa da concentração $C(\Delta)$ de água no laminado. Em outras palavras, a pressão osmótica deve variar com a posição (profundidade Δ) da cavidade B no laminado. Os estudos clássicos sobre osmose consideram apenas membranas muito finas e para as quais o efeito da profundidade Δ pode ser ignorado. No caso de compósitos, porém, as espessuras são grandes e a profundidade da cavidade B deve ser levada em conta.

Vamos deduzir a expressão matemática para calcular a concentração molar de soluto em uma solução A “equivalente” que produza em cada ponto da parede do equipamento o perfil de absorção de água mostrado na figura 7. Essa solução A “equivalente” produz na cavidade B, localizada na profundidade Δ , a mesma pressão osmótica que a produzida pela solução A “real” atuante na superfície do laminado. Em outras palavras, a solução “real” A está muito distante e não atua diretamente na cavidade B. A cavidade B é afetada pela solução A “equivalente”, que leva em conta o efeito moderador da profundidade Δ .

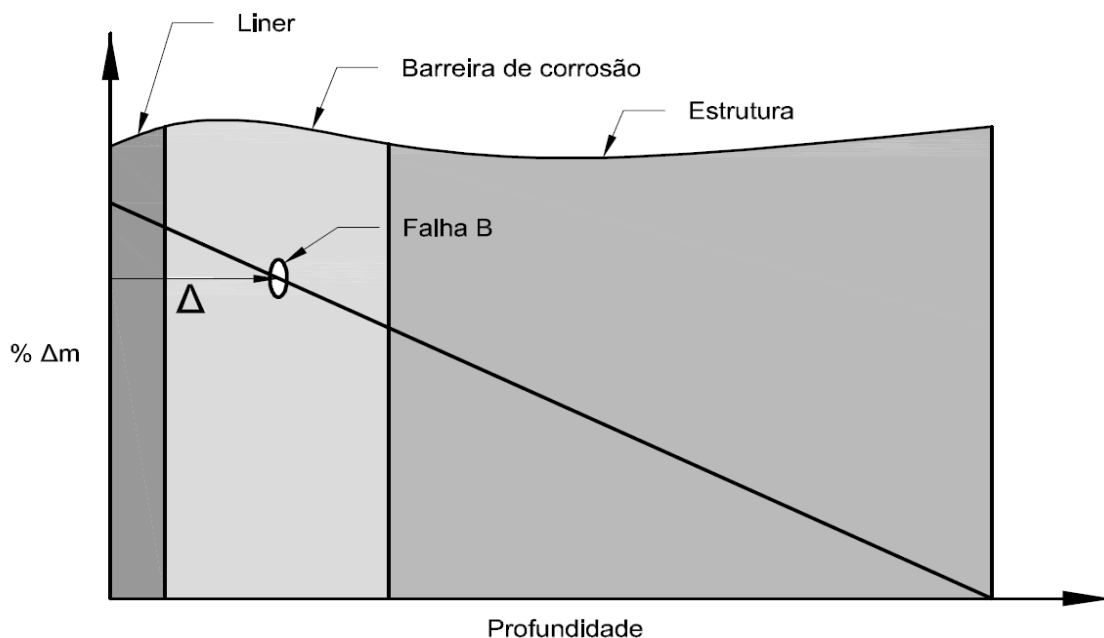


Figura 7

As soluções A e B interagem para gerar a pressão osmótica na cavidade B, localizada na profundidade Δ . A pressão osmótica na profundidade Δ é causada pela solução A “equivalente”, isto é, pela solução A que produz a concentração real observada na profundidade Δ . A concentração molar da solução na cavidade B deve ser conhecida.

A concentração de água absorvida na superfície do laminado é dada pela lei de Henry

$$C(0) = S \times \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \quad (5)$$

Onde S é a solubilidade da água na resina. A solubilidade da água S depende da composição da resina e pode variar entre 0,4% e 2,0%.

Sendo a solubilidade S um parâmetro fixo para cada resina, a fração molar da solução A “equivalente” que produz o perfil de concentração da figura 7 é

$$\frac{n_a^\Delta}{n_a^\Delta + n_s^\Delta} = \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right) \quad (6)$$

Onde o sobrescrito A indica as concentrações molares na solução real A e o sobrescrito Δ indica as concentrações molares da solução “equivalente” na profundidade Δ .

As concentrações molares na solução “equivalente” são ligadas pela relação

$$1000 \times d = 18 \times n_a^\Delta + PM \times n_s^\Delta \quad (7)$$

Onde d é a densidade, n_a^Δ é a concentração molar da água e n_s^Δ é a concentração molar do soluto na solução “equivalente”. PM é o peso molecular do soluto e 18 é o peso molecular da água. A densidade d da solução “equivalente” não é conhecida, mas pode ser suposta igual à densidade da solução A. O erro cometido ao fazer essa simplificação é insignificante.

Eliminando a concentração molar da água nas equações (6) e (7), obtemos

$$n_s^\Delta = \frac{1000 \times d \left[1 - \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right) \right]}{PM - (PM - 18) \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right)} \quad (8)$$

Onde

n_s^Δ é a concentração molar do soluto na profundidade Δ (moles/litro).

1000 é um fator que corresponde a 1000 cm³/litro

d é a densidade da solução A (g/cm³)

n_a^A é a concentração molar da água na solução A (moles/litro).

n_s^A é a concentração molar do soluto na solução A (moles/litro).

Δ é a profundidade na parede do laminado (mm)

t é a espessura do laminado (mm)

PM é o peso molecular do soluto (gramas/mole)

18 é o peso molecular da água (gramas/mole)

A expressão (8) calcula a concentração molar do soluto na solução “equivalente” para qualquer profundidade Δ . Essa concentração molar produz o perfil de absorção de água mostrado na figura 7 e deve ser usada para calcular a pressão osmótica em qualquer profundidade Δ .

A figura 7 mostra uma cavidade B na profundidade Δ . A água da solução A difunde pelo laminado e inunda a cavidade da bolha, formando nela a solução aquosa B. A concentração molar dos solutos na solução B é representada por n_s^B . O sobrescrito “B” designa a solução B, ou pode designar também “bolha” se o leitor assim preferir. Repetimos que n_s^B é a concentração molar do soluto na cavidade B. Essa concentração é conhecida. As concentrações molares da água e do soluto na solução A também são conhecidas.

Temos então a situação seguinte. A concentração molar do soluto na solução A “equivalente” na profundidade Δ é calculada pela equação (8). A concentração molar do soluto dentro da cavidade é conhecida. Essa condição de desequilíbrio só pode ser sustentada se a solução B, dentro da cavidade, desenvolver uma pressão osmótica dada pela equação (9)

$$\Pi = (n_s^B - n_s^A)RT \quad (9)$$

Entrando a equação (8) em (9), obtemos

$$\Pi = \left[n_s^B - \frac{1000 \times d \left[1 - \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right) \right]}{PM - (PM - 18) \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right)} \right] \times RT \quad (10)$$

A quilométrica expressão (10) calcula a pressão osmótica em qualquer profundidade Δ do laminado quando a densidade da solução A, assim como as concentrações molares da água e do soluto nela são conhecidas. A espessura t do laminado e o peso molecular PM do soluto também devem ser conhecidos.

Cálculo da profundidade crítica. Existe uma profundidade crítica, a partir da qual a pressão osmótica é zero. Essa profundidade crítica pode ser calculada fazendo $\Pi = 0$ na expressão (10)

$$\Pi = \left[n_s^B - \frac{1000 \times d \left[1 - \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right) \right]}{PM - (PM - 18) \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right)} \right] \times RT = 0$$

De onde obtemos

$$\Delta_{cri} = \left[1 - \frac{1}{\left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 + \frac{18 \times n_s^B}{1000 \times d - PM \times n_s^B} \right)} \right] \times t \quad (11)$$

A profundidade crítica, a partir da qual a pressão osmótica é zero, é diretamente proporcional à espessura do laminado. Os laminados de grande espessura são, portanto, mais afetados pela pressão osmótica que os laminados finos.

Exemplo 4. Deduzir as equações para calcular a pressão osmótica e a profundidade crítica de laminados em contato com água destilada.

Para água destilada, a concentração molar do soluto na solução A é $n_s^A = 0$, a densidade é $d = 1 \text{ g/cm}^3$ e o peso molecular do soluto é igual ao da água $PM = 18$. Entrando esses dados na equação (10), obtemos

$$\Pi = \left[n_s^B - \frac{1000 \times d \left[1 - \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right) \right]}{PM - (PM - 18) \left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 - \frac{\Delta}{t} \right)} \right] \times RT$$

$$\Pi = \left[n_s^B - \frac{1000}{18} \times \frac{\Delta}{t} \right] \times RT \quad (12)$$

A profundidade crítica é obtida fazendo a pressão osmótica igual a zero na equação (12).

$$\Pi = \left[n_s^B - \frac{1000}{18} \times \frac{\Delta}{t} \right] \times RT = 0$$

$$\Delta_{cri} = \frac{18 \times n_s^B}{1000} \times t \quad (13)$$

Exemplo 5. Continuando o exemplo anterior, calcular a pressão osmótica exercida pela água destilada (a) na interface do liner com a primeira lâmina da barreira de corrosão e (b) na interface entre a primeira e a segunda lâmina da barreira de corrosão. Supor que o laminado tenha 15 mm de espessura.

Na interface do liner a profundidade é $\Delta = 0,5 \text{ mm}$. A espessura do laminado é $t = 15 \text{ mm}$. Substituindo esses valores na equação (12), obtemos

$$\Pi = \left[n_s^B - \frac{1000}{18} \times \frac{\Delta}{t} \right] \times RT$$

$$\Pi = \left[n_s^B - \frac{1000}{18} \times \frac{0,5}{15} \right] \times RT$$

$$\Pi = \left[n_s^B - 1,85 \right] \times RT \quad (14)$$

Na interface entre a primeira e a segunda lâmina da barreira de corrosão a profundidade é $\Delta = 1,5 \text{ mm}$. A espessura do laminado é $t = 15 \text{ mm}$. Fazendo as substituições

$$\Pi = \left[n_s^B - \frac{1000}{18} \times \frac{1,5}{15} \right] \times RT$$

$$\Pi = \left[n_s^B - 5,56 \right] \times RT$$

Exemplo 6. Continuando com os exemplos anteriores, calcular as pressões osmóticas sob o liner e sob a primeira lâmina da barreira de corrosão supondo que o laminado tenha 4,5 mm de espessura.

Na interface do liner a profundidade é $\Delta = 0,5 \text{ mm}$. A espessura do laminado é $t = 4,5 \text{ mm}$. Substituindo esses valores na equação (12), obtemos

$$\Pi = \left[n_s^B - \frac{1000}{18} \times \frac{0,5}{4,5} \right] \times RT$$

$$\Pi = \left[n_s^B - 6,17 \right] \times RT \quad (15)$$

Na interface entre a primeira e a segunda lâmina da barreira de corrosão a profundidade é $\Delta = 1,5 \text{ mm}$. A espessura do laminado é $t = 4,5 \text{ mm}$. Fazendo as substituições

$$\Pi = \left[n_s^B - \frac{1000}{18} \times \frac{1,5}{4,5} \right] \times RT$$

$$\Pi = \left[n_s^B - 18,52 \right] \times RT \quad (16)$$

Estes exemplos mostram que a pressão osmótica sob o liner é maior que sob a primeira lâmina da barreira de corrosão. Além disso, a barreira de corrosão é mais rígida que o liner e resiste a formação de bolhas. A pressão osmótica pode delaminar, mas não forma bolhas na barreira de corrosão. A pressão osmótica forma bolhas apenas sob o liner.

Exemplo 7. Completar essa série de exemplos calculando as pressões osmóticas exercida pela água destilada sob o liner a 25°C e a 100°C . Supor que a concentração molar da água na bolha seja $n_s^B = 10,0 \text{ moles/litro}$.

Os cálculos serão feitos apenas para os laminados com espessura $t = 4,5 \text{ mm}$.

A pressão osmótica sob o liner é calculada pela equação (15). Entrando nessa equação com

$$n_s^B = 10,0 \text{ moles/litro}$$

$$R = 0,082 \frac{\text{kg/cm}^2}{^\circ\text{C} \times \text{mole/litro}}$$

Obtemos

$$\Pi = [n_s^B - 6,17] \times RT$$

Para 25°C

$$\Pi = [10,0 - 6,17] \times 0,082 \times (273 + 25) = 93,6 \text{ kg/cm}^2$$

Para 100°C

$$\Pi = [10,0 - 6,17] \times 0,082 \times (273 + 100) = 117,1 \text{ kg/cm}^2$$

Exemplo 8. Calcular a profundidade crítica para os laminados dos exemplos anteriores em contato com água destilada. Supor $n_s^B = 10,0 \text{ moles/litro}$.

A profundidade crítica para água destilada é calculada pela equação (13)

$$\Delta_{cri} = \frac{18 \times n_s^B}{1000} \times t$$

Para o laminado de 15 mm

$$\Delta_{cri} = \frac{18 \times 10}{1000} \times 15 = 2,70 \text{ mm}$$

Para o laminado de $4,5 \text{ mm}$

$$\Delta_{cri} = \frac{18 \times 10}{1000} \times 4,5 = 0,81 \text{ mm}$$

Exemplo 9. Calcular a profundidade crítica para laminados isentos de substâncias solúveis em água. A concentração molar dos solutos na bolha B é $n_s^B = 0 \text{ moles/litro}$.

$$\Delta_{cri} = \left[1 - \frac{1}{\left(\frac{n_a^A}{n_a^A + n_s^A} \right) \left(1 + \frac{18 \times n_s^B}{1000 \times d - PM \times n_s^B} \right)} \right] \times t$$

$$\Delta_{cri} = \left(1 - \frac{n_a^A + n_s^A}{n_a^A} \right) \times t$$

$$\Delta_{cri} = -\frac{n_s^A}{n_a^A} \times t$$

A profundidade crítica é negativa, indicando que laminados isentos de substâncias solúveis em água não desenvolvem pressão osmótica.

Exemplo 10. *Explicar porque as caixas d'água de pequena capacidade não desenvolvem bolhas osmóticas.*

Isso ocorre porque a espessura dessas caixas é muito pequena. As caixas de 500 litros, por exemplo, são feitas com 0,5 mm de gelcoat sobre uma lâmina de fibras picadas com 1,3 mm de espessura. Nessa situação, a concentração de água na interface do gelcoat com a lâmina de fibras picadas é muito pequena e as bolhas não acontecem. Essa situação muda se a água for impedida de evaporar para a atmosfera. Por exemplo, a caixa pode desenvolver bolhas se for enterrada em solo úmido, como acontece com piscinas.

Isso explica porque piscinas de pequena espessura desenvolvem bolhas osmóticas, enquanto caixas d'água de igual espessura, não desenvolvem.

Apêndice 3

OSMOSE SECA

1 – Introdução. Peças idênticas, fabricadas por laminação com pistola em Santa Catarina, foram enviadas para a Espanha e para São Paulo. As enviadas para a Espanha desenvolvem bolhas superficiais ao atravessar o Atlântico, ao passo que as enviadas a São Paulo nada sofreram.

As bolhas foram causadas por osmose seca. Para entender a argumentação que explica a osmose seca, é necessário conhecer o mecanismo da osmose clássica. Esse mecanismo exige o cumprimento de três condições.

- Contato prolongado do gelcoat com água
- Existência de falhas (bolha de ar, carga mal dispersa ou fibras não impregnadas) próximas à superfície em contato com água. Na grande maioria das vezes, essas falhas ocorrem na interface do laminado estrutural com o gelcoat.
- Presença de substâncias solúveis em água (principalmente glicóis) no MEKP, no gelcoat ou na resina.

A osmose seca difere da clássica por acontecer sem imersão em água. Na osmose seca, as bolhas são causadas por água condensada na superfície do gelcoat, sem imersão. Tenho conhecimento de dois casos de osmose seca.

- O primeiro ocorreu em orelhões da Telesp, que depois de pintados e estocados na baixada santista, notoriamente um ambiente com alta umidade relativa, desenvolveram grande quantidade de bolhas entre a tinta e o gelcoat.
- O segundo ocorreu em piscinas, que desenvolveram bolhas sem ser instaladas e enchidas com água.

Nesses dois casos, a condensação de água na superfície do gelcoat foi suficiente para desenvolver as bolhas.

2 – Análise do problema. Na osmose clássica as bolhas demoram para acontecer, porque o gelcoat tem grande espessura e a água leva alguns meses para difundir através dele. Porém, nos dois casos citados acima as bolhas se manifestaram em curto intervalo de tempo. Isso pode ser explicado se as espessuras do gelcoat (no caso da piscina) ou da tinta (no caso dos orelhões) forem muito pequenas, ou tiverem altas permeabilidades.

No caso dos orelhões da Telesp, as bolhas aconteceram entre o gelcoat e a tinta que, por ser fina, permitiu a passagem rápida da água para formar as bolhas. Porém, nas peças enviadas para Espanha, assim como nas piscinas, os gelcoats têm grandes espessuras e as bolhas não deveriam acontecer em curto prazo. Mas se manifestaram. Vamos explicar como isso pode ter acontecido.

A água demora alguns meses para atravessar a grande espessura dos gelcoats e gerar bolhas. Isso é confirmado por ensaios e observações práticas, onde as bolhas nunca acontecem antes de passados vários meses de imersão. Porém, nas peças enviadas à Espanha, essas bolhas surgiram em duas ou três semanas, que é o tempo para a travessia do Atlântico. Uma possível explicação para isso é a alta permeabilidade do gelcoat.

Entre as possíveis causas para essa alta permeabilidade, podemos citar a má dispersão das cargas e dos pigmentos, deixando grumos no gelcoat, que passam despercebidos quando cobertos por um fino filme de resina, tão fino como uma película de tinta. A água que condensa na superfície da peça atravessa esse filme fino e forma bolhas nos grumos em curto prazo.

Explicando melhor. Se as cargas e os pigmentos do gelcoat estiverem bem dispersos, as bolhas levam meses para se manifestar. Mas, se a dispersão for deficiente, esse tempo pode ser reduzido para apenas alguns dias. Como no caso em estudo as bolhas se manifestam em curto prazo, concluímos que o gelcoat deve ter grumos de partículas sólidas sem dispersão. Essa suspeita foi confirmada por observação em laboratório.

Queremos reiterar que as bolhas examinadas alguns dias após a observação do problema estavam completamente secas, como se causadas por ar ocluído. Porém, de fato, originalmente elas estavam cheias de água. A fina camada de gelcoat sobre o grumo explica a rapidez com que a água entra e sai da bolha.

Das substâncias solúveis em água, as mais importantes para a formação de bolhas osmóticas são os glicóis. Esses glicóis podem ter várias origens, uma inevitável e outras evitáveis.

- *A inevitável corresponde ao glicol residual contido na resina usada para fazer o gelcoat. Todas resinas poliéster têm resíduos de glicol.*
- *As evitáveis correspondem ao glicol adicionado no MEKP ou no gelcoat pelos fabricantes. No caso do MEKP, eles são adicionados para camuflar a presença de água residual, enquanto que no gelcoat, eles potencializam o efeito do agente tixotrópico.*

Os fabricantes de MEKP e de gelcoat devem parar com essa prática.

Falta apenas explicar porque as peças feitas pelo mesmo processo, no mesmo local, com as mesmas matérias primas, desenvolvem bolhas apenas quando enviadas à Espanha. As mesmas peças não desenvolvem bolhas quando enviadas para São Paulo. Uma possível explicação para isso é que na travessia do Atlântico ocorre condensação de água nas peças dentro do container. Se as peças que ficaram no Brasil fossem expostas a água elas desenvolveriam bolhas da mesma maneira que as enviadas à Espanha.

Fica assim explicado que:

- 6) *Grumos de cargas sem dispersão adequada formam os núcleos para a formação de bolhas osmóticas.*
- 7) *As bolhas acontecem em curto prazo porque a película de gelcoat sobre os grumos é muito fina.*
- 8) *As substâncias solúveis em água são provenientes das cargas e da resina. Contrariamente ao informado por outros relatórios sobre este problema, o estireno residual não é solúvel em água e por isso não gera bolhas.*
- 9) *Deve ter ocorrido condensação de água na superfície da peça nas frias noites de travessia do Oceano Atlântico.*
- 10) *Quando observadas algum tempo depois de formadas, as bolhas se apresentam secas. Isso acontece devido à pequena espessura da película de gelcoat sobre os grumos, que permite o escape rápido da água para a atmosfera.*

Fica assim explicada a osmose seca.

Nota: Análise cromatográfica do resíduo contido nas bolhas indicou grande presença de MEK. O MEK é uma das matérias primas usadas para fazer o catalisador MEKP e sua presença é esperada. Porém, essa presença em grandes quantidades pode indicar gotejamento de catalisador na laminação. Essas gotas podem gerar a falha de laminação necessária para a ocorrência das bolhas. A seguir nossas observações sobre isso.

- *Respingos de MEKP causam falhas de laminação ricas em substâncias hidrossolúveis e que geram bolhas. Para evitar o problema, as conexões da mangueira de MEKP devem estar sempre bem apertadas.*
- *De preferência os gelcoats e a resina de laminação devem ser aplicados com equipamentos de mistura interna, que são mais eficientes que os de mistura externa para dispersar o MEKP na resina ou no gelcoat.*

Capítulo 11

Defeitos de laminação com gelcoats

1 – Introdução. A grande maioria dos defeitos de fabricação observados em laminados feitos manualmente ou com pistola pode ser atribuída à má qualidade ou à aplicação inadequada do gelcoat. Neste capítulo tratamos desses defeitos.

2 – Baixa opacidade. A camada de gelcoat permite ver o laminado estrutural através dela. A passagem de luz através de laminados é determinada por quatro fatores.

- *Espessura do filme seco.* Ao contrário das tintas, os gelcoats são formulados com baixos teores de pigmentos e só ficam opacos se a espessura do filme seco for maior que 0,3 mm. Espessuras menores que 0,3 mm podem causar vários defeitos, sendo um deles a baixa opacidade. Por outro lado, espessuras maiores que 0,5mm devem ser evitadas, porque deixam a lâmina de gelcoat suscetível a trincas.
- *Índice de refração dos pigmentos.* A diferença entre os índices de refração da resina e dos pigmentos deve ser a maior possível. As cargas têm índices de refração muito baixos, próximos aos da resina, e pouco contribuem para aumentar a opacidade. O bióxido de titânio tem alto índice de refração, sendo o melhor pigmento para dar opacidade.
- *Tamanho das partículas dos pigmentos.* Os pigmentos aglomeram formando partículas muito grandes e ineficientes para dar cor e bloquear a passagem de luz. Os pigmentos devem ser moídos para quebrar as partículas aglomeradas. Moagem insuficiente produz gelcoats com pouco poder de tingimento e baixa opacidade. Para ter boa opacidade, bom tingimento e bom brilho, os gelcoats devem ser feitos com pigmentos moídos de maneira adequada, para dar fineza 7 na escala Hegman.
- *Teor de pigmentos.* Os pigmentos servem para dar cor e para impedir a passagem de luz. Quanto maior o teor de pigmentos, melhor ele cumpre essas funções. Assim, baixos teores de pigmentos podem deixar o gelcoat ligeiramente translúcido e com pouca opacidade.

Portanto, se a camada de gelcoat tiver espessura muito pequena, ou se a moagem dos pigmentos for inadequada, ou ainda se os pigmentos forem substituídos por cargas de baixos índices de refração, a dispersão da luz pode ser insuficiente para dar a opacidade desejada.

3 – Delaminação. Delaminação é o termo usado na indústria de compósitos para indicar separação entre lâminas. Nesse caso específico, delaminação quer dizer descolamento entre o gelcoat e o laminado estrutural. Esse descolamento é determinado por três fatores.

- *Tempo de espera muito longo.* Se o intervalo entre a aplicação do gelcoat e a laminação da primeira lâmina estrutural for longo, a baixa aderência pode causar descolamento. O

capítulo que trata de construção de moldes traz detalhes sobre o tempo de espera e suas conseqüências na qualidade do laminado.

- *Contaminação do gelcoat. A contaminação pode acontecer durante ou depois da aplicação. Durante a aplicação, a principal causa desse problema é excesso de água ou de óleo no ar comprimido. A água e o óleo espalham na superfície do gelcoat e dificultam a colagem do laminado. Depois da aplicação, a contaminação pode vir de muitas fontes, como contato acidental das mãos de laminadores ou de ferramentas sujas de óleos ou de outras substâncias. A condensação de umidade também deve ser considerada uma causa potencial de descolamento. A condensação pode acontecer, por exemplo, com a queda de temperatura durante a noite. De preferência, a primeira lâmina estrutural deve ser aplicada no mesmo dia da aplicação do gelcoat. Se isso não for possível, e se houver razão para suspeitar de condensação de umidade, a superfície do gelcoat deve ser limpa com pano umedecido com acetona. A acetona evapora e leva com ela a água condensada na superfície.*
- *Gelcoat mal formulado. A delaminação do gelcoat pode acontecer se ele tiver excesso de parafina ou outros aditivos usados para reduzir evaporação de estireno*

4 – Desplacamento. Desplacamento é a separação entre o gelcoat e o molde antes da peça ser desmoldada. Em Inglês esse problema é conhecido como “pre-release”, que pode ser traduzido como “separação prematura”. Essa separação prematura ocorre apenas em alguns locais na peça, podendo acontecer antes ou depois da aplicação do laminado estrutural. Se ocorrer antes, ela pode ser percebida e reparada sem causar danos. Porém, se ocorrer depois dessa aplicação, ela só vai ser percebida quando a peça for tirada do molde. O deslocamento se manifesta na superfície da peça como uma depressão no local onde o gelcoat separa do molde. Essa depressão acontece porque o laminado estrutural repuxa o gelcoat nos locais onde ele se encontra descolado do molde. Em alguns casos essa depressão deixa uma trilha que fica evidente na superfície da peça, como se uma minhoca, ou lêmnia, tivesse caminhado entre o gelcoat e o molde. Na maioria das vezes, porém, esse defeito se manifesta apenas como uma ligeira depressão. Notar que no deslocamento o gelcoat separa do molde, mas não delamina, isto é, não descola do laminado estrutural. O deslocamento pode ter seis causas.

- *Tempo de espera muito longo. Se o tempo de espera para aplicar a primeira lâmina estrutural for muito longo, o gelcoat pode encolher e descolar do molde. Essa separação pode ser consumada durante a cura do laminado estrutural, sem ser percebida pelo laminador.*
- *Gelcoat muito espesso. Os gelcoats muito espessos têm mais facilidade de separar do molde que os de menor espessura e são mais suscetíveis de deslocar quando a peça esfria, depois do pico exotérmico. Para evitar deslocamento, a espessura do gelcoat não deve exceder 0,5 mm.*
- *Gelcoat muito reativo. Os gelcoats feitos com resinas de alta reatividade encolhem muito, sendo mais suscetíveis a deslocamento que os feitos com resinas menos reativas.*

- *Excesso de estireno. Quando o estireno evapora, o excesso de encolhimento pode facilitar a separação prematura entre o molde e o gelcoat.*
- *Temperatura muito alta. Como dissemos na descrição do problema, o laminado estrutural repuxa o gelcoat ao esfriar e encolher. Se a temperatura de pico do laminado estrutural for muito alta, o repuxo pode ser excessivo e causar o deslocamento. A temperatura de pico do laminado estrutural pode ser controlada usando resinas de baixa reatividade, reduzindo o teor de catalisador, usando naftenato de cobre, ou construindo laminados espessos em estágios, isto é, esperando que as primeiras lâminas esfriem antes de aplicar as seguintes.*
- *Espessura irregular. Tanto o gelcoat como o laminado estrutural têm maior espessura nos cantos internos do molde, que correspondem aos cantos externos das peças. Esses cantos aquecem durante a cura e, ao esfriar, podem deslocar e separar do molde. O excesso de resina que acumula nos cantos pode ser eliminado com esponja de poliuretano flexível.*

5 – Baixa dureza. A dureza mede o grau de interligação da resina usada para fazer o gelcoat. Valores baixos indicam cura inadequada, que pode afetar o desempenho da peça. O gelcoat deve ter dureza igual ou maior que 80% da correspondente à cura plena da resina. As causas desse defeito são:

- *Cura incompleta. Isso pode acontecer devido a baixas temperaturas, ou a escassez de MEKP. O baixo teor de MEKP pode ser corrigido fazendo pós-cura. Para curar gelcoats sem precisar de pós-cura, o teor de MEKP não deve ser inferior a 1,5%.*
- *Cura inadequada. A cura inadequada pode acontecer devido a excesso de MEKP ou ao uso de MEKP com muita água oxigenada. O teor de MEKP não deve exceder 3%. Quanto à água oxigenada, ela é muito eficiente para reduzir o tempo de gel, mas bloqueia a interligação da resina com o estireno. A cura inadequada, causada por excesso de catalisador ou de água oxigenada, não pode ser corrigida com pós-cura.*
- *Contaminação por cera. A cera desmoldante é levemente solúvel em estireno e pode ser atacada por ele. Se o tempo de gel for muito longo, o estireno pode solubilizar e misturar a cera com o gelcoat. Se isso acontecer, ela plastifica o gelcoat e reduz sua dureza. Nesses casos a superfície fica fôscas (sem brilho), mas uma simples raspagem da superfície contaminada pode restaurar a dureza. Esse problema pode ser evitado com o uso de desmoldantes semi-permanentes, ou encurtando o tempo de gel.*
- *Excesso de solventes ou plastificantes. Os gelcoats que contém solventes não reativos (thinner ou acetona) ou excesso de plastificantes, não desenvolvem altas durezas, mesmo se curados com catalisador adequado e na dosagem correta.*

6 – Bolhas de água. Essas bolhas ocorrem quando o gelcoat tem contato prolongado com água. A água atravessa o gelcoat e gera pressão osmótica nas falhas de laminação presentes na interface dele com o laminado estrutural. Essas falhas servem de foco para acúmulo de água. As falhas de laminação mais comuns são bolhas de ar, fibras mal impregnadas, ou ainda de má dispersão de cargas. A pressão osmótica nessas falhas

estufa o gelcoat, formando as bolhas. Para que as bolhas aconteçam, é necessário o cumprimento simultâneo das seguintes condições.

- *Contato prolongado com água*
- *Existência de falhas de laminação (bolha de ar, carga mal dispersa ou fibras não impregnadas) na interface entre o gelcoat e o laminado estrutural*
- *Presença de substâncias solúveis em água na resina, no MEKP, no gelcoat ou nas fibras de vidro.*

É difícil evitar as bolhas de água em laminados permanentemente imersos em água, como cascos de veleiros ou piscinas. Algumas coisas, porém, podem ser feitas para atenuar o problema.

- *Excesso de glicol. Os glicóis são as maiores causadoras de bolhas osmóticas. As resinas poliéster têm resíduo de glicol livre, que fica sem reagir na esterificação. Além desse glicol residual, alguns fabricantes adicionam um pouco mais, para acertar o índice tixotrópico de seus produtos. Isso é inaceitável para resinas ou gelcoats usados para fazer piscinas, barcos, ou outros laminados que tenham contato permanente com água. As resinas isoftálicas feitas em dois estágios têm menos glicol que as ortoftálicas e por isso são preferidas para fazer gelcoats e a primeira lâmina estrutural de piscinas e de barcos. As resinas vinil éster não têm glicol e são praticamente imunes a bolhas osmóticas.*
- *MEKP contaminado com glicol ou outras substâncias solúveis em água. Alguns fabricantes de MEKP adicionam glicol em seus produtos, para eliminar a turbidez e dificultar a detecção de excesso de água. Esses MEKP's devem ser evitados, porque causam a formação de bolhas osmóticas.*
- *Cargas não-inertes. As cargas usadas para fazer gelcoat, ou adicionadas na resina de laminação, devem ser inertes, limpas e secas. Cargas contaminadas com sais ou outras substâncias solúveis em água geram bolhas osmóticas. Em caso de dúvida, evite o uso de cargas em gelcoats para piscinas, cascos de embarcações e outros laminados que trabalhem em condições de imersão prolongada.*
- *Falhas de laminação. As bolhas de água ocorrem em falhas na interface do gelcoat com o laminado estrutural. Como é impossível evitar essas falhas, todos laminados feitos com poliéster estão sujeitos à ocorrência dessas bolhas. Por mais que o laminador se esforce, ele nunca vai obter um laminado isento de bolhas de ar, ou fibras secas, ou cargas mal dispersas. Porém, quanto menor o tamanho dessas falhas, menor será o tamanho das bolhas; e quanto menor o número delas, menor será a quantidade de bolhas. O laminador deve se esforçar para fazer laminados com poucas falhas. E essas falhas devem ser pequenas.*
- *Espessura do gelcoat. A espessura do gelcoat não influi no tamanho ou na quantidade de bolhas, mas têm efeito importante no tempo necessário para elas surgirem. Quanto maior a espessura, mais tempo as bolhas levam para aparecer. O uso de gelcoats com espessura*

maior que 0,5 mm, ou o uso de véu de superfície por cima dele, retarda o surgimento das bolhas. Retarda, mas não evita.

- *Alta permeabilidade do gelcoat. As bolhas não acontecem se o laminado estrutural for mais permeável que o gelcoat. Nesse caso, a quantidade de água que atravessa o gelcoat é inferior à que escapa através do laminado estrutural. Se a água que entra por um lado escapar pelo outro, sem ficar retida, ela não gera bolha. Se reduzirmos a permeabilidade do gelcoat de modo que ela fique menor que a do laminado estrutural, as bolhas não acontecem. A adição de 15% de escamas de vidro no gelcoat reduz sua permeabilidade a valores suficientemente baixos para evitar o surgimento de bolhas de água. Ensaios realizados em corpos de prova feitos com resina ortoftálica contendo 15% de escamas de vidro, indicaram total ausência de bolhas.*
- *Aditivos ou outras substâncias hidrosolúveis. Acetona, glicol, e outros aditivos solúveis em água não devem ser usados para ajustar a viscosidade da resina ou do gelcoat. Essas substâncias são solúveis em água e causam bolhas. Os pincéis e roletes lavados com acetona devem estar bem secos antes de ser usados para assentar a primeira lâmina estrutural.*
- *Respingos de MEKP. Os respingos de MEKP causam falhas de laminação ricas em substâncias hidrosolúveis e que geram bolhas. As conexões da mangueira de MEKP devem estar sempre bem apertadas.*
- *Equipamentos de mistura interna. De preferência os gelcoats e a resina de laminação devem ser aplicados com equipamentos de mistura interna. Esses equipamentos são mais eficientes para misturar o MEKP que os de mistura externa.*

7 – Manchas pretas. As manchas escuras que aparecem em pontos isolados de piscinas são causadas pela reação do cobalto com hipoclorito. Essa reação produz hidróxido de cobalto, que é insolúvel em água e tem cor escura. O cobalto em si não forma essas manchas. O hidróxido insolúvel e de cor preta é formado apenas se a bolha romper e liberar cobalto na água que contém hipoclorito. Portanto, as manchas negras acontecem apenas se houver ruptura das bolhas de água. Para evitar essas manchas faça o seguinte:

- *Evite excesso de cobalto. É claro que, ocorrendo a ruptura da bolha de água, a intensidade da mancha depende do teor de cobalto na resina ou no gelcoat. Quanto maior o teor de cobalto, maior é a intensidade das manchas escuras.*
- *Má dispersão do cobalto. Isso pode acontecer se a dispersão for feita em baixas temperaturas, abaixo de 23 °C. Nesses casos, o cobalto deve ser diluído em estireno antes de ser adicionado na resina ou no gelcoat.*
- *Bolhas grandes. Para romper, a bolha de água precisa ser grande. As dimensões das bolhas podem ser reduzidas usando resina e gelcoat isoftálicos.*

8 – Bolhas de ar. Grandes protuberâncias observáveis no gelcoat de peças expostas ao sol ou que passam por estufa. Essas protuberâncias são formadas por ar aprisionado no laminado, próximo ao gelcoat. Ao contrário das bolhas de água, que tem origem em

pequenas e inevitáveis falhas de laminação, as bolhas de ar são causadas por falhas grosseiras e inaceitáveis. Esse defeito tem apenas uma causa.

Falha grosseira de laminação. As bolhas de ar são causadas pelo aquecimento e expansão do ar contido nelas. Para causar protuberâncias visíveis, essas bolhas devem ter grandes dimensões e resultar de falhas grosseiras. Falhas grosseiras acontecem por negligência, ou quando a roletagem é feita em laminado muito espesso. A roletagem deve ser feita após a aplicação de cada lâmina. Nunca aplique várias lâminas, umas sobre as outras, sem fazer a roletagem de cada uma individualmente.

9 – Olho de peixe. Esses defeitos são pequenas manchas circulares observadas na superfície do gelcoat, e que algumas pessoas julgam parecidas com olho de peixe. Essas manchas resultam da formação de pequenas crateras que acontecem imediatamente após o gelcoat ser aplicado no molde. As crateras que formam olho de peixe têm as bordas mais altas que a parte central e não são percebidas pelo laminador que vê a superfície interna do gelcoat aplicado no molde. Porém, depois da peça ser extraída do molde, elas ficam visíveis na superfície externa, como manchas aproximadamente circulares. As crateras geradoras de olho de peixe abrem para dentro das peças, deixando lisa a superfície externa. As crateras convencionais, ao contrário, abrem para fora das peças, formando depressões superficiais.

Portanto, o defeito conhecido como olho de peixe, nada mais é que crateras invertidas observadas na superfície externa do gelcoat. A superfície do gelcoat é lisa nos locais dos olhos de peixe. As causas desse defeito são:

- *Ambiente contaminado com silicone. Partículas de silicone em suspensão podem depositar no gelcoat, causando pontos de baixa tensão superficial que retraem formando crateras invertidas interpretadas como olho de peixe. Além de silicone, outras substâncias de baixa tensão superficial, como óleo no ar de atomização, podem causar esse defeito.*
- *Gelcoat de pequena espessura. Pontos de cor diferente, parecidos com olho de peixe, podem surgir em locais onde o gelcoat for muito fino e não ter poder de cobertura suficiente. Esse defeito não forma crateras invertidas e, portanto, não caracteriza o olho de peixe tradicional, mas é citado para completar a exposição.*
- *Gelcoat de viscosidade muito alta, ou pouca atomização. Essa causa é essencialmente a mesma anterior. Se a viscosidade for muito alta ou se a atomização for insuficiente, o gelcoat não espalha no molde e deixa pontos de pouca espessura, que formam manchas tipo olho de peixe.*

10 – Falta de brilho. A peça sai do molde fosca, sem brilho. Brilho é um fenômeno superficial, e sua falta indica problema na superfície do molde ou da peça. Para ter alto brilho, a superfície deve ser lisa. As causas são:

- *Molde áspero. Os moldes ficam ásperos por acúmulo de desmoldante ou ataque de estireno. Essa aspereza se manifesta no gelcoat como falta de brilho.*

- *Desmoldante mal polido. Se o desmoldante não for polido de maneira correta, para dar ao molde uma superfície lisa e brilhante, o gelcoat fica áspero e sem brilho.*
- *Excesso de solvente ou de plastificante no desmoldante. O gelcoat fica fosco se aplicado sobre desmoldante úmido, antes da evaporação completa dos solventes, ou contendo excesso de plastificante. Isso acontece porque o estireno ataca o desmoldante.*
- *Excesso de pigmentos ou de cargas. Quanto menor o teor de partículas sólidas no gelcoat, maior é seu brilho. Brilho máximo é obtido aplicando a primeira demão de gelcoat sem cargas e sem pigmentos, seguida de outra pigmentada para dar cor e opacidade.*
- *Cura inadequada. O brilho aumenta com o grau de cura. Se a cura for deficiente por escassez de catalisador (nunca use menos que 1,5% de MEKP), ou porque o MEKP contém excesso de água oxigenada, ou outros motivos, a peça sai fosca do molde.*
- *Tempo de gel muito longo. Se o gelcoat tiver tempo de gel muito longo, o estireno contido nele ataca e dissolve a cera desmoldante, causando falta de brilho. O gelcoat não deve ser aplicado sobre molde frio, e o sistema de cura deve ser ajustado para dar tempo de gel curto.*
- *Moagem inadequada dos pigmentos. Pigmentos aglomerados e mal moídos dão pouco brilho. Os pigmentos devem ter tamanho de partículas menores que fineza 7 na escala Hegman. O mesmo argumento pode ser aplicado às cargas minerais.*

11 – Perda de brilho. A peça sai do molde lisa e brilhante, mas fica fosca depois de desmoldada. Para manter o brilho, o gelcoat deve curar em contato com o molde. As causas desse defeito são:

- *Desmoldagem prematura. Se a peça for desmoldada antes de curar, o molde não oferece resistência ao encolhimento e o gelcoat desenvolve micro-rugas que são percebidos como perda de brilho. Notar que a peça sai do molde com a superfície lisa e brilhante, mas ao completar a cura sem contato com o molde, o brilho é perdido. Para evitar isso, a peça não deve ser desmoldada antes de esfriar.*
- *Cura inadequada. Se o teor de catalisador for insuficiente, ou por outros motivos o gelcoat não atingir cura adequada, a peça lisa e brilhante perde o brilho com o tempo devido ao encolhimento resultante da perda de estireno. No caso de desmoldagem prematura a perda de brilho é percebida de imediato, logo após a peça esfriar. No caso de cura inadequada, a perda de brilho demora mais para ser percebida.*
- *Ação do intemperismo. Os raios solares de alta energia e as partículas sólidas carregadas pelo vento podem destruir a lisura superficial do gelcoat. No longo prazo o intemperismo torna o gelcoat áspero e fosco.*

12 – Aspereza. A aspereza se manifestam como falta de brilho, como vimos no item anterior. Em alguns casos essa aspereza é muito acentuada e pode ser percebida pelo tato. As causas são:

- *Acúmulo de desmoldante. O acúmulo de cera no molde produz uma crosta áspera que é copiada na peça. Os moldes que usam cera desmoldante devem ser polidos periodicamente.*
- *Overspray: Overspray é o termo em Inglês para designar o material (fibras, resina, gelcoat), que cai fora do molde quando a laminação é feita com pistola. Se os moldes ficarem muito próximos uns dos outros durante a aspersão, o overspray de uns pode cair nos outros e deixar neles esses resíduos ásperos.*
- *Moagem deficiente. Os pigmentos devem ser bem moídos, de preferência em moinhos de 3 rolos.*
- *Partículas muito grandes. Da mesma maneira que os aglomerados de pigmentos, as cargas de partículas grandes também causam aspereza.*
- *Ângulo de aspersão muito baixo. Se a aspersão for feita com o jato muito inclinado, tangenciando a superfície do molde, algumas gotículas de gelcoat podem ser atiradas a grandes distâncias. Se o molde for muito grande, ou se a aplicação for interrompida, essas gotículas podem secar antes de receber o resto do gelcoat e causar asperezas. Esse problema é semelhante ao causado por overspray.*
- *Atomização excessiva: Excesso de atomização pode causar respingos de gotículas em moldes próximos. Essas gotículas são pequenas e secam com rapidez, deixando sobre o molde um resíduo de pequenas partículas sólidas, que causam aspereza. Para evitar esse problema, e também para minimizar a emissão de estireno, o gelcoat e o laminado estrutural devem ser aplicados com a menor atomização possível. Outra medida óbvia é evitar que os moldes fiquem muito próximos durante a laminação.*
- *Leque muito aberto. Leques muito abertos causam excesso de overspray e depósito de gotículas no molde. Como vimos, essas gotículas secam contaminando o molde e causando aspereza.*
- *Acúmulo de poeira ou outras partículas sólidas. Isso acontece se o molde permanecer muito tempo descoberto e sem proteção. Poeira ou partículas sólidas que caem do teto ou são trazidas pelo vento podem acumular no molde e causar aspereza.*

13 – Porosidade. O termo porosidade designa grande densidade de pequenas bolhas na massa de gelcoat. Essas bolhas podem resultar da oclusão de ar durante a mistura do catalisador, ou podem ser geradas por oxigênio liberado pela reação do cobalto com a água oxigenada do MEKP. Esse último caso é mais comum em gelcoats isoftálicos. As causas são:

- *Viscosidade muito alta. Se a viscosidade do gelcoat for muito alta, o ar e os gases têm dificuldade para escapar, ficando ocluídos na massa. Os aditivos desaerantes facilitam a remoção dessas bolhas gasosas.*
- *Aplicação em uma demão. O ar tem dificuldade para escapar de camadas espessas, aplicadas com uma passada da pistola, ou do pincel, ou do rolo de pintor. O ideal é fazer a*

aplicação com várias passagens leves, para facilitar o escape do ar. Essa recomendação não vale se a porosidade for proveniente de oxigênio gerado pela decomposição da água oxigenada. Esse oxigênio é formado depois da laminação.

- *MEKP contendo excesso de água oxigenada. Como dissemos, o oxigênio proveniente da decomposição da água oxigenada pode gerar porosidade. É claro que quanto menor o teor de água oxigenada, menor será a incidência desse problema.*
- *Atomização excessiva. As partículas muito pequenas de gelcoats atomizados em excesso favorecem a oclusão de ar.*
- *Oclusão de ar ao misturar o catalisador. Quando o gelcoat é aplicado manualmente com trincha ou rolo, ou com pistola sem injeção de catalisador, o MEKP deve ser misturado nele antes da aplicação. É claro que essa mistura deve ser feita de modo a minimizar a oclusão de ar. Além disso, antes de ser aplicado, o gelcoat deve descansar alguns minutos para desaerar. Os aditivos desaerantes são úteis para facilitar essa desaeração. Como alternativa, o gelcoat pode ser filtrado para reter as bolhas de ar.*
- *Água no MEKP e no gelcoat. Excesso de água aumenta a viscosidade do gelcoat, dificultando o escape de ar.*

14 –Buracos de alfinete

Descrição: Pequenas depressões ou falhas na superfície do gelcoat, parecidas com furos de agulha ou alfinete. Os buracos de alfinete distinguem-se da porosidade por ocorrer apenas na superfície, enquanto a porosidade acontece em toda massa. Os dois problemas são semelhantes e têm muitas causas comuns.

- *Overspray. As gotículas de gelcoat ou de resina que respingam nos moldes secam e deixam partículas que geram buracos de alfinete.*
- *Poeira no molde. Partículas de pó no molde, como as de overspray, podem causar buracos de alfinete.*
- *Alta viscosidade. Os gelcoats muito viscosos têm dificuldade em espalhar e molhar a superfície do molde, facilitando a ocorrência desse defeito.*
- *Excesso de atomização: Atomização excessiva aumenta a oclusão de ar e o overspray. A pressão do ar deve ser a menor possível.*
- *Jato muito inclinado: Como já dissemos, jato muito inclinado, quase paralelo à superfície do molde, incrementa o overspray e deposita gotículas no molde. Essas gotículas secam e formam o núcleo para os buracos de alfinete. O jato de gelcoat deve ficar perpendicular à superfície do molde.*
- *Oclusão de ar ao misturar o MEKP. Quando o gelcoat é aplicado manualmente com rolo ou pincel, ou com pistola sem injeção de catalisador, o MEKP deve ser misturado nele antes de*

ser aplicado. Como dissemos, essa mistura aprisiona ar que deve ser eliminado por filtragem ou com aditivos desaerantes.

- Incompatibilidade entre o gelcoat e o desmoldante. Os buracos de alfinete podem acontecer com maior intensidade se o gelcoat tiver dificuldade em molhar e espalhar sobre o desmoldante. Os gelcoats usados em moldes tratados com desmoldantes semi-permanentes devem ser aditivados para essa contingência.*
- Água no MEKP e no gelcoat. Excesso de água no gelcoat aumenta a viscosidade e pode dificultar o escape do ar ocluído.*

15 – Enrugamento. O gelcoat tem aparência enrugada, que alguns acham parecida com couro de elefante (elephant hide) e outros com couro de crocodilo (crocodile hide). Esse enrugamento é percebido apenas após a desmoldagem e acontece porque o gelcoat não resiste ao ataque do estireno contido na resina de laminação. As causas seguintes são aplicáveis

- Laminação prematura. O laminado estrutural não deve ser aplicado antes do gelcoat atingir o tempo de toque.*
- Resina de laminação com tempo de gel muito longo. O gelcoat é atacado pelo estireno da primeira lâmina estrutural. É claro que quanto maior o tempo de gel dessa lâmina, maior é a intensidade do ataque. Assim, esse tempo de gel deve ser curto para não enrugar o gelcoat.*
- Cura insuficiente. Se o teor de catalisador for muito baixo, ou se a temperatura ambiente for muito baixa, o gelcoat não cura o suficiente para resistir ao ataque do estireno.*
- Cura inadequada. O uso de catalisador em excesso, ou contendo muita água oxigenada, podem causar cura inadequada e tornar o gelcoat suscetível ao ataque do estireno.*
- Molde muito frio. Se o molde estiver muito frio, o gelcoat não cura e enruga quando atacado pelo estireno.*
- Espessura insuficiente. O estireno da resina de laminação sempre ataca o gelcoat. Aliás, esse ataque é necessário e desejável para aderir o gelcoat ao laminado estrutural. Porém, se a espessura do gelcoat for muito pequena, menor que 0,3 mm, ele pode enrugar ao ser atacado.*
- Baixa tixotropia. Se o gelcoat tiver baixa tixotropia ele pode escorrer e ficar com espessura muito pequena, insuficiente para resistir o ataque do estireno.*

16 – Casca de laranja. Nesse tipo de defeito, a superfície do gelcoat desenvolve pequenas ondulações que os Americanos julgam parecidas com casca de laranja (orange peel). Os Brasileiros de Caxias do Sul acham que esse defeito é mais parecido com celulite. Seja como for, a casca de laranja é bem diferente do enrugamento e tem causas distintas. O enrugamento é causado por ataque do estireno, enquanto a casca de laranja é causada por transferência ou retratação de irregularidades presentes na superfície do

gelcoat sem contato com o molde. O enrugamento é um defeito grave, que deve ser reparado, ao passo que a casca de laranja só é crítica em peças classe A, que exigem acabamento liso e esmerado. As causas seguintes são aplicáveis

- *Falta de nivelamento. A superfície do gelcoat sem contato com o molde é ondulada e parecida com casca de laranja. Essas irregularidades podem retratar na superfície lisa, reproduzindo nela esse padrão. Se a superfície sem contato com o molde fosse lisa e nivelada, sem ondulações, a casca de laranja não aconteceria. Existem aditivos que promovem o auto-nivelamento do gelcoat e minimizam a incidência de casca de laranja. Esses aditivos são conhecidos como auto-niveladores ou auto-nivelantes.*
- *Falta de atomização. Gelcosts com pouca atomização não nivelam bem podem formar cascas de laranja.*
- *Gelcoat muito viscoso. Da mesma maneira que a falta de atomização, a alta viscosidade do gelcoat pode dificultar o nivelamento formar cascas de laranja.*
- *Alta temperatura no laminado estrutural. Ao esfriar, o laminado estrutural encolhe e repuxa o gelcoat. Quanto mais alta a temperatura de cura, maior é esse encolhimento e maior é a tendência em imprimir ou transferir o enrugamento para a superfície lisa do gelcoat. Para minimizar esse problema, alguns laminadores aplicam uma barreira de baixo encolhimento entre o gelcoat e o laminado estrutural. Essa camada, conhecida como barreira anti-retratação, isola o gelcoat e minimiza o repuxe. A barreira anti-retratação pode ser feita com espuma sintática, ou com resina poliéster contendo alto teor de carga inerte. A redução do pico exotérmico pode ser obtida da seguinte maneira:*
 - 6. *Usar resina menos reativa*
 - 7. *Reduzir o teor de catalisador*
 - 8. *Evitar altos teores de resina. As peças críticas podem ser raspadas para eliminar excesso de resina.*
 - 9. *Não laminar mais de 3 mm por vez. As peças críticas, que exigem excelente qualidade superficial, devem ser laminadas em estágios, 3 mm por vez, esperando o esfriamento das lâminas anteriores antes de aplicar as seguintes.*
 - 10. *Usar naftenato de cobre para reduzir o pico exotérmico.*
- *Desmoldagem prematura. Para melhor resistir ao encolhimento do laminado estrutural, o gelcoat deve curar em contato com o molde. A desmoldagem prematura, feita antes da peça esfriar, deixa o gelcoat sem capacidade de resistir ao encolhimento do laminado estrutural. Para minimizar casca de laranja, as peças devem estar bem curadas antes de ser desmoldadas.*
- *Cura insuficiente ou inadequada. Quanto mais avançada a cura do gelcoat, maior é sua capacidade de resistir ao encolhimento do laminado estrutural. Variáveis como tempo de espera para aplicar o laminado estrutural, pico de temperatura na cura, espessura do gelcoat, teor de catalisador, etc, são importantes para minimizar a casca de laranja.*

- *Pouca espessura. Para um mesmo grau de cura, quanto maior a espessura do gelcoat, melhor é sua capacidade de resistir ao repuxo do laminado estrutural.*

17 – Ondulações. As ondulações no gelcoat podem ser observadas quando a superfície da peça reflete a luz. Esse defeito é intrigante, porque as ondulações se manifestam apesar do molde ter superfície lisa. As ondas do defeito que estamos chamando de “ondulação” são maiores que as observadas na celulite. É por isso que os Americanos costumam se referir às ondas grandes pelo termo “long-term waviness”, contra “short-term waviness”, que é aplicado para designar as ondas curtas da celulite.

As ondas curtas da celulite são refletidas da superfície do gelcoat sem contato com o molde. As ondas grandes, que estamos chamando de ondulações, resultam de irregularidades na distribuição das fibras no laminado. Essas desigualdades causam variações de aquecimento e de encolhimento, que repuxam e ondulam a superfície da peça. As causas são

- *Tempo de espera. A laminação prematura, antes do gelcoat curar, acentua a manifestação dessas ondas. O mecanismo que explica esse defeito é similar ao da celulite, exceto que ele é causado por falta de uniformidade na distribuição das fibras.*
- *Cura insuficiente ou inadequada. Se o gelcoat curar de maneira inadequada (excesso de catalisador), ou tiver cura insuficiente (escassez de catalisador, molde frio, etc), ele fica mais suscetível a ondular, mesmo se o tempo de espera for adequado.*
- *Desmoldagem prematura. Quando a peça completa a cura fora do molde, o gelcoat tem pouca resistência ao repuxamento.*
- *Pico exotérmico muito alto. Quanto mais alto o pico exotérmico, maior o encolhimento, e maior o repuxo do gelcoat. Altos picos podem ser evitados fazendo a laminação com resina menos reativa, ou reduzindo o teor de catalisador, ou adicionando naftenato de cobre.*
- *Má regulação da laminadora. A máquina aspersora deve ser regulada para produzir um leque homogêneo e com distribuição uniforme de vidro e de resina.*

18 – Desenho de fibras. Esse defeito é caracterizado pela reprodução do desenho das fibras na superfície do gelcoat, especialmente se a observação for feita sob luz refletida. Esse é um defeito similar à ondulação e à celulite, já discutidos. O desenho de fibras, assim como a celulite e a ondulação, são defeitos de gelcoats que resultam da transferência de padrões presente na superfície sem contato com o molde, para a superfície em contato com o molde. No caso da casca de laranja esse padrão é representado por irregularidades do próprio gelcoat. No caso das ondulações, o padrão está na distribuição irregular das fibras. E no presente caso, ele vem das mechas de fibras de vidro. As causas são as já conhecidas.

- *Laminação prematura. Exatamente como no caso da casca de laranja.*
- *Cura insuficiente. Idem, como no caso da casca de laranja.*

- *Pouca espessura. Idem, casca de laranja.*
- *Desmoldagem prematura. Idem, casca de laranja*
- *Alta temperatura do laminado estrutural. Idem, casca de laranja.*
- *Mechas muito grossas. Quanto mais grossas as mechas das fibras, maior é a incidência do desenho delas. Esse defeito pode ser minimizado usando mechas finas sobre o gelcoat. Tecidos de malha muito aberta, como os woven-rovings, têm desenho de fibras muito acentuado e não devem ser usados diretamente sobre gelcoats.*

19 – Estrias e manchas no gelcoat. Manchas e estrias são causadas por contaminação, separação de pigmentos ou irregularidade de espessura. A luz passa com facilidade nos locais onde o gelcoat tem pouca espessura e menor poder de cobertura, dando a impressão de manchas ou estrias na superfície.

- *Escorrimento do gelcoat. O escorrimento causa variação de espessura e dá a impressão de estrias ou manchas.*
- *Pouca atomização. Falta de atomização pode acentuar as variações de espessura que causam esse defeito.*
- *Separação de pigmentos. A separação de pigmentos muda a cor e a opacidade do gelcoat, levando ao surgimento de manchas e estrias.*
- *Presença de óleo na linha de ar comprimido. A contaminação com óleo proveniente do ar comprimido muda o índice de refração do gelcoat e causa manchas.*
- *Gelcoat aplicado com pincel. A aplicação com pincel deixa a espessura desuniforme e cheia de estrias. De preferência o gelcoat deve ser aplicado com pistola.*
- *Pistola muito próxima do molde. Se a pistola ficar muito próxima do molde, o jato pode arrastar o gelcoat aplicado no molde e deixar estrias superficiais.*
- *Falta de uniformidade na espessura. Como dissemos, a luz passa nos locais de pequena espessura e deixa a impressão de laminado manchado ou estriado.*

20 – Queimada. O gelcoat apresenta aparência queimada, com manchas amarelas. Esse defeito é causado por respingos de catalisador.

- *Respingos de catalisador. Se as conexões da mangueira de MEKP não estiverem bem apertadas, o catalisador pode vazar e cair sobre o gelcoat, causando manchas com aparência queimada.*

21 – Trincas. As trincas visíveis no gelcoat podem acontecer durante a desmoldagem, indicando problema de processo, ou depois da peça ser colocada em serviço, o que indica

deficiência de projeto ou uso abusivo. Trincas são defeitos exclusivos de gelcoats, que nunca ocorrem em laminados.

- *Abuso na desmoldagem. Os martelos de borracha devem ser usados com muita cautela. Excesso de vigor nas marteladas pode trincar o molde ou a peça. A desmoldagem feita com ar comprimido também pode trincar o gelcoat.*
- *Desmoldagem prematura. A peça deve estar fria e em adiantado estado de cura antes de ser desmoldada. Os gelcoats “verdes”, com cura incompleta, são muito frágeis e suscetíveis a trincas.*
- *Concentração de tensões. Os gelcoats podem trincar em cantos com ângulos vivos*
- *Choque térmico. Choque térmico não é causa comum de trincas de gelcoats. Porém, isso pode acontecer em variações bruscas e extremas de temperatura, como por exemplo quando containers isotérmicos que transportam suco congelado são lavados com vapor.*
- *Choque mecânico. Não é raro observar peças trincadas devido a choque mecânico, principalmente se o impacto ocorrer do lado oposto ao gelcoat.*
- *Gelcoat muito espesso. Quanto maior a espessura do gelcoat, maior sua suscetibilidade a trincas. A espessura do gelcoat não deve exceder 0,5 mm.*
- *Gelcoat com excesso de estireno. Gelcoats contendo excesso de estireno podem desenvolver trincas quando o estireno evapora. Essas trincas têm padrão análogo ao das observadas em lamas de poças d’água que trincam ao secar.*
- *Gelcoats com excesso de carga. Quanto mais elevado o teor de cargas, maior é a suscetibilidade de trincas.*
- *Gelcoats laminados sobre massa plástica. As massas plásticas têm alto teor de cargas e alta suscetibilidade a desenvolver trincas, que são transferidas ao gelcoat.*
- *Gelcoat muito rígido. Os gelcoats de resina rígida têm melhor resistência às intempéries e melhor brilho que os de resina flexível, porém são mais suscetíveis a trincas.*

22 – Desbotamento. A ação prolongada dos raios solares (ultravioleta) pode desbotar, descolorir e amarelar gelcoats. Os raios UV não penetram nos laminados e seus efeitos se limitam apenas à superfície das peças que ficam expostas ao Sol. Os danos causados pelos raios UV são considerados cosméticos e em nada afetam o desempenho estrutural dos laminados.

- *Excesso de estireno, ou resina pouco reativa. As matérias-primas que contém grupos aromáticos, como estireno, anidrido ftálico e ácido isoftálico, têm baixa resistência aos raios UV. Assim, as resinas pouco reativas, que contém excesso de ácido iso ou anidrido orto, têm pior resistência aos raios UV que as mais reativas. Da mesma maneira, excesso de estireno também piora a resistência aos raios solares. A redução do teor de estireno pode ser*

conseguida substituindo parte dele por outro solvente reativo não aromático, como o metacrilato de metila, ou usando gelcoats de baixo teor de estireno. Atualmente podem ser encontrados gelcoats de baixos teores, com 25% - 30% de estireno, contra os 40% - 45% normalmente usados. Para melhor resistência às intempéries, o gelcoat não deve ser diluído em excesso de estireno.

- *Pigmentos inadequados. Pigmentos de baixa solidez podem mudar de cor, ou desbotar, quando expostos à luz solar. Os gelcoats expostos ao sol por longos períodos devem ser formulados com pigmentos de alta solidez.*
- *Ausência de absorvedor de UV. Existem aditivos que absorvem e dissipam a energia dos raios ultravioleta, impedindo que eles ataquem o gelcoat. Infelizmente os absorvedores de UV são consumidos nesse processo e perdem sua eficácia após alguns anos (3 a 4 anos) de exposição.*

Apêndice

Ondulações e marcações em gelcoats

Este apêndice foi escrito no século passado em resposta a uma consulta feita pela Marcopolo.

A marcação de gelcoats por desenho de fibras ou por ondulações (celulite ou casca de laranja) tem duas causas. A primeira é o encolhimento da resina no processo de cura. A segunda é o ataque do gelcoat pelo estireno da resina de laminação. Se essas causas forem eliminadas, essas marcações e ondulações deixam de existir.

Infelizmente não há como evitar o ataque ao gelcoat pelo estireno contido na resina de laminação. Podemos tomar medidas de processo que minimizem esse ataque, porém não é possível eliminá-lo de todo e por completo. Quanto ao encolhimento da resina, também é impossível eliminá-lo por completo. As ondulações e marcações do gelcoat podem ser minimizadas, mas não podem ser totalmente eliminadas nas peças laminadas manualmente ou com pistola.

A seguir, algumas sugestões para minimizar esse problema.

1 – Curar o gelcoat em estufa. Os gelcoats curados em estufa atingem um grau de cura (interligação) mais avançado e assim ficam menos suscetíveis ao ataque do estireno da resina de laminação. A temperatura da estufa não deve exceder 55 graus centígrados para evitar danos aos moldes.

2 - Reduzir o tempo de gel da resina de laminação. Quanto menor o tempo de gel da resina de laminação, menor é o tempo que o estireno tem para atacar e marcar o gelcoat. O tempo de gel pode ser reduzido aumentando o teor de catalisador ou aquecendo a resina, ou ainda passando o laminado em estufa imediatamente após a roletagem. Notar que agora estamos nos referindo à estufa de cura do laminado e não à de cura do gelcoat.

O uso de estufa ajuda reduzir o tempo de ataque do estireno, e isso ajuda a minimizar o desenho das fibras e a celulite. A temperatura da estufa de cura do laminado não pode ser alta por duas razões. Em primeiro lugar as temperaturas altas reduzem a vida do molde. Em segundo lugar, altos picos de temperatura causam encolhimento excessivo da resina (ao estriar) e isso pode ter efeito maléfico na marcação do gelcoat. Se por um lado altas temperaturas reduzem o tempo de ataque ao gelcoat, por outro elas geram picos altos que causam encolhimento excessivo e marcam o gelcoat. Assim, a temperatura da estufa pode melhorar ou piorar as marcações e ondulações. Para preservar os moldes, essa temperatura não deve exceder 55 graus Celcius.

3 - Aumentar a espessura do gelcoat. O estireno da resina de laminação ataca apenas a massa de gelcoat que fica exposta a ele, isto é, a massa localizada na superfície que não fica em contato com o molde. Esse ataque depende do grau de cura do gelcoat (quanto maior o grau de interligação, menor o ataque) e do tempo de exposição do gelcoat à resina de laminação no estado líquido, antes dela gelar. As sugestões 1 e 2 vistas acima levam em conta esses fatos. É fácil entender que quanto maior for o tempo de exposição e menor o grau de cura (interligação) do gelcoat, maior será o ataque. Esse ataque é progressivo e gradual, podendo se manifestar como ondulações ou como enrugamento em gelcoats de pequena espessura. Os gelcoats de grande espessura são menos suscetíveis a esse problema. Assim, quanto maior a espessura do gelcoat, menos suscetível ele será a enrugamento, a ondulações e a marcações. Recomendamos usar gelcoat com espessura seca (isto é, após curado) de 0,5 mm.

4 - Usar 8 lâminas no cortador. Quanto maior o número de lâminas no cortador das fibras, mais homogêneo será o laminado e menor será a ocorrência de áreas ricas em resina, suscetíveis a encolhimento exagerado e consequente marcação do gelcoat. As 8 lâminas devem estar em bom estado, assim como o rolo de borracha, para assegurar bom corte e espalhamento das fibras. Laminados homogêneos marcam menos os gelcoats.

5 - Alto teor de vidro. Quanto maior o teor de vidro (e de cargas) no laminado, menor será a marcação do gelcoat. Aconselho manter o teor de vidro em 35%, com as fibras cortadas curtas, como sugerido no item 4.

6 - Usar carga mineral. Quanto mais elevado o teor de carga, menor é o encolhimento do laminado e menor é a marcação do gelcoat. Calcita (carbonato de cálcio moído) é a melhor carga para o processo de laminação com pistola, porque não causa desgaste excessivo na laminadora e porque tem pouco efeito na viscosidade da resina.

7 - Não molhar o laminado após a laminação. É prática comum, no Brasil, dar uma passada final de resina sobre o laminado. Essa camada de resina causa dois problemas. Em primeiro lugar, ela dificulta a eliminação das bolhas de ar. Em segundo, ela deixa uma capa de espessura não homogênea de resina na superfície que, ao curar, causa marcação no gelcoat.

8 - Usar resina de baixo encolhimento. As resinas de baixo encolhimento, como as DCPD, devem ser usadas no gelcoat e também para a laminação.

9 - Aquecer o gelcoat e a resina de laminação. As vantagens de aquecer a resina e o gelcoat são óbvias. O tempo de laminação fica mais curto, as viscosidades ficam menores, a cura melhora e o processo fica mais controlável. Melhor controle do processo significa menor variabilidade e menor probabilidade de marcação do gelcoat.

10 - Usar gelcoat auto-nivelante. Os gelcoats auto-nivelantes não deixam marcas com aparência de cascas de laranja, marcas essas que podem retratar na superfície da peça após a cura.

11 – Usar barrier coat. A barrier coat é uma lâmina, ou barreira, de resina com alto teor de cargas – digamos 50% de calcita – que é aplicada com espessura de 1,0 mm sobre o gelcoat para isolá-lo do laminado estrutural e minimizar sua marcação pelo laminado estrutural.

Capítulo 12

Emissão de Estireno

1 – Introdução. Além de interligar e curar as resinas poliéster insaturadas, o estireno atua também como solvente, permitindo que elas sejam usadas no estado líquido e na temperatura do ambiente. Como qualquer solvente, o estireno tem baixo peso molecular e é volátil. A evaporação acontece principalmente durante a aplicação e a cura da resina ou do gelcoat. Outras operações como mistura de ingredientes e lavagem de ferramentas também emitem estireno, mas em menor quantidade. A emissão de estireno deve ser controlada para evitar poluição do ambiente, desconforto aos laminadores e evitar desperdícios.

2 – Controle da perda de estireno. A taxa de evaporação do estireno é determinada por oito fatores, dos quais quatro podem ser controlados pelos fabricantes. A seguir listamos os fatores controláveis e os não controláveis que determinam a emissão de estireno nos processos de laminação manual e com pistola.

2.1 – Fatores controláveis. Os quatro fatores controláveis são:

5. **Teor de estireno.** *A emissão diminui com a redução do teor de estireno na resina ou no gelcoat. Assim, uma maneira de abater a emissão é usar resinas de baixo peso molecular, que aceitam baixos teores de estireno. Isso, porém, não pode ser feito em todos os casos. Por exemplo, as resinas usadas em ambientes agressivos devem ter altos teores de estireno para compensar os altos pesos moleculares e as altas viscosidades.*
6. **Controle da aspersão.** *O controle da aspersão pode reduzir significativamente a emissão de estireno. Esse controle abrange 3 pontos.*
 - *Trabalhar com a menor pressão possível na bomba de resina*
 - *Treinar o laminador em técnicas adequadas*
 - *Usar flanges nas bordas dos moldes para reduzir o “overspray”, isto é, a quantidade de resina que cai fora do molde durante a laminação com pistola.*
7. **Atomização.** *A resina ou gelcoat pode ser aplicada sem atomização, como na laminação manual, ou com equipamentos do tipo “flow-coat” ou “flow-chop”. A atomização produz emissão excessiva porque reduz o tamanho das gotas de resina ou gelcoat, aumentando assim a área de evaporação. As laminadoras modernas passaram por vários aperfeiçoamentos para diminuir a atomização. As antigas, que usavam ar para atomização foram substituídas pelas “airless”, que atomizam a resina ou gelcoat sem ar. Mais recentemente foram desenvolvidas as laminadoras “flow-chop”, que aplicam a resina sem atomização e têm emissão igual à da laminação manual. Essas não servem para aplicar gelcoats. Os gelcoats devem ser aplicados com atomização, de preferência com pistolas do tipo airless.*

8. **Uso de supressores.** Supressores são aditivos que migram para a superfície da peça, onde formam uma barreira que reduz a evaporação do estireno. Os supressores formam filme apenas quando a resina estiver em repouso e não funcionam durante a aplicação e a roletagem.

A tradicional solução de parafina, usada para minimizar a inibição de cura e impedir a pegajosidade de resinas que curam expostas ao ar, funciona muito bem como supressor. Porém, a parafina pode impedir aderência e causar delaminação. Os supressores modernos são feitos com parafinas modificadas ou aditivadas para reduzir a emissão sem prejudicar a aderência. As resinas orto e iso usam supressores específicos, diferentes dos usados para as viniléster e as DCPD. Assim, antes de adicionar supressores na resina ou no gelcoat, o laminador deve se convencer que a aderência não será prejudicada e que o aditivo é indicado para a resina sendo usada.

2.2 – Fatores não controláveis. Os quatro fatores não controláveis são:

5. **Espessura.** A evaporação é um fenômeno de superfície. Peças com superfícies iguais têm perdas por evaporação iguais, independentes da espessura. Assim, a emissão de peças espessas pode ser reduzida fazendo a laminação em uma etapa, sem esperar a cura das camadas anteriores. Porém, como a espessura é determinada pelas exigências estruturais da aplicação, não é possível controlar a emissão especificando a espessura.
6. **Temperatura.** A temperatura da resina ou do gelcoat tem influência marcante na taxa de evaporação. Porém, da mesma maneira que não é possível controlar a emissão especificando a espessura do laminado, também não é possível especificar a temperatura. Assim, a temperatura não serve como parâmetro de controle da emissão.
7. **Tempo de gel.** O estireno evapora enquanto permanece livre, sem interligar com a resina. A emissão é intensa no estado líquido e diminui com o avanço da cura. Apesar da emissão depender do tempo de gel, na prática esse tempo é determinado pelo processo, sem controle do fabricante. Portanto, o tempo de gel não serve como controle da emissão de estireno.
8. **Vazão.** A vazão, isto é, a quantidade de material laminada por minuto, deve ser ajustada conforme o tamanho da peça. As peças grandes são laminadas com vazões maiores que as peças pequenas. Assim, a vazão é definida pelo tamanho da peça e não serve para controlar a emissão.

Ao contrário do esperado, o uso de cargas na resina ou no gelcoat, não afeta a emissão de estireno. As cargas ficam totalmente envolvidas e encapsuladas pela resina e por isso não afetam a taxa de evaporação que, como sabemos, é um fenômeno superficial.

3 – Como estimar a emissão média. A quantidade de estireno perdida por evaporação pode ser estimada levando em conta os fatores listados anteriormente. Assim,

conhecendo os oito fatores mencionados, é possível fazer uma estimativa razoável da emissão. Porém, um modelo completo, que incluísse todos esses fatores, seria muito complexo para uso regular e teria pouco valor prático.

A **CFA – Composites Fabricators Association** – desenvolveu um modelo simplificado, fácil de aplicar e que usa como parâmetros os quatro fatores controláveis. Os fatores não controláveis, não aparecerem de forma explícita no modelo, mas foram levados em conta pelos valores médios embutidos nos coeficientes da equação. O modelo CFA estima a emissão média anual de empresas supondo peças com espessura entre 2,0 mm e 3,0 mm, e capturando de maneira implícita os valores médios da temperatura, do tamanho das peças e das vazões.

O modelo CFA é bom para estimar emissões médias, mas não tem boa precisão para estimar a emissão de peças específicas.

O modelo proposto pela CFA é como segue

$$\text{Emissão(\%)} = (0,714 \times K_1 - 18) \times K_2 \times K_3$$

Onde

Emissão(%) é a quantidade de estireno evaporada, em percentagem da resina processada

K₁ é a média ponderada dos teores de estireno no gelcoat e na resina, em percentagem

K₂ = 1,00 Sem supressor de evaporação

K₃ = 0,62 Com supressor de evaporação

K₃ = 1,00 Aspersão sem controle

K₃ = 0,77 Aspersão controlada

K₃ = 0,51 Laminação sem aspersão (manual ou flow-chop)

O modelo CFA é usado para estimar a emissão média em empresas que usam os processos de laminação manual ou com pistola. A emissão é expressa em função dos quatro parâmetros controláveis, sendo os não controláveis embutidos como médias nos coeficientes da expressão matemática. O modelo serve para estimar a emissão total dos laminados, isto é, a soma das emissões das lâminas estruturais e dos gelcoats.

É um modelo confuso, porque o gelcoat e a resina de laminação podem ter teores de estireno diferentes e podem ser aplicados por processos também diferentes. Como exemplo, o gelcoat pode ter 40% de estireno e a resina apenas 30%. O gelcoat pode ser aplicado com pistola, enquanto a resina pode ser laminada manualmente. Essas situações complicam o uso do modelo CFA na prática. Mais adiante apresentamos um modelo específico para estimar a emissão de gelcoats.

Vamos ver alguns exemplos de uso do modelo CFA.

Exemplo 1. *Suponhamos uma empresa que use anualmente 100 toneladas de resina com 40% de estireno e 20 toneladas de gelcoat com 45% de estireno. A laminação é feita com pistola, sem controle e sem aditivo supressor.*

Vamos calcular K_1

$$K_1 = \frac{100 \times 0,40 + 20 \times 0,45}{120} = 0,41 \text{ (41\%)}$$

Nesse caso, $K_1 = 41,0\%$ (teor médio de estireno), $K_2 = 1,0$ (resina sem supressor) e $K_3 = 1,0$ (aspersão sem controle). De acordo com o modelo CFA a emissão, expressa em percentagem da resina, é

$$\text{Emissão(\%)} = (0,714 \times K_1 - 18) \times K_2 \times K_3$$

$$\text{Emissão(\%)} = (0,714 \times 41 - 18) \times 1,0 \times 1,0$$

$$\text{Emissão(\%)} = 11,3\%$$

A quantidade de estireno perdida por evaporação em 1 ano é

$$\text{Estireno perdido} = 0,113 \times 120\,000 = 13\,500 \text{ kg/ano}$$

O modelo CFA diz que se a laminação for feita a pistola, sem agente supressor e sem controle, o estireno evaporado corresponde a 11,3% do peso total de resina e de gelcoat. Como a empresa processa 120 toneladas (100 de resina e 20 de gelcoat) por ano, a perda anual de estireno é 13,5 toneladas. Essa perda se manifesta como redução na espessura das peças.

Exemplo 2. Se a empresa do exemplo anterior usar resina com 30% de estireno e gelcoat com 35% de estireno, o valor de K_1 passa a ser

$$K_1 = \frac{100 \times 0,30 + 20 \times 0,35}{120} = 0,31 \text{ (31\%)}$$

Suponhamos também que a empresa trabalhe com agentes supressores ($K_2 = 0,62$) e com aspersão controlada ($K_3 = 0,77$).

A emissão e a perda anual de estireno nesse caso passam a ser

$$\text{Emissão(\%)} = (0,714 \times K_1 - 18) \times K_2 \times K_3$$

$$\text{Emissão(\%)} = (0,714 \times 31 - 18) \times 0,62 \times 0,77$$

$$\text{Emissão(\%)} = 2,0\%$$

A quantidade de estireno perdida por evaporação em 1 ano é

$$\text{Estireno perdido} = 0,02 \times 120\,000 = 2\,400 \text{ kg/ano}$$

Exemplo 3. Aproveitando o mesmo caso, se a direção da empresa além de usar resina com aditivo supressor e com baixo teor de estireno, decidir também não atomizar a resina ($K_3 = 0,51$), seja usando laminadora “flowchop”, ou o processo de laminação manual, a perda de estireno por evaporação passa a ser

$$\text{Emissão(\%)} = (0,714 \times K_1 - 18) \times K_2 \times K_3$$

$$\text{Emissão(\%)} = (0,714 \times 31 - 18) \times 0,62 \times 0,51$$

$$\text{Emissão(\%)} = 1,3\%$$

A quantidade de estireno perdida por evaporação em 1 ano é

$$\text{Estireno perdido} = 0,013 \times 120\,000 = 1\,500 \text{ kg/ano}$$

Esses exemplos ilustram o uso do modelo CFA para estimar a perda média de estireno em todo o laminado. Vamos ver agora um modelo que estima apenas a perda de estireno do gelcoat.

4 – Emissão de estireno em gelcoats. Em virtude das diferenças de espessura, a emissão relativa de estireno nos gelcoats é muito maior que nas resinas de laminação. A CFA não desenvolveu um modelo específico para a emissão de gelcoats, porém publicou dados suficientes para que esse modelo pudesse ser facilmente desenvolvido. Usando os números da CFA, a emissão de estireno em gelcoats pode ser estimada pela expressão

$$\text{Emissão(\%)} = (1,024 \times K_1 - 18) \times K_2 \times K_3$$

Onde o parâmetro K_1 , K_2 e K_3 têm os mesmos significados anteriores, mas valem apenas para o gelcoat.

Vamos aplicar esse modelo a alguns exemplos.

Exemplo 4. - *Suponhamos uma empresa que use 10 toneladas de gelcoat por mês. O gelcoat contém 45% de estireno ($K_1 = 45$) e não contém supressor ($K_2 = 1,00$). A aplicação é feita por aspersão sem controle ($K_3 = 1,00$). Desejamos saber qual a quantidade de estireno perdida por evaporação.*

$$\text{Emissão(\%)} = (1,024 \times K_1 - 18) \times K_2 \times K_3$$

$$\text{Emissão(\%)} = (1,024 \times 45 - 18) \times 1,00 \times 1,00$$

$$\text{Emissão(\%)} = 28,0\%$$

A quantidade perdida por evaporação é

$$\text{Estireno perdido} = 0,28 \times 10\,000 = 2\,800 \text{ kg/mês}$$

Ou seja, 28% do gelcoat é perdido por evaporação de estireno, o que corresponde a 2 800 kg por mês. O teor de estireno final no gelcoat, após a evaporação, cai de 45% para 24%, que é muito baixo e pode resultar em cura insuficiente. Portanto, além do desconforto no local de trabalho, dos danos ao ambiente e do custo correspondente a essa perda, existem também as implicações técnicas resultantes da evaporação excessiva de estireno.

Exemplo 5. Para resolver o problema, a direção da empresa decide usar gelcoat com baixo teor de estireno ($K_1 = 30\%$), com supressor ($K_2 = 0,62$) e com spray controlado ($K_3 = 0,77$). A emissão nesse caso passa a ser

$$\text{Emissão}(\%) = (1,024 \times K_1 - 18) \times K_2 \times K_3$$

$$\text{Emissão}(\%) = (1,024 \times 30 - 18) \times 0,62 \times 0,77$$

$$\text{Emissão}(\%) = 6,0\%$$

A quantidade perdida por evaporação é

$$\text{Estireno perdido} = 0,06 \times 10\,000 = 600 \text{ kg/mês}$$

O teor de estireno no gelcoat curado passa a ser 26% e a emissão mensal cai de 2 800 kg para 600 kg.

Exemplo 6. E se fosse desejado aplicar o gelcoat sem atomização, por laminação manual ou flow-coat? Bem, nesse caso as perdas seriam ainda menores, porque $K_3 = 0,51$. Porém, isso não deve ser feito porque a aparência do gelcoat fica muito ruim. Para ter boa aparência, os gelcoats devem ser aplicados por aspersão.

PRENSAGEM COM VÁCUO

1 – Introdução. Os processos para transformar resinas poliéster reforçadas com fibras de vidro podem ser sofisticados e caros, como a prensagem a quente, ou simples e baratos, como a laminação manual ou com pistola. Entre esses extremos existem outros processos de custo e sofisticação intermediários, que servem para fazer peças grandes ou pequenas em baixas ou altas escalas de produção. A escolha entre essas opções é feita levando em conta as exigências técnicas e econômicas da aplicação. Por exemplo:

- *Se a aplicação exigir peças pequenas e complexas, rica em detalhes, com acabamento liso dos dois lados e grande escala de produção, o processo de prensagem a quente deve ser escolhida por critérios técnico e econômico.*
- *Se as peças não precisarem de acabamento liso nas duas faces, e tiverem pequena escala de produção, critérios técnicos e econômicos apontam para os processos de laminação manual ou com pistola.*

Nos exemplos acima não há discordância e fica fácil fazer a escolha. As dificuldades acontecem quando existe conflito. Como conciliar, por exemplo, baixas escalas de produção com necessidade de controle de espessura e acabamento liso nas duas faces? Essas dificuldades podem ser resolvidas usando processos intermediários, como RTM ou prensagem a frio.

Este capítulo tem dois objetivos. Primeiro vamos apresentar de maneira simples e abrangente uma nova técnica de prensagem a frio, na qual as prensas são substituídas por pressão atmosférica. Em seguida vamos explicar como construir moldes para tirar o máximo proveito desse novo processo.

Começamos descrevendo e posicionando os processos concorrentes. Em seguida entramos nos detalhes específicos da prensagem com vácuo.

2 – Os processos. No processo de prensagem a quente, a resina é pré-misturada com fibras de vidro, cargas minerais e outros ingredientes. A massa resultante dessa mistura é conhecida como SMC ou BMC e é prensada em moldes metálicos aquecidos. Esse processo usa matérias-primas de baixo custo e têm alta produtividade, mas não serve para fazer peças de grandes dimensões ou que tenham baixas escalas de produção, porque os custos fixos dos moldes e das prensas podem ser muito altos. Na prensagem a quente as fibras de vidro são pré-impregnadas pela resina antes de ser colocadas no molde. O ciclo de moldagem é curto, porque não há necessidade de esperar para a resina molhar as fibras. Os moldes de aço são aquecidos a 150°C e o ciclo de moldagem pode variar entre 1 minuto e 3 minutos, dependendo da espessura da peça.

A moldagem manual é feita na temperatura do ambiente e sem pressão. Nesse processo as fibras de vidro são colocadas manualmente no molde, sendo em seguida impregnadas pela

resina. A laminação com pistola difere da manual apenas no fato das fibras e da resina serem aplicadas com pistola ao invés de manualmente. Esses processos usam moldes de madeira ou de poliéster reforçado com fibras de vidro, que são fáceis de construir e não têm limitações de custo ou dimensões. Porém, são processos lentos, de baixa produtividade, e que não servem para altas escalas de produção.

Na moldagem manual a resina deve ser ativada para cura lenta, para ter tempo de ser aplicada e molhar as fibras antes de gelar. O mesmo ocorre na laminação com pistola. Os ciclos de moldagem típicos para esses processos variam de 1 hora (peças pequenas) a dias (peças grandes, como cascos de embarcações).

Existem outras diferenças entre esses processos. A prensagem a quente usa moldes fechados e molda peças lisas dos dois lados, enquanto os processos manual e com pistola usam moldes abertos que produzem apenas uma superfície lisa e bem acabada. O processo de prensagem a quente exige investimento elevado em prensas hidráulicas e em moldes metálicos, sendo usada para fazer peças pequenas ou médias e em altos volumes de produção. Os processos manual e com pistola podem ser usados para peças grandes ou pequenas e exigem pequeno investimento, mas são muito lentos para altos volumes de produção.

A indústria de compósitos sempre teve interesse em processos que aliassem as vantagens da prensagem a quente (ciclos rápidos, acabamento nos dois lados, controle de espessura) com as da laminação com moldes abertos (baixo investimento). Os chamados processos intermediários procuram encher essa lacuna. Os mais conhecidos são a prensagem a frio e o RTM.

O processo de prensagem a frio usa moldes baratos e prensas simples, de baixo custo. Nesse processo, as fibras de vidro são colocadas manualmente na cavidade do molde e a resina é despejada sobre elas. A prensa fecha forçando a resina que flui e enche a cavidade do molde. A cura acontece a frio, isto é, na temperatura ambiente. A resina é espalhada pela pressão do molde. Nesse processo, como aliás em qualquer outro, o ciclo de cura depende do tempo necessário para a resina encher a cavidade do molde e impregnar as fibras de vidro. A resina é espalhada pela compressão do molde e por isso os ciclos são mais curtos que na laminação manual com pistola. Porém, como as fibras são impregnadas no molde, a prensagem a frio tem ciclos mais longos que a prensagem a quente, que como dissemos trabalha com fibras pre-impregnadas.

O processo de moldagem por transferência de resina (RTM) difere da prensagem a frio na maneira como a resina é espalhada no molde. Na prensagem, ela é despejada na cavidade antes de fechar o molde, enquanto no RTM ela é injetada na cavidade depois do fechamento. Nos dois casos, as fibras de vidro são colocadas manualmente na cavidade. Os ciclos do processo RTM são mais longos que os da prensagem a frio, porque a resina precisa de mais tempo para encher a cavidade do molde e impregnar as fibras antes de curar.

Tanto o processo RTM como o de prensagem a frio servem para ocupar a lacuna entre a prensagem a quente e a laminação com pistola, oferecendo ciclos de moldagem intermediários, acabamento liso nas duas faces e investimentos também intermediários. Mas, nem a prensagem a frio e nem o RTM tiveram grande aceitação. As razões para isso podem ser encontradas nas particularidades desses processos. Uma grande deficiência da prensagem a frio é a necessidade de uma prensa para cada molde. Assim, para trabalhar simultaneamente com 10 moldes, são necessárias 10 prensas, o que torna o investimento progressivamente alto. Essa deficiência não existe no processo RTM, porque uma única injetora pode servir vários moldes. Porém, os moldes para RTM são rígidos, pesados e difíceis de manusear.

Os investimentos relativamente altos tornam esses processos intermediários pouco atraentes para a maioria dos transformadores. Na prática, para aumentar produção, os transformadores preferem construir um grande número de moldes para fazer laminação com pistola, do que

investir nos processos RTM ou prensagem a frio. Além disso, esses dois processos trabalham melhor com preforms ou mantas de filamentos contínuos, que têm custo alto quando comparados ao roving usado para laminar com pistola.

Portanto, em relação aos processos de molde aberto, os processos RTM e por prensagem a frio usam moldes, equipamentos e matérias-primas de maior custo, sendo usados apenas para fazer peças que necessitem grande controle de peso e de espessura, e que precisem ter acabamento liso nas duas faces. Essas peças são geralmente mais caras que as feitas por laminação com pistola e são usadas em nichos de mercado que pagam preço diferenciado para ter essas propriedades. É o caso, por exemplo, da indústria automotiva. Uma montadora de caminhão paga preço mais alto para ter a qualidade de um capô feito por RTM, mas as construtoras preferem comprar banheiras feitas por laminação com pistola.

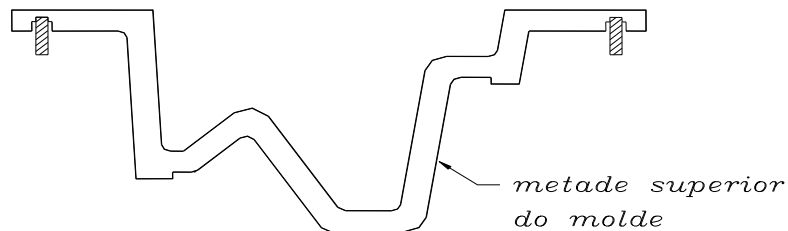
O processo de prensagem com vácuo, tema deste capítulo, concorre no mesmo espaço ocupado pelos conhecidos processos RTM e prensagem a frio. Os principais destaques da prensagem feita com vácuo são

5. Não usa prensas. As prensas são substituídas por pressão atmosférica.
6. Trabalha com moldes leves que não exigem equipamentos caros para manusear, abrir ou fechar.
7. Não exige o uso de preforms ou de mantas de filamentos contínuos
8. Peças moldadas com bom acabamento nas duas faces e bom controle de espessura

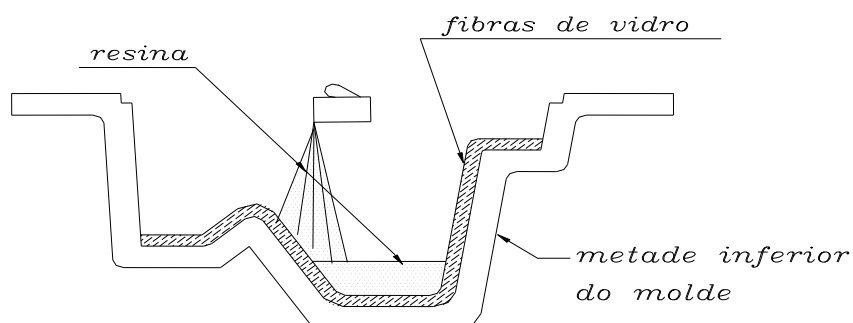
O ciclo de moldagem da prensagem com vácuo é similar aos da prensagem a frio e do RTM, isto é, mais rápido que a laminação manual ou com pistola, porém mais lento que a prensagem a quente.

3 – Descrição da prensagem com vácuo. Os moldes usados para prensagem com vácuo não precisam de pinos-guia nem de batentes. O guiamento é feito pelas abas-guia, que devem sempre ficar na vertical. Quando as metades do molde encaixam uma na outra, as abas-guia asseguram o guiamento. Os flanges de fechamento servem a função de batente. Quando o molde fecha, as duas metades encostam nos flanges de fechamento e param aí, não avançando mais. Assim os flanges de fechamento servem de batente.

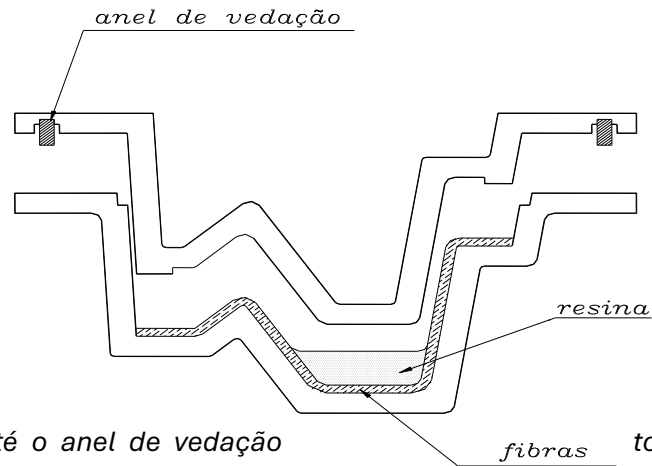
A prensagem com vácuo é similar à prensagem a frio, com a vantagem de exigir investimento muito menor em moldes e equipamentos. A seguir fazemos uma rápida descrição gráfica desse processo.



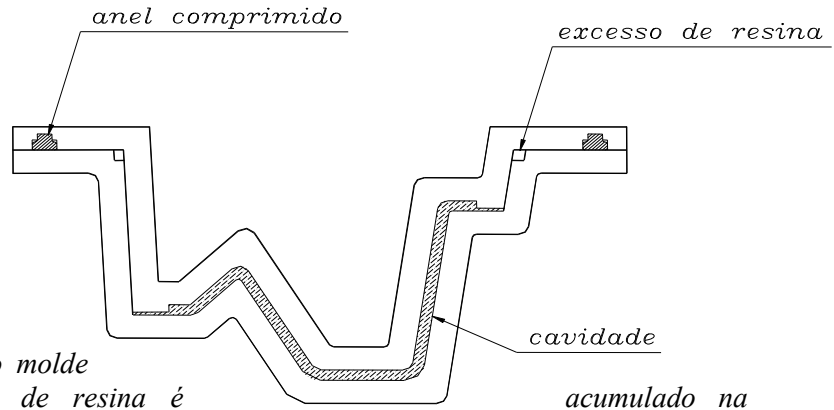
Mostra a metade superior do molde, com o anel de vedação



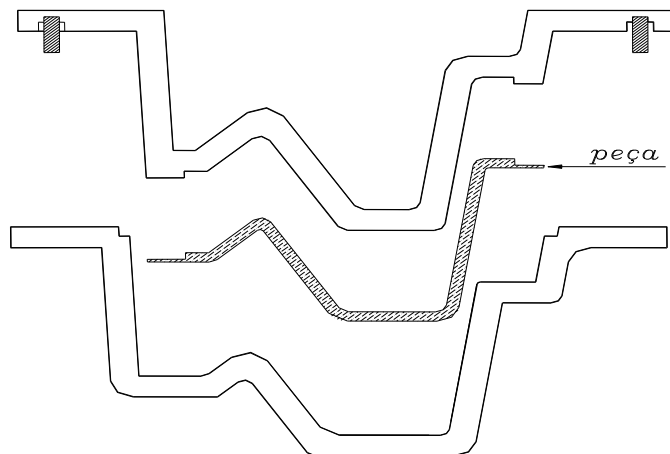
A resina é despejada na metade inferior do molde, sobre as fibras de vidro. As quantidades de fibras e de resina são determinadas a priori.



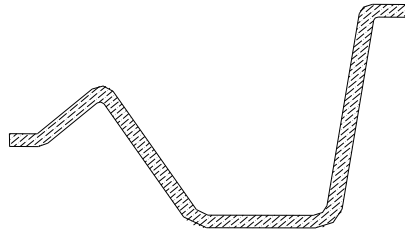
O molde é fechado até o anel de vedação a metade inferior e permitir a aplicação de vácuo. O molde é fechado pela pressão atmosférica.



A resina cura com o molde fechado. O excesso de resina é cavidade mostrada no perímetro do molde.



O molde é aberto e a peça retirada.



A peça rebarbada está pronta para ser pintada ou colocada em uso.

O molde fecha até encostar os flanges de fechamento e o excesso de resina escapa entre as abas-guia, acumulando no canal de excesso. A finalidade desse canal é acumular os eventuais excessos de resina para evitar que ele seja sucionado pela mangueira de vácuo. Caso seja usada pouca resina, insuficiente para encher a cavidade, a peça fica com fibras secas, não impregnadas. A prensagem com vácuo deve ser feita com ligeiro excesso de resina, para evitar esse problema. A espessura da peça é definida pela cavidade do molde e não depende da quantidade de resina.

O excesso ou escassez de fibras de vidro também não tem influência na espessura da peça. Excesso de fibras resulta em peça com alto teor de vidro e excaszez, o contrário. A espessura depende apenas da geometria da cavidade e é sempre a mesma desde que os flanges de fechamento encostem um no outro.

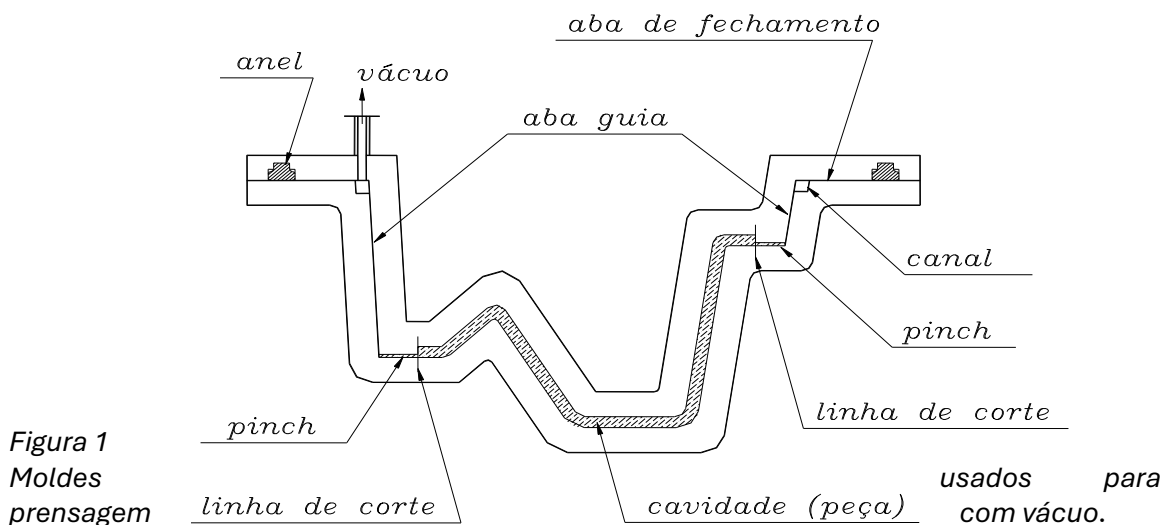
Os flanges de fechamento encostam um no outro e asseguram a espessura da peça. Isso exige que o anel de vedação sofra grandes deformações. O anel deforma, fica achatado, e ocupa o recesso ao seu redor. O anel deve deformar sem interferir com o encostamento dos flanges de fechamento. Essa condição é importante para assegurar reprodutibilidade de espessura.

As abas, ou flanges, de fechamento devem ficar sempre no mesmo plano horizontal, para comprimir o anel de vedação. Se a linha de rebarbação não ficar no mesmo plano, a altura das abas-guia deve ser aumentada onde necessário, para que as abas de fechamento fiquem sempre em um mesmo plano horizontal.

Moldes. Na seção anterior descrevemos a prensagem com vácuo e chamamos atenção para seus destaques e nichos de aplicação. O processo em si é muito simples e fácil de ser entendido. Os problemas mais sérios são possivelmente os relacionados com a construção dos moldes. Esta seção trata do projeto e construção dos moldes para prensagem com vácuo.

Os moldes para prensagem com vácuo são leves e fáceis de ser construídos. Nesses moldes não existe pressão interna na cavidade, exercendo força para abrir as duas metades. A pressão atmosférica atua do lado de fora, comprimindo uma metade contra a outra. Os moldes não precisam ser rígidos e podem ser feitos com pequena espessura, sendo por isso leves e fáceis de manusear, abrir e fechar. Em uma variante desse processo, uma das metades do molde é substituída por filme plástico de rigidez desprezível.

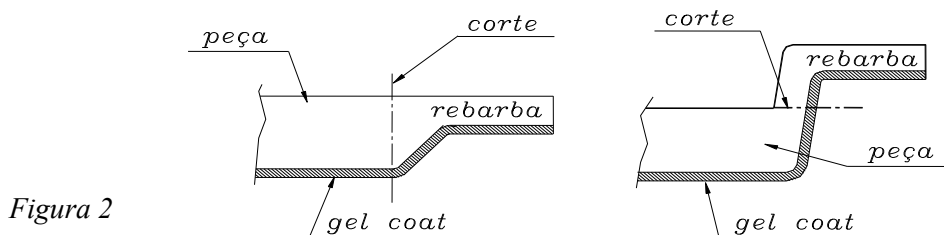
A figura 1 mostra as partes principais do molde. Vamos descrever essas partes e suas funções.



Cavidade: A cavidade reproduz com precisão todos os detalhes da peça. Nervurars, saliências, depressões, espessuras e outros detalhes geométricos, são incluídos na cavidade.

Pinch: O pinch é uma faixa estreita que acompanha a linha de corte, com $1/3$ da espessura da cavidade. As fibras de vidro ficam comprimidas nesse estreitamento e isso dificulta a passagem de resina. A rebarbação deve ser feita ao longo da linha de início do pinch, logo ao terminar a peça. O pinch pode ser chamado também de faixa de rebarba. A largura do pinch, que corresponde à largura da faixa rebarbada, deve ser 3 cm ou 4 cm. Essa faixa é necessária porque é difícil posicionar com precisão as fibras de vidro na cavidade do molde, de modo que elas terminem exatamente na linha de corte. Mesmo que, com muita dificuldade, fosse possível colocar as fibras nessa posição, isto é, coincidindo exatamente com a linha de corte, o fechamento do molde poderia deslocá-las e com isso produzir peças com as bordas não-reforçadas. É muito difícil, praticamente impossível, moldar peças que saiam rebarbadas do molde. Dai, então, a necessidade dessa faixa de rebarba definida pela largura do pinch. O pinch serve também para estrangular a passagem da resina e gerar contra-pressão para promover o enchimento uniforme da cavidade.

Nota: Os pinches construídos como mostrado tem um pequeno inconveniente, que pode ser importante em peças que exijam bom acabamento. O problema é que as peças com pinches horizontais, depois de rebarbadas, ficam com as bordas sem gelcoat. Assim, o perímetro dessas peças fica sem acabamento com gelcoat e isso pode ser inaceitável para algumas aplicações. Esse inconveniente pode ser eliminado fazendo pinch vertical, como mostrado na figura 2. No pinch vertical a linha de corte fica aparente apenas na superfície sem exigência de acabamento. A borda aparente, como se vê na figura, tem bom acabamento em gelcoat.



Pinch horizontal e vertical. Os pinches verticais são usados para fazer bordas com acabamento em gelcoat.

A espessura do pinch é menor que a da peça. O teor de vidro no pinch, portanto, é maior que na peça. Considerando um laminado com 30% de vidro, e que o pinch tenha 1/3 da espessura da cavidade, o teor de vidro nele será 68 %. Esse teor de vidro é muito alto e resulta da grande compressão das fibras nesse local. Para pinches horizontais isso não é problema. Porém, em pinches inclinados, o atrito pode ser muito grande e arrastar as fibras no fechamento do molde.

Vamos explicar melhor essa estória de pinches horizontais ou inclinados. Imagine que desejamos moldar uma cadeira simples, com encosto vertical e assento horizontal. Para essa cadeira, o pinch da aresta superior, do encosto, bem como os das arestas do assento podem ser horizontais, como mostra a figura 3. Agora vem o problema. E os pinches das arestas verticais do encosto? Se o assento for moldado na horizontal, como estamos sugerindo, esses pinches ficam em um plano que forma ângulo α com a direção de fechamento (vertical) do molde. Isso significa que quando o molde fecha o pinch inclinado atrita com as fibras de vidro. E essas fibras estarão, é claro, muito comprimidas. O atrito pode ser muito grande. O que fazer?

A solução para essa dificuldade consiste em evitar pinches verticais ou quase verticais. No caso da cadeira, ela deve ser moldada inclinada, de modo que as arestas verticais façam um ângulo $\alpha = 45^\circ$ em relação à direção de fechamento.

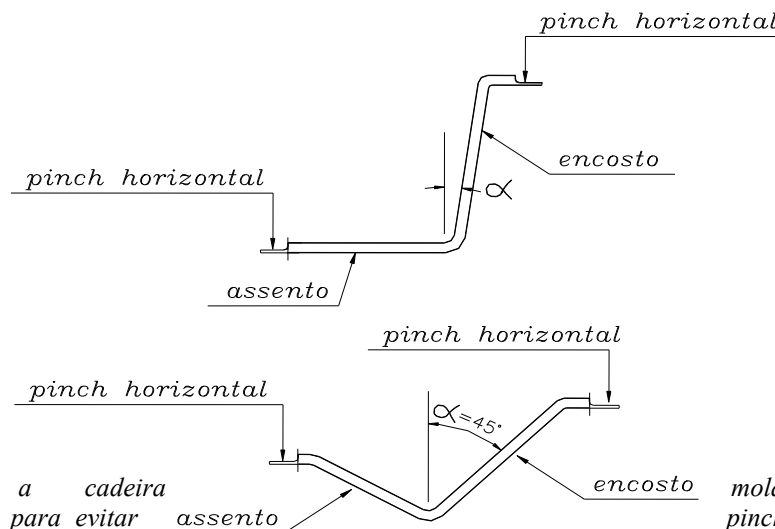


Figura 3
Mostra a cadeira inclinada, para evitar *assento* *encosto* *pinch horizontal* *pinch horizontal* *pinch horizontal* *encosto* *assento* *moldada em posição* *pinches verticais.*

É claro que o atrito com as fibras é menor nos pinches inclinados com ângulo de 45° , que naqueles que têm arestas verticais, paralelas à direção de fechamento do molde.

Abas-guia : Para assegurar guiamento adequado ao molde, essas abas devem fazer ângulo de $1,5^\circ$ com a direção de fechamento (vertical). É fácil ver que quando a metade superior do molde entra na inferior, elas não podem ser deslocadas lateralmente uma em relação à outra, impedidas que são pelas abas de guiamento. Essas abas encostam com folga mínima, suficiente para permitir a saída de ar e impedir a passagem de resina. Como mencionado anteriormente, as abas de fechamento devem ficar sempre no mesmo plano horizontal, e por isso a altura das abas de guiamento varia ao longo do perímetro da peça. A altura das abas de guiamento não deve ser inferior a 5 cm.

O ângulo de 1,5° que essas abas fazem com a vertical, serve para aumentar o espaço para saída de ar durante o fechamento do molde. A medida que o molde fecha, esse espaço diminui, até que as abas encostem, quando o molde fecha por completo. Quanto maior esse ângulo, maior é o espaço para saída de ar.

Canal de excesso: Esse canal acompanha o contorno interno da aba de fechamento e serve para receber e acumular eventuais excessos de resina. Já dissemos que a prensagem com vácuo deve ser feita com excesso de resina, para assegurar enchimento completo da cavidade. A resina excedente sobe pela folga entre as abas-guia e fica retida no canal de excesso. A seção mínima desse canal pode ser determinada em função do excesso de resina. Para acomodar até 10 % de excesso, a seção do canal não deve ter área inferior a:

$$\text{Área} = \frac{0,10 \times \text{Peso} \times \%res}{\text{Perímetro} \times \text{densidade}}$$

Onde:

Área	<i>área da seção do canal de excesso (cm²)</i>
<i>0,10</i>	<i>10% de excesso de resina</i>
Peso	<i>peso da peça (gramas)</i>
% res	<i>teor de resina e carga (%)</i>
Perímetro	<i>perímetro interno da aba de fechamento (cm)</i>
densidade	<i>densidade da mistura resina e cargas (g/cm³)</i>

O canal de excesso não deve ficar totalmente cheio de resina. Ele serve de acumulador para evitar que erros grosseiros na quantificação da resina sejam succionados pela mangueira de vácuo. A dosagem correta de resina deve ser 2 % a 3% maior que a necessária para encher a cavidade. A quantificação correta da resina, para assegurar perdas mínimas e evitar peças secas, é obtida na prática após a moldagem de algumas peças.

Abas de fechamento: Essas abas servem duas funções. Elas aumentam a força de fechamento do molde e também servem de batente. As abas de fechamento devem ficar sempre em plano horizontal.

A força de fechamento, que empurra uma metade do molde contra a outra, é dada pela expressão:

$$\text{Força} = (AP + AA)(Vácuo)$$

$$\text{Força} = (AP + AA)(PA - PO)$$

Onde:

Força	<i>força de fechamento (kg)</i>
AP (cm ²)	<i>área projetada (horizontal) da peça, incluindo a faixa de rebarba</i>
AA	<i>área da aba de fechamento, excluindo a parte que fica fora do canal de vedação (cm²)</i>
Vácuo	<i>diferença entre a pressão atmosférica e a pressão de operação (kg/cm²)</i>
PA	<i>pressão atmosférica (igual a 1 kg/cm²)</i>
PO	<i>pressão de operação (kg/cm²)</i>

As abas de fechamento encostam uma na outra quando o molde fecha por completo. O excesso de resina acumula no canal de excesso. A área das abas de fechamento é um dos determinantes da força de fechamento. Aumentando a largura das abas, a força de fechamento também aumenta. Assim, é possível trabalhar com grandes forças de fechamento e vácuo baixo. É aconselhável trabalhar com vácuo baixo para evitar evaporação excessiva do estireno. Esse tópico é tão importante que merece uma análise mais detalhada.

O estireno está sempre evaporando. O cheiro de resina que sentimos nos locais de laminação de compósitos de Fiberglass, é cheiro de estireno evaporado. A taxa de evaporação de qualquer substância volátil aumenta com a temperatura e com redução de pressão. Sob pressão atmosférica o estireno entra em ebulição (ferve) a 145°C. No caso de prensagem com vácuo a pressão na cavidade do molde é menor que a atmosférica e o estireno ferve em temperaturas mais baixas. Mas, o que nos preocupa não é a fervura do estireno e sim a possibilidade dele evaporar em taxas excessivamente altas e formar microbolhas de gás na cavidade do molde. A incidência e dimensão dessas microbolhas dependem da temperatura da resina, da pressão de operação, do tempo de gel e do teor de estireno na resina.

A geração de gases e microbolhas em peças moldadas com vácuo é semelhante ao problema encontrado por mergulhadores de grandes profundidades. Quando submetido a altas pressões, em grandes profundidades, o sangue desses mergulhadores retém uma quantidade elevada de gases. Enquanto a pressão permanece alta, esses gases ficam dissolvidas no sangue e não causam dano. Porém, se a pressão baixar rapidamente esses gases evaporam e formam bolhas que podem causar a morte. É por isso que os mergulhadores vem à tona lentamente, para expelir o excesso de gases sem formar bolhas no sangue.

De maneira análoga, o estireno pode formar microbolhas em resinas submetidas a pressões negativas. A incidência dessas microbolhas aumenta com o nível de vácuo, com o tempo de gel, com a concentração de estireno e com a temperatura da resina. É importante notar que o estireno não precisa ferver para gerar microbolhas. Basta que ele evapore em taxas elevadas durante um tempo suficientemente longo.

Para facilitar o entendimento do problema vamos supor que a temperatura da resina e a concentração do estireno não variem. Vamos admitir que a temperatura da resina seja, por exemplo, 30°C. O teor de estireno nessa resina, vamos supor igual a 40 %. Nessas condições, a formação de bolhas depende apenas do nível de vácuo e do tempo de gel. Quanto maior o nível de vácuo e quanto mais longo o tempo de gel, maior é a probabilidade de surgimento de microbolhas.

O tempo de gel deve ser o menor possível, não apenas para aumentar a produtividade, mas também para minimizar a incidência de microbolhas. A resina, depois de gelatinada, não desenvolve bolhas. É apenas enquanto ela permanece líquida, antes do tempo de gel, que o estireno pode evaporar a taxas suficientes para gerar microbolhas. Nossa sugestão é que o tempo de gel seja ajustado para acontecer logo após o fechamento do molde. Talvez pudessemos adotar

$$\text{tempo de gel} = \text{tempo de fechamento} + 1 \text{ minuto}$$

Se, com tempo de gel curto como assim sugerido, as microbolhas não desaparecerem, elas devem ser combatidas reduzindo o nível de vácuo, reduzindo a temperatura da resina, ou baixando o teor de estireno.

A figura 4 mostra a pressão média na resina durante o processo de moldagem. No início, ao ser puxado o vácuo, a pressão na cavidade cai de $P_A = 1$ atmosfera, para o valor P_O , correspondente à pressão de operação.

Ao ser submetido a vácuo, o molde fecha até encostar na resina previamente despejada em sua cavidade. Nesse momento ele empurra a resina, que enche a cavidade. A pressão na resina localizada na parte central da cavidade aumenta (ΔP) como mostrado na figura 4, até as abas de fechamento encostarem uma na outra. Porém, a pressão na resina da borda de avanço permanece com o valor PO .

Quando as abas encostam, a pressão média atinge seu valor máximo. A partir daí ela decresce enquanto o excesso de resina é transferido para o canal de excesso. Completada essa transferência, a pressão volta ao valor inicial PO . A resina, portanto, cura submetida à pressão PO , menor que a pressão atmosférica. Ao terminar a expulsão do excesso de resina, a força de fechamento é totalmente absorvida como compressão nas abas de fechamento.

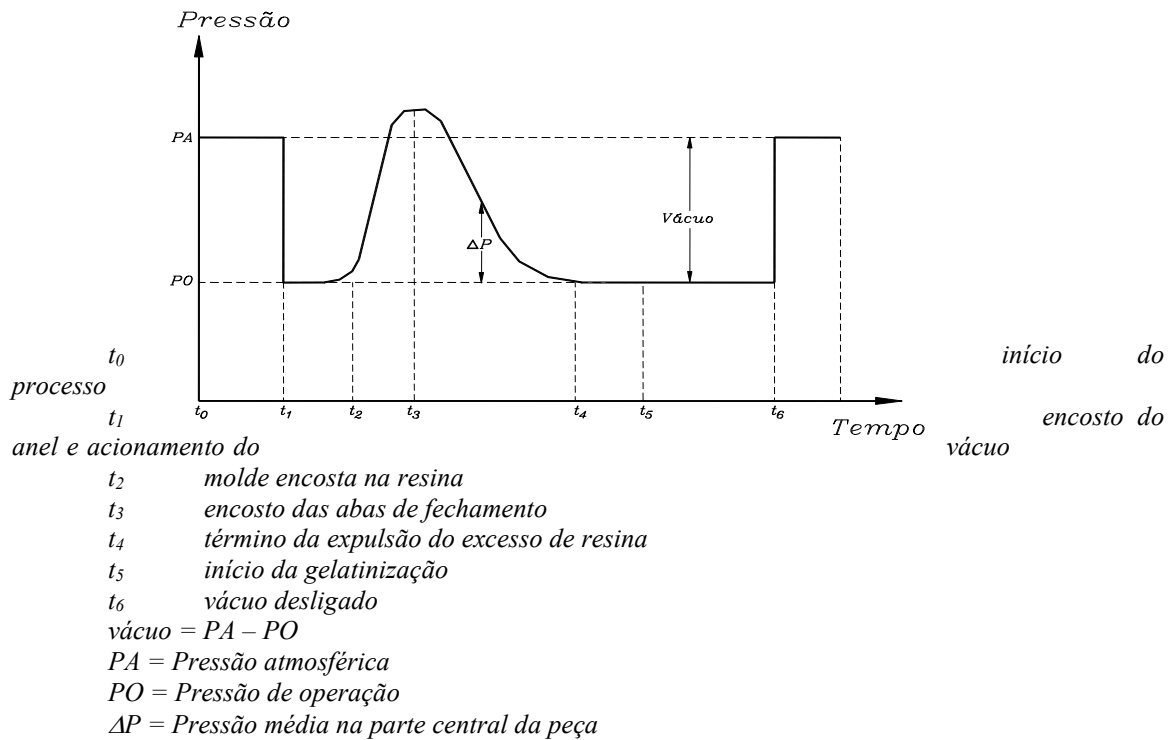


Figura 4
Pressão na cavidade do molde durante a moldagem

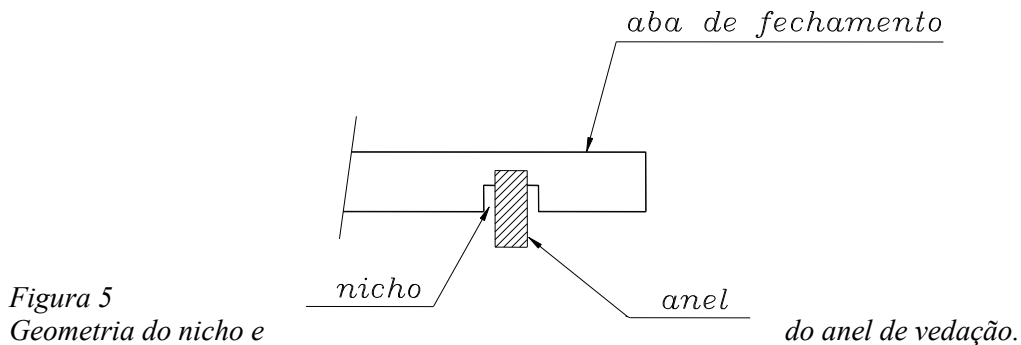
É importante entender que a resina cura sob vácuo. Se esse vácuo for muito elevado e o tempo de gel for muito longo, o estireno pode evaporar em excesso e a peça pode ficar cheia de microbolhas. É por isso que a resina deve ser ativada para gelificar logo após o fechamento do molde. Resinas gelificadas não geram microbolhas. Quanto maior o nível de vácuo, menor é a pressão PO na qual a resina cura e maior é o risco de ocorrência de microbolhas. A prensagem com vácuo deve ser feita com altos valores de PO (baixo vácuo). Porém, baixo vácuo significa pequena força de fechamento. Mas a força de fechamento, como sabemos, pode ser aumentada alargando as abas de fechamento.

Vamos agora explicar porque as microbolhas de estireno ocorrem com mais intensidade nas bordas (e não no centro) das peças. Isso acontece porque, ao ser empurrada pelo molde, a resina na parte central da peça fica submetida a pressões elevadas que decrescem até igualar a pressão de operação PO na borda de avanço. Assim, a resina fica submetida a uma pressão baixa (PO) na borda de avanço e a uma pressão mais alta ($PO + \Delta P$) na parte central da peça. É por isso que as microbolhas são mais intensas nas bordas das peças, onde a pressão é menor.

Ponto de Vácuo: O ponto de vácuo pode ser localizado em qualquer lugar entre a aba de guiamento e o anel de vedação. Um bom lugar seria próximo ao anel de vedação e onde a aba tiver altura máxima, para protegê-lo contra invasão de excesso de resina. Não é necessário mais que 1 ponto de vácuo, porque o ar passa com facilidade pelas frestas das abas de guiamento e de fechamento. O vácuo forma instantaneamente na área limitada pelo anel de vedação.

Anel de Vedação: Esse anel deve ser feito com borracha esponjosa de baixa dureza e ter geometria adequada para permitir a ativação do vácuo estando as metades do molde a grande distância uma da outra, como mostra a figura 5. A grande altura do anel de vedação permite a ativação do vácuo sem apertar as bordas do molde. Dessa maneira o molde pode ser fechado pelo vácuo sem necessitar de grampos de fechamento ou outros dispositivos similares. O anel deve ter também grande capacidade de deformação, para não interferir com o encosto das abas de fechamento. Vimos anteriormente que se essas abas não encostarem, a peça fica com espessura maior que a desejada.

A deformação do anel deve ficar contida no nicho mostrado na figura 5. Esse nicho é moldado na aba de fechamento da metade superior do molde, exatamente para essa finalidade.



O anel de vedação pode ser feito de espuma de borracha nitrílica, de baixa dureza e com capacidade de deformar 50% de sua altura. O anel não deve sofrer deformações permanentes. Os anéis de vedação altos e muito deformáveis, como o que acabamos de mostrar, servem para selar a periferia do molde e possibilitar a formação de vácuo na cavidade. O vácuo pode ser acionado quando o anel encostar no flange de fechamento inferior. Por isso eles devem ter grande altura, para que esse contato aconteça o mais rápido possível, mas mesmo assim, o vácuo só pode ser acionado quando as metades do molde distarem cerca de 2 cm uma da outra. Isso pode ser um problema no processo, podendo em alguns casos requerer o uso de sargentos ou de outros dispositivos de fechamento para apertar o molde antes de acionar o vácuo.

Uma solução para isso consiste em colocar o anel de vedação em flanges verticais, como mostra a figura 6. Os anéis colocados em flanges verticais permitem que o vácuo seja acionado mesmo se as metades do molde estiverem a grandes distâncias uma da outra. Fazendo assim, podemos dispensar os dispositivos de fechamento mencionados antes.

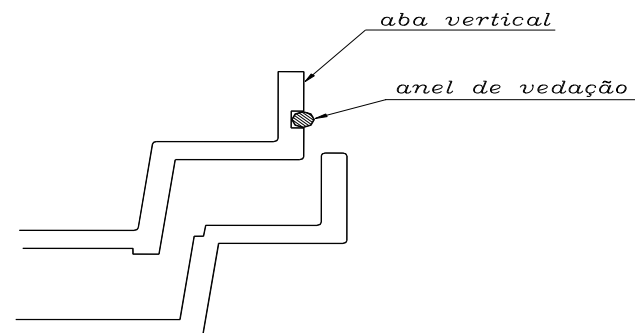


Figura 6

Anel de vedação em abas verticais. As abas podem ser tão grandes quanto se queira, permitindo acionar o vácuo com grandes aberturas do molde

Estrutura: Os moldes para prensagem com vácuo podem ser feitos com resina poliéster reforçadas com fibras de vidro. Como vimos, eles podem ser feitos com pequena espessura, porque não são submetidos a pressões internas como o RTM e a prensagem a frio convencional. Porém, se os moldes forem muito grandes, eles precisam ser nervurados para facilitar o manuseio, da mesma maneira como são nervurados os usados para fazer laminação manual ou com pistola. Com o uso, essas nervuras marcam a superfície do molde e retratam na peça. Essa retratação pode ser retardada aumentando a espessura do molde. A espessura de moldes nervurados, tanto para prensagem com vácuo como para laminação com molde aberto, não deve ser menor que 6.0 mm.

5 – Construção do molde. Antes de iniciar a construção do molde, é preciso decidir qual das duas metades deve ser feita primeiro e qual delas deve ficar por cima durante o processo. Para decidir isso é necessário lembrar que:

- *As superfícies moldadas em contato com a metade inferior do molde têm melhor acabamento, com menos vazios e crateras, que as que ficam em contato com a metade superior. Assim a metade inferior do molde deve corresponder à superfície da peça que exigir melhor acabamento.*
- *A metade fêmea deve ser construída antes da metade macho. É por isso que os modelos devem ser machos, para assegurar que a primeira metade seja fêmea. Se for feito o contrário, i. e, se o macho for feito primeiro, o encolhimento da metade fêmea moldada nele pode dificultar a abertura e o fechamento do molde.*
- *Considerando que a primeira metade (fêmea) é laminada sobre o modelo e que a segunda (macho) é laminada sobre cera milimetrada, é fácil concluir que a metade macho tem pior acabamento que a fêmea. Isso pode ser acertado lixando e polindo a metade macho.*

As considerações anteriores nos levam a concluir que a metade fêmea deve ser construída primeiro, e geralmente fica por baixo durante a moldagem.

Nesta seção apresentamos os detalhes de construção das duas metades. Os moldes são feitos a partir de modelos de gesso, de argila ou de madeira. A superfície do modelo deve reproduzir com precisão todos os detalhes dimensionais e de acabamento desejados para a peça. Quando disponíveis, peças existentes podem ser modificadas e usadas como modelo.

Em geral os modelos são feitos com apenas uma face lisa. Essa face deve reproduzir a superfície da peça que exigir melhor acabamento para que o esmero na construção seja transferido ao molde e dele para a peça. Durante a prensagem essa superfície geralmente fica na metade inferior do molde.

A descrição que segue supõe que a superfície fêmea do molde tenha melhor acabamento que a macho. Assim, o modelo deve ser construído para ter acabamento liso na superfície macho, como mostra a figura 7.

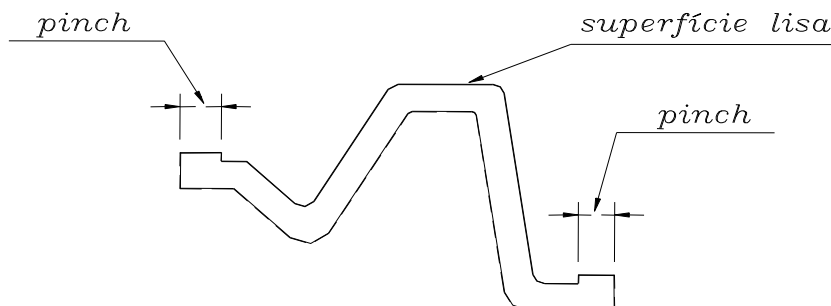


Figura 7

Corte transversal do modelo (argila, gesso ou madeira) com adição da faixa de rebarba (pinch). Este corte mostra a faixa de rebarba em planos horizontais diferentes. A transição entre planos deve ser feita de modo suave, evitando que o pinch faça ângulo superior a 45° com a horizontal. Isso é necessário para evitar que o fechamento do molde cause atrito muito alto com as fibras de vidro.

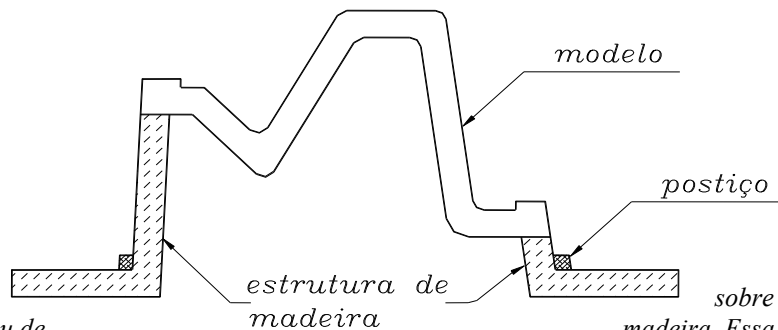


Figura 8

Modelo colocado periférica de gesso ou de madeira. Essa estrutura deve ter base com largura suficiente para acomodar a aba de fechamento e o anel de vedação. A superfície externa deve ser bem acabada. Notar o postigo de madeira acompanhando a base da estrutura. Este postigo da origem ao canal de excesso. Notar também que a base para moldagem do flange de fechamento deve ficar em plano horizontal, qualquer que seja o contorno da peça.

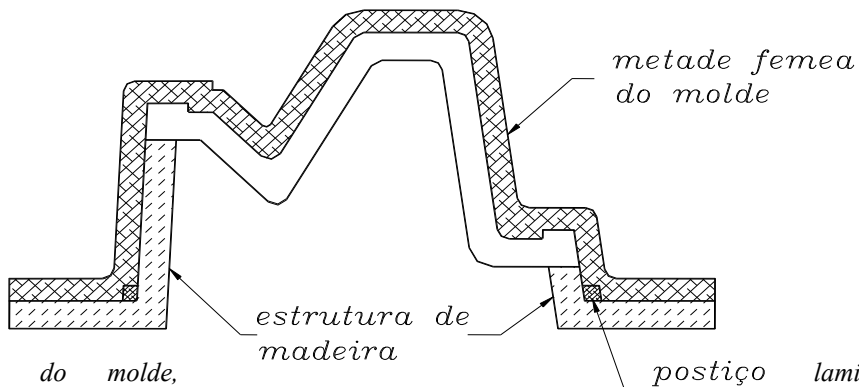


Figura 9

Metade fêmea do molde, sobre o modelo macho

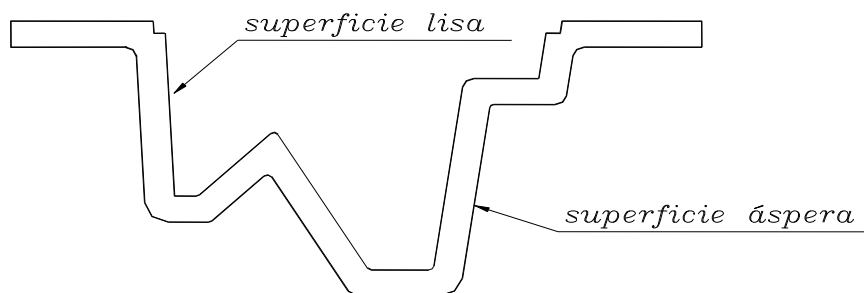


Figura 10
Metade fêmea do molde depois de separada do modelo macho.

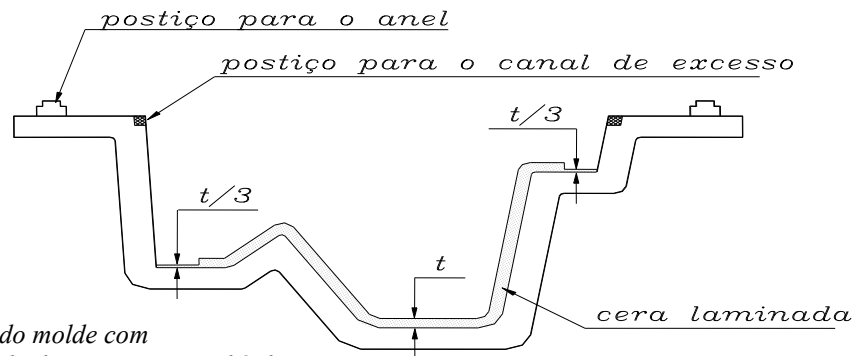


Figura 11
Metade fêmea do molde com cera milimetrada de espessura igual à da peça. Notar que no pinch a espessura da cera é $1/3$ da espessura na cavidade. Notar também os postigos de madeira para o canal de excesso e para o nicho do anel de vedação.

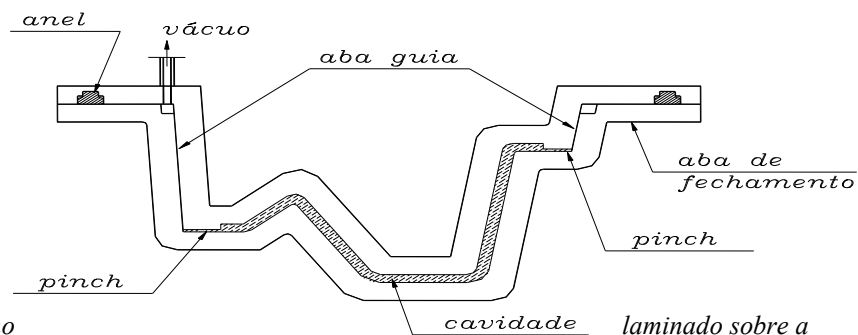


Figura 12
Molde macho
Molde macho montado sobre a metade fêmea. Como mostrado na figura anterior, a cavidade é formada com cera milimetrada. Notar o nicho para o anel de vedação. A superfície do molde macho é lisa, mas como foi moldada sobre cera milimetrada, não tem acabamento bom como o da metade fêmea.

Vamos descrever o protocolo de construção do molde.

Modelo. figura 7 mostra o modelo com faixa de rebarba (pinch) de 3 a 4 cm de largura, montado sobre as extensões vertical (abas de vedação) e horizontal (aba de fechamento). Essas extensões podem ser agregadas depois de feito o modelo, ou construídas simultaneamente com ele. A superfície do modelo de onde será copiado o molde (em nosso caso a superfície macho) deve ter acabamento esmerado. O modelo deve ficar apoiado em superfície horizontal rígida antes de receber o desmoldante.

Desmoldante Devem ser aplicadas pelo menos 5 demãos de cera, em direções perpendiculares para assegurar melhor cobertura da superfície do modelo. A cera deve ser polida imediatamente após a aplicação de cada demão, observando um intervalo de 2 horas entre demãos. Essas cinco demãos de cera são suficientes para assegurar a separação entre o molde e o modelo. Porém, para evitar dificuldade de desmoldagem e eventuais danos ao modelo, é aconselhável aplicar uma demão de álcool polivinílico sobre o modelo, antes da cera. Se isso for feito, dois cuidados devem ser tomados. Primeiro, o álcool polivinílico (cujo

solvente é água) deve estar bem seco antes da aplicação da cera. Segundo, o polimento das camadas de cera deve ser feito sem exercer pressão excessiva, para não romper o filme de álcool polivinílico.

Gelcoat. O gelcoat deve ter boa resistência ao estireno, alta temperatura de termodistorção e boa resiliência para não trincar quando submetido a impactos ou a manuseio rude. Os gelcoats para moldes podem ser feitos com resina poliéster isoftálica de alto peso molecular ou com resina vinil éster novolac.

O gelcoat deve ser aplicado com pistola, em duas camadas de cores contrastantes. As cores contrastantes servem para avaliar o grau de desgaste do molde e facilitar a programação de manutenções e reparos. A primeira camada (0.40 mm) deve conter baixo teor de pigmento, para ter alto brilho. A segunda camada (0.2 mm) deve ser rica em pigmento de cor acentuadamente contrastante com o da primeira. A segunda camada deve ser aplicada após a cura da primeira, para minimizar a ocorrência de “casca de laranja” na superfície do molde.

Arredondamento dos cantos. Os cantos vivos devem ser enchidos com massa de resina e fibras de vidro moídas. Essa massa deve ter alto teor de fibras moídas, o máximo que a resina aceitar sem ficar com a viscosidade alta a ponto de dificultar a aplicação. A aplicação pode ser feita com a ponta do dedo indicador, forçando a acomodação da massa nos cantos. Os cantos assim arredondados facilitam a laminação que vem em seguida.

Laminação. A casca do molde deve ser feita usando a mesma resina do gelcoat, e de acordo com a sequência seguinte:

- *Primeiro é aplicada uma lâmina de manta de baixa gramagem, com 225 g/m². Essa lâmina deve ter alto teor de vidro para minimizar ondulações e desenho das fibras na superfície do molde. O excesso de resina deve ser raspado com raspadores de borracha, semelhantes aos usados para limpar parabrisas de automóveis. Como alternativa à manta M225, essa primeira lâmina pode ser feita com tecidos de fibras de vidro de malha fechada. Esses tecidos permitem obter altos teores de vidro e por isso minimizam o aparecimento de ondulações na superfície do molde. É importante que o tecido seja bem fechado para o desenho dele não ser transferido para o molde.*
- *As falhas de laminação devem ser eliminadas quando essa primeira lâmina curar. As bolhas e vazios devem abertos e enchidos com massa. As protuberâncias devem ser niveladas por lixamento. A lâmina seguinte deve ser aplicada após essas correções.*
- *A segunda lâmina deve ser aplicada como a primeira, com manta M225 e raspando o excesso de resina. Também aqui as falhas de laminação devem ser corrigidas e as protuberâncias eliminadas por lixamento.*
- *O mesmo procedimento deve ser seguido para as lâminas seguintes até ser atingida a espessura desejada para o molde (geralmente 6 mm). Apenas as duas primeiras mantas (próximas ao gelcoat) devem ter 225 g/m². As demais, a partir da terceira, podem ser construídas com manta M450.*

Estruturação do molde. A nervuração é feita depois da casca curar, 24 horas depois de laminar a última lâmina de manta. As nervuras aumentam a rigidez do molde. Elas podem ser de aço ou de madeira. Para igual rigidez, as nervuras de aço têm a vantagem de ser menores que as de madeira, mas são difíceis de aplicar porque precisam ser soldadas em pequenos

segmentos para acompanhar a superfície do molde. Os moldes para RTM, que trabalham com altas pressões internas, devem ter grande rigidez para não defletir em uso. Esses moldes são geralmente estruturados com perfis de aço soldados. Os usados para prensagem com vácuo não precisam ser muito rígidos e, se forem pequenos, nem precisam ser estruturados.

É importante entender que essa estrutura tem por função reduzir as deflexões do molde. Assim, para os moldes submetidos a pressão interna, como é o caso dos usados para RTM, a estrutura deve oferecer apenas resistência passiva a deflexões. Explicando melhor, quando a pressão dentro da cavidade tenta defletir o molde, ele é forçado contra as nervuras, que se opõem a essa deflexão. Dessa maneira, as nervuras devem necessariamente encostar na superfície externa do molde, mas não precisam ser coladas a ela. No caso da prensagem com vácuo as coisas são um pouco diferentes. No início do processo, quando a resina é empurrada pelo molde, existe uma pequena pressão interna que deve ser resistida pela estrutura para evitar deflexão para fora. Isso é idêntico ao que se passa com os moldes para RTM. Porém, quando o excesso de resina é expulso para o canal de excesso, a pressão na cavidade fica menor que a atmosférica e o molde pode sofrer deflexões para dentro. Para impedir isso, as nervuras dos moldes para prensagem com vácuo devem oferecer resistência ativa e por isso são coladas ao molde.

As nervuras podem ser feitas de tábuas de madeira compensada, com 1,5 cm de espessura, cortadas para acompanhar a superfície do molde, formando nela uma grade semelhante aos engradados usados para transporte de garrafas. A altura dessa grade, ou engradado, não precisa exceder 10 cm e as tábuas devem distar aproximadamente 20 cm umas das outras.

A fixação da grade é feita sobre massa com 4 partes (em peso) de areia e 1 parte de resina. Essa massa é catalisada, acelerada e passada (com espátula) sobre as arestas da madeira que serão coladas ao molde. Deve ser usada grande quantidade de massa para assegurar contato pleno da grade com o molde. O excesso de massa é expelido quando a grade é comprimida, e deve ser eliminado antes da resina curar. A fixação é feita laminando uma camada de manta fina - 225 g/m² - sobre a grade e o molde.

Nota: Ao estruturar moldes de Fibreglas devemos atentar para os seguintes pontos:

- *A grade de madeira não deve ser fixada antes da casca do molde estar plenamente curada. Isso é necessário para que o desenho da estrutura não marque o molde.*
- *A grade deve ser fixada com o molde no modelo, para evitar distorções e empenamentos.*
- *O laminado do molde deve ter pelo menos 6,0 mm de espessura, para minimizar a marcação do gelcoat pelo desenho da grade. Quanto maior a espessura do molde, menor será essa marcação.*

A laminação do molde deve se feita com esmero e paciência, esperando pela cura das lâminas anteriores antes de laminar as seguintes. Essa aplicação lenta minimiza distorções, empenamentos e ondulações. Tomando por exemplo um molde típico, construído com 2 camadas de gelcoat e 10 lâminas de manta, e supondo que seja laminada uma lâmina por dia, são necessários 12 dias (2 semanas) para fazer uma metade do molde. Isso sem contar o tempo para fixar a grade de enrijecimento.

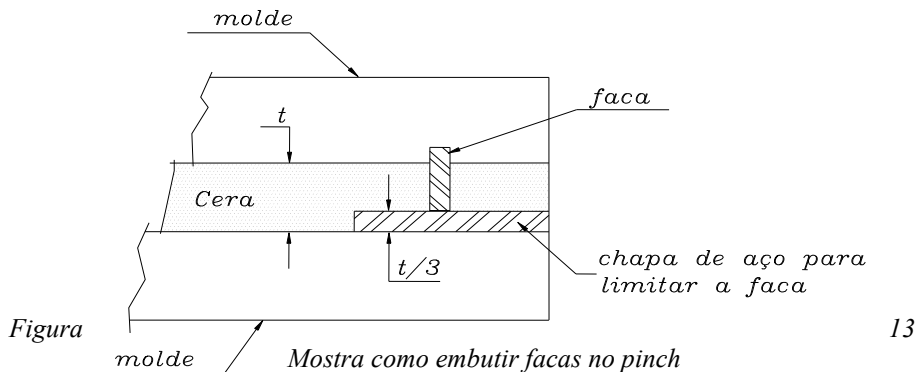
Terminamos assim a primeira metade do molde. A segunda metade é construída sobre ela.

6 – Segunda metade do molde. A figura 11 mostra a primeira metade do molde, que será de usada para fazer a segunda. Antes de iniciar a laminação, é preciso construir a cavidade, que deve ter exatamente a mesma geometria da peça. Isso é feito colocando sobre a primeira metade tantas camadas de cera milimetrada quantas forem necessárias para reproduzir a espessura da peça. Se a peça tiver, por exemplo, 3 mm de espessura e as lâminas de cera tiverem 1 mm cada, são necessárias 3 camadas de cera para encher a cavidade. A cera milimetrada é muito maleável e conforma com facilidade ao contorno desejado. Destaques

especiais na peça, como espessura ligeiramente maior em uma região submetida a maiores esforços, bem como outros detalhes, podem ser obtidos colocando camadas extras dessa cera nos locais desejados.

As lâminas de cera milimetrada são aplicadas com a mão. Repetimos que elas devem reproduzir com fidelidade todos os detalhes da peça. Essa cera será removida quando a segunda metade do molde estiver pronta. Depois de eliminada, a cera deixa em seu lugar uma cavidade que reproduz exatamente a peça desejada. A cera deve ser colocada também na área de pinch, onde sua espessura é igual a $1/3$ da espessura da peça. A figura 11 mostra a cera na cavidade e nos pinches.

Nota: O pinch pode ser feito com facas embutidas no molde, ao longo da linha de corte. Nesse caso as facas são fixadas na cera milimetrada, penetrando nela até uma profundidade igual a $2/3$ da espessura da peça. A penetração das facas na cera pode ser controlada com chapa de aço de espessura igual a $1/3$ da desejada para a peça. As facas engastadas na cera mantem a posição vertical antes de ser fixadas à metade superior do molde pelo gelcoat. A figura 13 mostra o que acabamos de dizer.



Os postigos (geralmente de madeira) do canal de excesso e do recesso do anel de vedação são colocados em seguida. O postigo para o anel deixa na metade superior do molde o vazio onde o anel será alojado. As figuras 8 e 9 mostram os postigos em posição.

Os postigos de madeira, assim como as partes do molde não cobertas por cera milimetrada (abas de vedação e de fechamento) devem ser escrupulosamente isolados para não aderir ao gelcoat da segunda metade do molde. Isso pode ser feito aplicando cera desmoldante ou álcool polivinílico antes do gelcoat. A aplicação do gelcoat, construção do laminado e estruturação da segunda metade é feita exatamente como já explicamos para a primeira.

Para finalizar, os moldes devem ter alças para facilitar o manuseio. A metade superior deve ter dispositivo basculante para facilitar a aplicação do gelcoat da peça, ou a colocação do anel de vedação, ou o enceramento. A metade inferior deve ser montada sobre rodas para ser movimentada.

7 – Amaciamento de moldes. As desmoldagens em moldes novos são mais difíceis que em moldes usados. Parece que as peças tendem a colar em micro-irregularidades presentes nos moldes novos, que não foram eliminadas pelo polimento. Eventualmente essas irregularidades são gastas ou cobertas por cera, e desaparecem. As primeiras desmoldagens, para amaciar o molde, devem ser feitas com generosa aplicação de cera e de álcool polivinílico. Aconselhamos o procedimento seguinte para fazer o amaciamento.

- *Aplicar 5 camadas de cera, todas polidas imediatamente após a aplicação. Espere pela evaporação dos solventes da camada anterior antes de aplicar a seguinte.*

- *Aplicar 1 demão de álcool polivinílico*
- *Moldar 1 peça.*
- *Repetir os passos anteriores para mais 5 peças. A partir o álcool polivinílico pode ser dispensado.*
- *Moldar 10 peças aplicando 1 demão de cera para cada uma. A partir dessas 10 peças, as micro-irregularidades estarão niveladas e o molde está amaciado.*
- *Dai para a frente, aplicar 1 camada de cera após para cada lote de 5 ou 10 peças.*

Os moldes devem ser lixados e polidos para eliminar acúmulos de cera e restaurar o brilho superficial. A superfície restaurada assume a condição de nova e precisam ser amaciadas. Dai ser necessário repetir o protocolo de amaciamento todas as vezes que o molde for lixado e polido.

Nota: Atualmente os desmoldantes poliméricos, também chamados de semi-permanentes, têm substituído os tradicionais feitos de cera e de álcool polivinílico.

8 – Reforma de moldes. A vida média dos moldes para prensagem com vácuo não é conhecida com precisão, porque ainda não temos (junho de 1995) experiência acumulada. Porém, podemos ter uma idéia dessa vida considerando que ela não deva ser inferior à de moldes usados para RTM ou prensagem a frio. Detalhes sobre envelhecimento de moldes podem ser encontrados no capítulo 6. O que segue é um pequeno resumo das informações contidas nesse capítulo.

Existem três causas para o envelhecimento de moldes de compósitos.

- *Lixamento periódico para eliminar acúmulos de cera desmoldante, que desgastam o gelcoat.*
- *Manuseio rude ou impacto, que trincam o gelcoat.*
- *Desenho das nervuras na superfície do molde. Esse problema pode ser aliviado aumentando a espessura do molde.*

Os moldes envelhecidos podem ser restaurados substituindo o gelcoat deteriorado por outro novo. A substituição deve ser feita em duas etapas, primeiro para uma metade do molde e depois para a outra. Vamos aos detalhes.

- *Remover o gelcoat velho de uma das metades do molde. A remoção nos cantos pode exigir cuidados especiais para não danificar a casca do molde.*
- *Eliminar os resíduos de lixamento e lavar a superfície com acetona.*

- *Se a metade reformada for a inferior, despejar gelcoat nela. Esta metade do molde, como dito antes, teve seu gelcoat removido como indicado no primeiro passo.*
- *Colocar uma peça não rebarbada sobre o gelcoat recém despejado. Essa peça não deve ser rebarbada, porque a rebarba é necessária para gerar o “pinch”. Ela deve ser escurpulosamente encerada para o gelcoat não colar nela.*
- *Se a metade reformada for a superior, os dois últimos passos devem ser invertidos, isto é, primeiro a peça é colocada na metade inferior do molde e depois o gelcoat é despejado sobre ela.*
- *Fechar o molde e puxar o vácuo. O gelcoat recém despejado vai fluir, como é natural, e ocupar o lugar do velho, que foi eliminado.*
- *Abrir o molde e repetir o procedimento para a outra metade.*

Esse procedimento permite substituir o gelcoat das duas metades do molde.

9 – Fechamento e manuseio de moldes. Os moldes para prensagem com vácuo não têm batentes nem pinos para guiamento. As funções desses dispositivos são executadas respectivamente pelas abas de fechamento e de guiamento. O fechamento é feito simplesmente colocando uma metade sobre a outra, de modo a alinhar as abas de guiamento, e em seguida apertando essas metades até que o anel de vedação (geralmente colocado na metade superior) encoste na aba de fechamento da metade inferior. Nesse momento o vácuo pode ser acionado e o molde fecha empurrado pela pressão da atmosfera.

Se houver dificuldade para aproximar as duas metades, até o acionamento do vácuo, então pode ser necessário o uso de dispositivo auxiliar de fechamento, o que pode ser feito com grampos excêntricos dispostos ao longo dos flanges de fechamento. Ou então pode ser construído um flange vertical de grande altura, com anel de vedação embutido em uma das abas (figura 6) para permitir que o vácuo seja acionado com grande abertura.

A pressão atmosférica exerce a força de fechamento que empurra as metades do molde até encostar os flanges de fechamento. Não existe dificuldade para manusear esses moldes, visto que eles são leves. A metade inferior dos moldes de grandes dimensões geralmente é colocada em eixo basculante (para facilitar o acesso) e sobre rodas (para facilitar a movimentação). A metade superior também deve ter dispositivo que permita colocá-la virada para cima, para ela ser encerada, limpada ou para aplicar o gelcoat. Esses mesmos dispositivos devem permitir que o molde possa ser levantado, abaixado ou movimentado.

10 – Matérias-primas. Vamos tratar agora das matérias-primas usadas para prensagem com vácuo. Iniciamos com a resina.

Resina: Em princípio qualquer poliéster insaturado pode ser usado, porém melhores resultados são obtidos com resinas de alta viscosidade e alta reatividade. Parece estranho que as resinas de alta viscosidade sejam melhores que as de baixa. É sabido que as resinas de alta viscosidade fluem com dificuldade e demoram para encher a cavidade. Isso realmente é verdade, porém elas aprisionam menos ar que as de menor viscosidade. É possível que isso aconteça porque as resinas de baixa viscosidade fluem com muita rapidez no início do fechamento do molde e aprisionem bolsões de ar na superfície em contato com a metade

superior do molde. Portanto, para minimizar a incidência de crateras provocadas por ar preso na parte superior da peça, é melhor contrariar o bom-senso e usar resina de alta viscosidade.

É claro que a viscosidade do sistema cargas + resina também não pode ser muito alta. Se a viscosidade do sistema resina + cargas ficar muito alta, por exemplo devido a queda de temperatura no inverno, o transformador pode aquecer a resina, aquecer o molde ou usar aditivos redutores de viscosidade. Os redutores de viscosidade são adicionados em pequenas quantidades, 0.5 % a 1 % na resina, sendo eficazes apenas para baixar a viscosidade de sistemas com carga. Esses aditivos não tem efeito se o incremento de viscosidade for provocado por baixas temperaturas.

Sistemas de Cura: O processo de prensagem com vácuo trabalha bem com os sistema de cura MEKP + COBALTO, ou BPO + DMA, ou AAP + COBALTO.

Para maximizar a produtividade, o tempo de gel deve ser apenas 1 a 3 minutos superior ao tempo de enchimento do molde. Esse tempo é mostrado como t_4 na figura 4. Assim, os tempos de gel mínimo e máximo devem ser:

$$(tempo\ de\ gel)_{min} = t_4 + 1\ minuto$$

$$(tempo\ de\ gel)_{max} = t_4 + 3\ minutos$$

O tempo de gel deve ser estabelecido considerando apenas a produtividade do processo, sem levar em conta o sistema de cura. Portanto, qualquer que seja o sistema de cura, o tempo de gel deve ser estabelecido pela regra acima. Levando em conta que para mesmo tempo de gel, o sistema AAP + COBALTO é mais rápido que o sistema MEKP + COBALTO, seu uso resulta em maior produtividade.

O tempo de gel é afetado pelos teores de catalisador (BPO, AAP ou MEKP) e de acelerador (DMA ou COBALTO), pelo teor de inibidor na resina, pela temperatura e pelos tipos e teores de aditivos. Isso significa que pode ser necessário moldar algumas peças para acertar o tempo de gel. Dai resulta a vantagem de usar uma máquina dosadora com braço escravo e misturador estático, para dosar e misturar o MEKP ou o DMA à resina. O cobalto ou o BPO, como sabido, devem ser pré-misturados na resina. Outra vantagem das máquinas dosadoras com braço escravo é a possibilidade que elas eferecem de misturar o MEKP (ou o DMA) em misturador estático, sem ocluir ar na resina. Vamos explicar melhor esse assunto de ar preso na resina.

No processo de mistura da resina com MEKP ou DMA, os misturadores convencionais aprisionam ar que pode gerar microbolhas na peça. Uma maneira de evitar esse problema é adicionar o MEKP (ou DMA) com máquina dosadora de braço escravo e misturador estático. Essas máquinas controlam com precisão os teores desejados e também fazem a mistura deles na resina. Assim, é possível eliminar o ar que de outra maneira ficaria ocluido na resina.

O tempo de gel deve ser ajustado para cada peça a ser moldada. Ele não pode ser muito curto (para evitar que a resina comece a gelificar antes de encher a cavidade) nem muito longo (para não perder produtividade e também para prevenir contra microbolhas provocadas por evaporação de estireno). O tempo de gel deve ser ajustado variando as quantidades de catalisador e acelerador dentro dos limites abaixo:

	<i>Teor mínimo</i>	<i>Teor máximo</i>
<i>DMA - 100</i>	<i>0,05%</i>	<i>0,50%</i>
<i>BPO - 50</i>	<i>1,00%</i>	<i>4,0%</i>

<i>Cobalto - 6</i>	<i>0,10%</i>	<i>0,60%</i>
<i>MEKP - 33</i>	<i>1,00%</i>	<i>3,00%</i>

Cargas . As cargas são usadas principalmente para reduzir custo. Além do aspecto econômico, as cargas modificam também outras propriedades dos laminados. As cargas mais usadas para fazer compósitos são a calcita e a alumina hidratada. A alumina hidratada é usada para retardar a propagação de chamas. A calcita é usada principalmente para reduzir custos.

As grandes vantagens da calcita (carbonato de cálcio moído) em relação a outras cargas são o baixo preço e sua pequena interferência na viscosidade da resina. O fato da calcita ter pequena influência na viscosidade do sistema carga + resina permite seu uso em altos teores que, juntamente com o baixo preço, fazem dela a melhor carga para redução de custos. Infelizmente a calcita tem algumas propriedades indesejáveis, como resistência química insatisfatória e ligeira solubilidade em água, que impedem seu uso em ambientes corrosivos ou em contato prolongado com água. Nesse último caso, contato com água, os sais solúveis presentes na calcita podem exacerbar o problema com bolhas osmóticas. A calcita só pode ser usada em ambientes secos ou em contato intermitente com água.

As cargas reduzem a resistência dos laminados. Isso se deve em parte à redução do teor de fibras de vidro, para acomodar o uso da carga, mas a principal razão para esse enfraquecimento é que os laminados com cargas têm baixo alongamento na ruptura.. Porém, o que realmente interessa nas aplicações dos compósitos não é a resistência do laminado, mas sim a sua rigidez. Felizmente a rigidez aumenta quando as cargas são usadas. Assim, do ponto de vista mecânico, o uso de cargas pode ser vantajoso.

A calcita é simplesmente adicionada à resina e em seguida misturada com batedores comuns, tipo hélice. O teor máximo de calcita é determinado pela viscosidade resultante. Esse teor máximo é facilmente obtido na prática, por tentativa e erro, em função do tipo e viscosidade inicial da resina, do tamanho e formato das partículas de calcita, da temperatura ambiente e outras variáveis. Apesar da calcita ser facilmente misturada com batedores comuns, melhores resultados são obtidos com misturadores de alto cisalhamento. O teor de calcita pode ser aumentado usando aditivos redutores de viscosidade. Esses aditivos permitem usar até 50% de calcita por peso em relação à resina.

Fibras de Vidro. A prensagem com vácuo pode ser feita com vários tipos de fibras de vidro. Seguem nossos comentários sobre cada um:

- *Mantas de fibras contínuas.* Essas mantas tem boa conformação no molde e resistem muito bem ao arraste provocado pelo fluxo da resina. Boa conformação é importante em peças de geometria complexa. Essas mantas são esticáveis e podem ser acomodadas com facilidade na cavidade do molde. A resistência ao arraste não é importante na prensagem com vácuo, porque as forças de fechamento dos moldes são de pequena magnitude e a velocidade do fluxo de resina não é grande a ponto de exigir das fibras de vidro essa propriedade. Outro destaque dessas mantas é que elas são fôfas e facilitam o fluxo de resina através delas. A grande desvantagem das mantas de filamento contínuo é seu custo muito alto em relação ao roving ou ao preform.
- *Mantas de fibras picadas.* Existem dois tipos de mantas de fibras picadas, um com ligante de baixa solubilidade em estireno e outro com ligante de alta solubilidade. Aquelas com alta solubilidade em estireno são usadas para fazer laminação manual. As outras são usadas para pultrusão, RTM ou prensagem. Essas mantas têm vantagens e desvantagens.

As mantas de baixa solubilidade são fôfas e favorecem o fluxo de resina, além de terem alta resistência ao arraste. Infelizmente elas não esticam, como as de fibras contínuas, e por isso formam dobras para acomodar na cavidade do molde. Essas dobras se manifestam como

rugos ou ondas na peça. Apesar de mais baratas que as de filamento contínuo, essas mantas são mais caras que as de alta solubilidade.

As mantas de alta solubilidade, usadas para laminação manual, também não esticam e podem formar rugas na peça. Além disso, elas são arrastáveis pelo fluxo de resina, e podem formar rugas. Todavia, esse detalhe não é importante na prensagem com vácuo, porque a resina flue com baixa velocidade e as fibras não são arrastadas. As mantas de alta solubilidade são muito compactas e isso dificulta o fluxo da resina. Essas mantas são de custo mais baixo que as de baixa solubilidade mas são mais caras que o preform ou o roving picado.

Preform. Os preforms são ótimos para prensagem com vácuo. Eles se ajustam com perfeição ao molde, não tem perda de alfaíataria (como as mantas), são fôfos e não são arrastados pelo fluxo de resina. Peças que usam preform não enrugam.

Roving. Os moldes com superfície horizontal, ou com pequenas inclinações em relação à horizontal, podem usar roving picado como reforço. O roving é cortado e espalhado na cavidade antes de despejar a resina e aplicar o vácuo. Se as paredes do molde forem muito inclinadas as fibras picadas podem cair (elas não tem ligante) e por isso não podem ser usadas. As fibras picadas de roving têm custo muito baixo, não têm problemas de conformação, são fôfas, facilitam o fluxo da resina e só têm mesmo duas desvantagens. A primeira já conhecemos, elas caem e não podem trabalhar em paredes inclinadas. A outra é a possibilidade de arraste pela resina, que no caso da prensagem com vácuo, é irrelevante devido à pequena velocidade de fechamento do molde.

Véus de Superfície Esses véus são usados para moldar peças com superfícies ricas em resina, com bom acabamento e boa resistência ao desgaste. Em alguns casos o véu de superfície pode substituir o gelcoat.

As fotos que seguem ilustram o uso de rovings na fabricação por prensagem com vácuo.





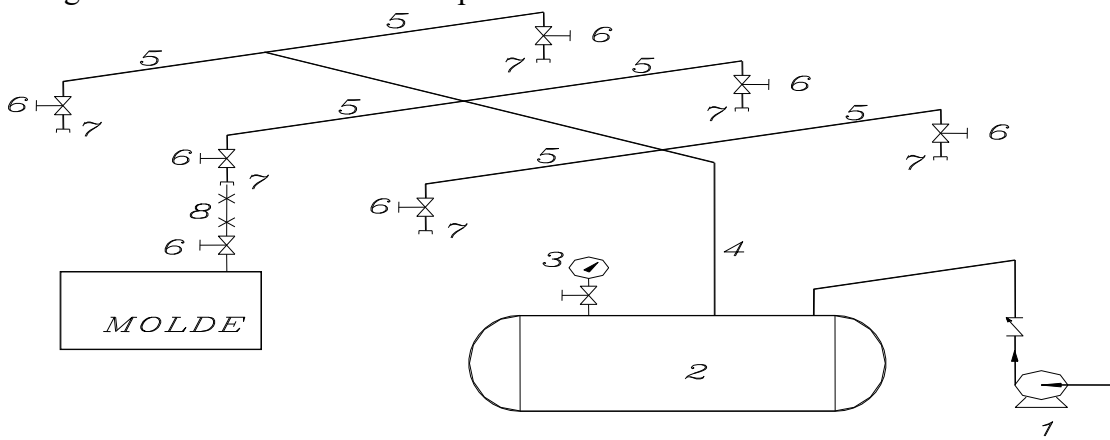
As peças prensadas com vácuo têm as duas superfícies lisas, mas apresentam acentuado desenho de fibras. Esse desenho de fibras pode ser escondido usando gelcoat ou então pintando a peça. O gelcoat, assim como a pintura, melhoram o acabamento mas reduzem a produtividade. Para reduzir o tempo de gel do gelcoat, a metade do molde gelcoateada pode trabalhar aquecida.

A pintura de compósitos de fibras de vidro requer intenso trabalho de preparação de superfície. Em geral é necessário massear, lixar e selar a superfície antes de aplicar o primer.

11 – Equipamentos. Para moldar peças grandes é necessário construir dispositivos que facilitem a abertura, fechamento e preparação dos moldes. Esses dispositivos podem, por exemplo, servir para suspender, descer e girar a metade superior do molde. Quanto à metade inferior, basta que tenha rodas para movimentação. Existem muitas maneiras práticas e baratas para construir e montar esses dispositivos.

As bombas de vácuo podem ser escolhidas entre vários tipos e modelos existentes no mercado. As linhas de vácuo podem ser construídas com tubos de PVC e devem ter válvula de esfera, duas válvulas de agulha e um vacuômetro para cada saída (tomada de vácuo). A válvula de esfera bloqueia a sucção. A primeira válvula de agulha regula a vazão de ar e controla a velocidade do fechamento do molde. A segunda válvula de agulha permite uma pequena entrada de ar para regular a pressão de fechamento e só deve ser acionada quando o molde estiver totalmente fechado.

Abaixo mostramos como ligar o sistema aos moldes. Uma mangueira com válvula de esfera na extremidade é conectada entre as duas válvulas de agulha. Essa mangueira é ligada ao molde. Uma vez feitas as regulagens, o processo tem início quando o operador aciona a válvula de esfera na ponta da mangueira. O vacuômetro indica a pressão no molde.



- 1 – Bomba de vácuo
- 2 – Tanque (pulmão)
- 3 – vacuômetro
- 4 – Linha de vácuo
- 5 – Ramais
- 6 – Válvula
- 7 – Engate rápido
- 8 – Válvula
- 9 - Mangueira

Apêndice

Um anel ou dois anéis?

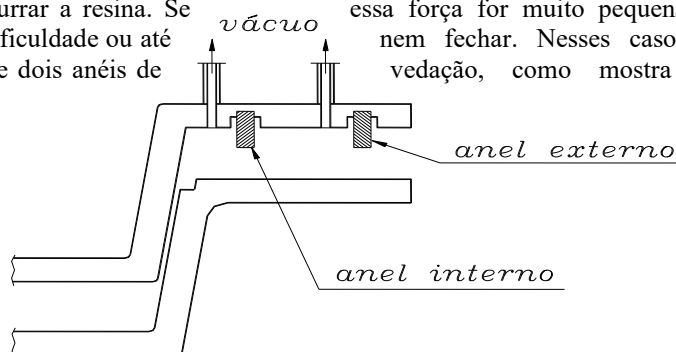
Sabemos que a força de fechamento do molde é proporcional ao vácuo aplicado e à soma das projeções horizontais das áreas da cavidade e da aba de fechamento.

$$\text{Força} = (\text{AP} + \text{AA}) (\text{vácuo})$$

Trabalhar com alto nível de vácuo na cavidade pode incrementar ou reduzir o aprisionamento de ar no laminado. Se o vácuo for muito alto, a resina flui em atmosfera rarefeita, e isso dificulta a oclusão de ar. Por outro lado, essa mesma condição de alto vácuo fecha o molde com muita rapidez e a resina pode ocluir ar. É difícil determinar *a priori* o vácuo ótimo para a moldagem de cada peça em particular. A situação ideal é aquela em que a cavidade é submetida a alto vácuo e o molde fecha com baixa velocidade. Isso pode ser conseguido colocando o anel de vedação próximo à linha de corte da peça, por exemplo ao lado do canal de excesso. Assim fazendo, a aba de fechamento AA não contribui para a força de fechamento, que passa a ser

$$\text{Força} = \text{AP} \times \text{vácuo}$$

Fazendo assim, a força de fechamento fica bem menor, mesmo com alto nível de vácuo. O problema é que essa força de fechamento pode não ser suficiente para vencer a resistência oferecida pelo anel de vedação (que deve ser totalmente comprimido), e pelo atrito do molde ao roçar nas fibras. O atrito com as fibras pode ser grande em peças com paredes verticais e com altos teores de vidro. Além de vencer todas essas resistências, a força de fechamento deve também empurrar a resina. Se essa força for muito pequena, o molde pode fechar com dificuldade ou até não fechar. Nesses casos podemos considerar o uso de dois anéis de vedação, como mostra a figura abaixo.



O uso de dois anéis torna possível aplicar um alto nível de vácuo na cavidade, para fechar parcialmente o molde em atmosfera rarefeita, e em seguida completar o fechamento puxando vácuo na aba de fechamento, entre os anéis. O uso de dois anéis permite controlar o vácuo da cavidade e a força de fechamento.

Originalmente escrito em 1995 com informações fornecidas por José Batista, da Fibermaq, inventor desse processo.

Revisado em Rio Claro, em Novembro de 2000.

Capítulo 14

Reparo de peças com gelcoats

1 – Introdução. Este capítulo trata das técnicas usadas para fazer reparos em laminados danificados em uso ou que apresentem defeitos de laminação. Em essência os reparos consistem na eliminação e substituição do material danificado ou defeituoso por outro que satisfaça as exigências estéticas e estruturais da aplicação.

Os reparos podem ser estruturais ou cosméticos.

Os danos e defeitos estruturais afetam a integridade das peças e reduzem sua capacidade de suportar esforços. Eles são caracterizados pela ruptura total ou parcial do laminado estrutural. Os reparos estruturais são feitos cortando e eliminando a parte danificada, e laminando outra em seu lugar.

Os danos e defeitos cosméticos afetam apenas a aparência das peças, sem reduzir sua capacidade estrutural. Eles são reparados simplesmente substituindo o gelcoat no local onde ele foi danificado.

Ao fazer qualquer reparo, lembre-se que:

- *A superfície de colagem deve estar bem limpa e seca. Toda e qualquer contaminação, como resíduo de desmoldante, deve ser eliminada para assegurar boa aderência.*
- *Os reparos estruturais devem ter capacidade de carga igual ou maior que a do laminado original.*
- *Se a umidade relativa do ar for muito alta, e o substrato permanecer durante muito tempo a baixa temperatura, o risco de água condensar na superfície de colagem pode ser muito grande. A água condensada forma uma película que impede a aderência do reparo ao substrato ou entre as camadas do reparo. Para evitar isso, a laminação deve ser iniciada imediatamente após a preparação da superfície e seguir sem interrupções ou, se isso não for possível, a área de colagem deve ser secada com ar quente ou lavada com acetona. A acetona evapora com rapidez e leva com ela a água condensada na superfície.*
- *Deve ser evitada a incidência direta dos raios solares, porque eles podem acelerar a cura da resina e surpreender o laminador.*

2 – Os materiais. Os reparos cosméticos são feitos com gelcoat igual ao original.

Os reparos estruturais são feitos manualmente com mantas e tecidos. As mantas M225 ou M450 são fáceis de acomodar em contornos complexos. Os tecidos difíceis de

conformar em superfícies não desenvolvíveis. Para melhor acabamento, são usados tecidos leves de malha fechada, T300. Os tecidos pesados, T800, são usados em reparos mais grosseiros e que não requeiram bom acabamento. Geralmente os tecidos são usados em combinação com mantas.

Os reparos são feitos com resina poliéster. Resinas epóxi são usadas apenas se a área de colagem for muito pequena, ou para colar ferragens. O gelcoat serve para dar acabamento superficial liso e brilhante como o da peça original. Deve ser usado gelcoat do mesmo fabricante original para minimizar diferenças de cores.

Os agentes tixotrópicos, aerosil e cabosil, são misturados na resina para fazer massas de alta viscosidade, usada para encher cavidades ou para fazer a base para as lâminas estruturais.

O álcool polivinílico (PVAL) é usado como desmoldante e também para formar barreira protetora contra inibição da cura da resina exposta ao ar. Seu uso é essencial em reparos de configuração complexa. Se a superfície sendo reparada for plana, O PVAL pode ser substituído por filmes de celofane ou de poliéster. Esses filmes servem de desmoldante e também podem cobrir o gelcoat para impedir inibição da cura. Mais detalhes adiante.

A limpeza das superfícies é feita com solventes como acetona, xilol ou cloreto de metileno. Esses solventes são inflamáveis ou tóxicos e devem ser usados conforme as instruções dos fabricantes.

3 – As ferramentas. As ferramentas incluem lixadeiras orbitais ou rotativas, furadeiras, brocas, discos de corte, limas, serras de arco e tico-tico e tesouras. Devem ser usadas ferramentas pneumáticas, porque o pó dos laminados é muito abrasivo e diminui a vida das ferramentas elétricas.

As lixadeiras rotativas são usadas para fazer operações grosseiras. As lixadeiras orbitais são usadas para fazer acabamento. As lixas grossas servem para desbastar a superfície, enquanto as finas, com grana 600, servem para dar acabamento. Os cortes podem ser feitos com serras tico-tico, serras circulares ou serras de arco. As limas são usadas para acertar as arestas do corte. O operador deve usar máscara contra pó e óculos de segurança. A resina é aplicada com rolos ou pincéis. As fibras são assentadas com roletes ou pincéis.

4 – Inspeção do dano ou defeito. As avarias cosméticas são restritas à superfície e não afetam a capacidade estrutural do laminado. Elas incluem arranhões, trincas, bolhas de água, e outros defeitos no gelcoat, que não afetam a integridade estrutural da peça. Nesses casos, os reparos são feitos apenas no gelcoat.

As avarias estruturais incluem delaminações, rachaduras, rupturas e perfurações das lâminas estruturais. Elas são reparadas cortando e substituindo o laminado danificado. As avarias estruturais podem ser de dois tipos, cada um exigindo uma técnica especial de reparo. No primeiro tipo elas são acessíveis dos dois lados do laminado. No segundo

estão os acessíveis apenas do lado acabado com gelcoat. Os danos estruturais acessíveis do lado liso (gelcoat) e do lado áspero são fáceis de ser reparados. Os acessíveis apenas do lado acabado (gelcoat), são difíceis de ser reparados.

5 – Danos estruturais acessíveis dos dois lados. Se o dano for muito extenso e a superfície for complexa, será necessário construir um molde auxiliar antes de cortar a área danificada. O molde auxiliar é feito usando como modelo a própria superfície danificada, que para isso deve ser rebarbada e alisada para restaurar a forma original.

As rebarbas são removidas com lixa, lima ou outros meios abrasivos. A forma original deve ser restaurada forçando o material danificado a conformar o mais próximo possível do original e enchendo os vazios com argila de modelagem. A argila é esculpida e alisada até restaurar o contorno e formato original da superfície.

As superfícies não danificadas são cobertas com papel, deixando exposta apenas uma faixa de 10 cm ao redor da área a ser cortada e descartada. O papel é fixado com fita crepe. Em seguida aplique sobre a superfície exposta uma camada uniforme de álcool polivinílico, que servirá de desmoldante para o molde auxiliar, como veremos mais adiante. Espere cerca de 20 minutos para o PVAL secar.

O molde auxiliar é feito com fibras e resina. A resina ativada para cura na temperatura do ambiente é aplicada com pincel sobre a área previamente coberta com PVAL. Em seguida aplicamos a manta, que é impregnada com resina e roletada como é feito no processo de laminação manual. Aplique mais uma ou duas lâminas de manta e espere o laminado esfriar.

Destaque o molde e remova as rebarbas. Lave a superfície com água, para eliminar o álcool polivinílico. Dessa maneira é feito o molde auxiliar que reproduz o contorno original da peça. O reparo será laminado sobre esse molde auxiliar.

Feito o molde auxiliar, podemos cortar e eliminar a área danificada. O corte é feito com serra tico-tico.

Lembre-se que estamos fazendo reparo de danos acessíveis dos dois lados. Depois de cortado, o buraco a ser reparado é coberto pelo molde auxiliar, para prover a superfície com o contorno original da peça. O reparo será feito do lado oposto ao gelcoat que, repetimos, nesse caso é acessível ao laminador. A borda do corte deve ser desbastada do lado áspero para ter inclinação 5:1. Esse desbaste pode ser feito com lima.

Para assegurar boa aderência, o laminado deve ser lixado ao redor dessa borda. O lixamento é feito do lado áspero, com lixa grossa (grânulo 24 a 60) em faixa de 5 cm ao redor do corte. O remendo cola no laminado nessa área lixada. Se o trabalho tiver de ser interrompido e houver suspeita de condensação de umidade nessa área lixada, ela deve ser lavada com acetona antes de laminar o reparo. A acetona evapora e leva com ela a umidade condensada.

Feito isso, fixe o molde auxiliar sobre o buraco cortado. A fixação pode ser feita com grampos ou fita adesiva. O molde deve ser previamente encerado ou coberto com PVAL.

Prepare gelcoat suficiente para cobrir o molde. Esse gelcoat não precisa ser pigmentado para ter a mesma cor do original. O gelcoat que vamos aplicar nesse momento deve ter alta viscosidade e pode ser feito misturando aerosil na resina. No momento não estamos interessados no gelcoat de acabamento.

Aplique 1000 g/m^2 desse gelcoat pastoso no molde auxiliar. Espere o gelcoat curar até o ponto de toque antes de aplicar a primeira lâmina de manta M225. As mantas e os tecidos devem ser cortados no formato aproximado do reparo e devem ter tamanhos variáveis de modo que o maior cubra toda a área lixada. Os pedaços menores devem ser laminados por cima dos maiores.

O remendo estrutural geralmente é construído com mantas. Algumas vezes as mantas são alternadas com tecidos. Em todos os casos, as mantas e os tecidos devem ser impregnados com resina ativada para curar na temperatura do ambiente. Comece com uma lâmina de M225 que, como dissemos, deve cobrir toda a área lixada. As bolhas de ar são removidas com pincéis e roletes, como se faz na laminação manual.

Se necessário, corte e estique a manta para facilitar o assentamento dela. Não se esqueça que a resina começa a gelar cerca de 20 a 30 minutos depois da adição do catalisador. Remendos com espessura maior que 6 mm devem ser feitos em mais de uma etapa, esperando o esfriamento dos primeiros 6 mm antes de laminar outros 6 mm, etc, até completar a espessura.

Depois do remendo curar, duas a três horas após o início da laminação, o molde auxiliar pode ser removido

A partir de agora, passamos a trabalhar do lado liso da peça. A primeira coisa a fazer é lixar o lado liso do reparo. Use lixa grossa (lixa 200), para eliminar as linhas de contorno e nivelar a superfície. Remova o pó e lave a superfície com acetona.

Em seguida encha as crateras com o mesmo gelcoat pastoso usado sobre o molde auxiliar para fazer a primeira lâmina do remendo. Lixe a superfície reparada (lixa 400) e em seguida limpe com acetona. A superfície está pronta para receber o gelcoat de acabamento.

O gelcoat de acabamento é aplicado com pistola e deve ser idêntico ao original. Note que o gelcoat de acabamento cura exposto ao ar e por isso deve ser coberto com PVAL para não ficar pegajoso. Após a cura do gelcoat de acabamento (várias horas ou no dia seguinte), o PVAL é removido com água e o reparo finalizado polindo a superfície com massa de polir.

Nota: Se a superfície danificada for plana, não é necessário construir molde auxiliar. Nesses casos, o molde auxiliar pode ser substituído por chapa plana de metal ou de madeira, coberta com celofane.

6 – Danos estruturais acessíveis apenas do lado do gelcoat. Esses reparos são difíceis de fazer, porque o laminador não tem acesso ao lado áspero da peça. Comece marcando os contornos da área danificada e da área a ser lixada. A área a ser lixada deve ser 8 cm mais larga que a danificada.

A área a ser trabalhada é isolada com jornal e fita crepe. Em seguida a parte danificada é cortada e removida. Notar que nesse caso não foi feito molde auxiliar. Desbaste a área a ser lixada até expor as fibras de vidro do laminado estrutural. O gelcoat é totalmente removido nesse processo.

Feito isso, corte um pedaço de uma chapa fina de alumínio, ligeiramente maior que o buraco a ser reparado. Essa chapa será usada como molde auxiliar. Fixe nessa chapa um ou mais fios de arame e introduza-a no buraco. Por ser fina e flexível, ela pode ser facilmente dobrada e inserida. Puxe o arame de modo a ajustar a chapa contra a parede interna da peça. Procure acomodar a chapa até ela ficar bem ajustada. Mantenha o arame tracionado.

Parafuse a chapa de alumínio ao laminado da peça. Isso deve ser feito com o arame tracionado. O arame pode ser cortado depois de terminar essa fixação. Se desejado, o reparo pode ser aplicado sem parafusar a chapa. É claro que nesse caso a laminação deve ser feita com o arame tracionado.

Em seguida corte os pedaços de manta e de tecidos que serão usados para fazer o remendo. Comece laminando os pedaços maiores, que devem cobrir toda a área lixada ao redor do buraco. As camadas são laminadas em sequência, iniciando com a menor e terminando com a maior, que cobre toda a área lixada.

Os parafusos usados para fixar a chapa de apoio (molde auxiliar) devem ser removidos após a cura do reparo.

Como no caso anterior, as bolhas de ar devem ser eliminadas com roletes ou pincéis. Espere a resina curar. Se o remendo tiver espessura maior que 6 mm, faça a laminação em estágios, esperando pelo esfriamento dos primeiros 6 mm antes de prosseguir.

Lixe a superfície do remendo (lixa 80 a 200), procurando aproximar o formato original. Limpe a área lixada com acetona antes de aplicar a base de gelcoat.

Prepare uma massa ou base misturando aerossil na resina. Aplique essa massa sobre a área reparada procurando reproduzir o formato original. Essa base deve ser coberta com PVAL para curar sem pegajosidade. Espere pelo menos duas horas para completar a cura, antes de lavar com água para remover o álcool polivinílico.

Lixe a base até eliminar as marcas do remendo. Comece com lixa 100 e termine com lixa 200. Limpe a superfície com acetona. Deixe secar e aplique o gelcoat de acabamento.

O gelcoat de acabamento deve ser aplicado com pistola e coberto com PVAL, para curar sem ficar pegajoso. Deixe curar e lave o PVAL com água.

Lixe com lixa d'água 400 – 600 e faça polimento para obter o acabamento final. Está pronto o reparo.

7 – Danos cosméticos, não estruturais. *Esses danos são fáceis de ser reparados porque não envolvem corte e remoção do laminado original, nem a laminação de mantas ou tecidos. Examine o dano para estar certo que as lâminas estruturais não foram afetadas. Depois, faça uma ranhura em V acompanhando o arranhão superficial.*

Lixe as bordas da ranhura com lixa 100 a 200. Adicione um pouco mais de agente tixotrópico ao gelcoat de acabamento, para deixá-lo pastoso e aplicável com espátula. Essa pasta é aplicada sobre as ranhuras. Procure encher as ranhuras com excesso de gelcoat, deixando uma protuberância de 1,0 a 1,5 mm que será eliminada depois da cura, por lixamento.

Cubra o reparo com PVAL e espere 2 horas para completar a cura. Remova o PVAL e lixe para nivelar o reparo. Complete o reparo com polimento.

Capítulo 15

Exemplo de reabilitação estrutural

1 - Introdução. Este capítulo mostra como fazer a reabilitação estrutural de costados de tanques. Como exemplo, vamos usar um tanque usado para armazenar formol, feito por enrolamento cruzado e que colapsou em uso. Apesar de o tanque ter sido usado para armazenar formol, os conceitos aqui apresentados valem para qualquer situação. O capítulo encerra discutindo o uso de compósitos na reabilitação estrutural de tanques de aço.

O formol, também conhecido como formaldeído ou aldeído fórmico, é solvente das resinas poliéster e vinil éster. Como todos solventes, ele é absorvido pelo laminado sem reagir com ele. Os danos causados pelo formol são meramente mecânicos, iguais aos de outros solventes. A vida química de laminados em presença de formol é infinita.

Quanto à vida estrutural, não é sabido se em longo prazo o formol ataca as fibras de vidro, como faz a água. Sabemos que ele penetra nas lâminas estruturais (todos solventes fazem isso), mas provavelmente sem atacar as fibras de vidro. Sendo assim, a vida estrutural dos tanques usados para armazenar formol é determinada pela água, que está sempre presente. Isso foi bem explicado em outras partes deste livro. É provável que o formol, mesmo sendo absorvido pelo laminado em grandes quantidades, não afeta a vida estrutural dos laminados.

Portanto, os tanques usados para armazenar formol devem trabalhar por longos anos sem necessitar de manutenção química e sem sofrer deterioração que cause falha estrutural. Mas, acidentes acontecem. Por exemplo, no tanque objeto deste capítulo, o respiro entupiu e o vácuo formado colapsou o tanque. Este capítulo mostra o protocolo para fazer a reabilitação estrutural desse tanque de 50 mil litros, que colapsou em uso.

2 - Descrição do problema. A figura 1 mostra o tanque colapsado, ainda murcho pelo vácuo. A figura 2 mostra as rachaduras no costado. As rachaduras são todas passantes, isto é, todas atravessam a parede, e algumas chegam a ter 100 cm de comprimento. Nosso problema é dimensionar e aplicar os laminados necessários para restaurar a capacidade estrutural desse tanque.



Figura 1
Mostra o tanque de formol, colapsado por vácuo.

O protocolo para executar reparos estruturais foi apresentado no capítulo 3. A dúvida que surgiu no caso desse tanque foi quanto à aderência do reparo em substrato altamente contaminado por formol. Ao contrário do que acontece com os produtos químicos reativos, que penetram lentamente formando frentes de avanço bem definidas, o formol penetra rapidamente em toda parede. Portanto, sabidamente toda espessura foi penetrada e está contaminada. A primeira coisa a fazer, portanto, é confirmar se é possível aderir reparos na superfície altamente contaminada desse tanque.

A verificação da aderência foi feita em laboratório, em placa extraída do costado. A figura 3 mostra a janela quadrada no costado, depois do corte. O teste de aderência foi feito na superfície interna da placa. As fotos na figura 4 mostram o estado da superfície interna do tanque.



Figura.2
Mostra rachaduras horizontais e verticais no costado. As rachaduras são passantes, isto é, atravessam a espessura do costado.



Figura 3
Janela de onde foi extraída a placa para fazer o teste de aderência.

O exame visual da placa extraída do costado revelou alguns fatos esperados e pelo menos um inesperado. Como esperado, foram observadas várias trincas e bolhas osmóticas no liner. As trincas resultam do inchaço do liner ao absorver formol. As bolhas resultam do acúmulo de formol em falhas de laminação, exatamente conforme o mecanismo descrito em outro capítulo para bolhas de água. Tudo isso era esperado. Porém, observamos também uma inesperada delaminação da barreira de corrosão. Essa delaminação é tão intensa que a barreira de corrosão foi removida com espátula. Veja a figura 4.



Figura 4

Mostra a vista interna da placa retirada do costado. O laminado de cor amarela na esquerda é a barreira de corrosão. O laminado estrutural tem cor escura. Como esperado, a alta absorção de formol trincou o liner e desenvolveu um grande número de bolhas osmóticas. As trincas são vistas com clareza na foto à direita. A barreira de corrosão delaminou do laminado estrutural.

3 - Teste de aderência. O teste de aderência foi feito sobre o laminado estrutural, após remover a barreira de corrosão. Como explicamos, a barreira de corrosão foi removida com espátula por estar solta e sem aderir à estrutura. O teste de aderência foi feito em laboratório no laminado cortado, e não no tanque. Tampouco preocupamos em medir a profundidade de penetração do formol, porque sabemos que ela ocorreu em toda a espessura. Nossa preocupação foi simplesmente verificar se havia aderência do reparo na parede estrutural contaminada com formol.

O teste de aderência seguiu o seguinte protocolo:

- *A barreira de corrosão foi removida com espátula, para expor o laminado estrutural.*
- *O laminado estrutural foi lixado logo em seguida, sem esperar pela evaporação do formol.*
- *A área lixada foi lavada com estireno.*
- *Após a secagem do estireno, a área de teste foi coberta com Atprime 2. O Atprime 2 é um primer que adere bem em substratos úmidos. Ele foi usado na expectativa que aderisse a substratos umedecidos com formol.*

- Sobre o Atprime 2 foram laminados 5 pedaços de aproximadamente 15 cm x 15 cm de manta M450, deixando uma pequena alça em uma das bordas para servir de ponto de agarre.
- Depois da cura (24 horas) o remendo foi arrancado do substrato e examinado visualmente para verificar a aderência.

Para nossa surpresa, a aderência foi muito boa. Tivemos dificuldade em arrancar o remendo e observamos que muitas fibras de vidro das mantas colaram no substrato, indicando a existência de falha coesiva. Como houve aderência, a reabilitação estrutural pode ser feita. Esses detalhes estão mostrados nas figuras 5, 6 e 7.



Figura 5

Mostra o laminado estrutural de cor escura, depois de lixado e lavado com estireno. O formol destruiu a barreira de corrosão sem afetar a estrutura de fibras UD. Esse fato está de acordo com a argumentação apresentada para o fenômeno cavalo de troia.

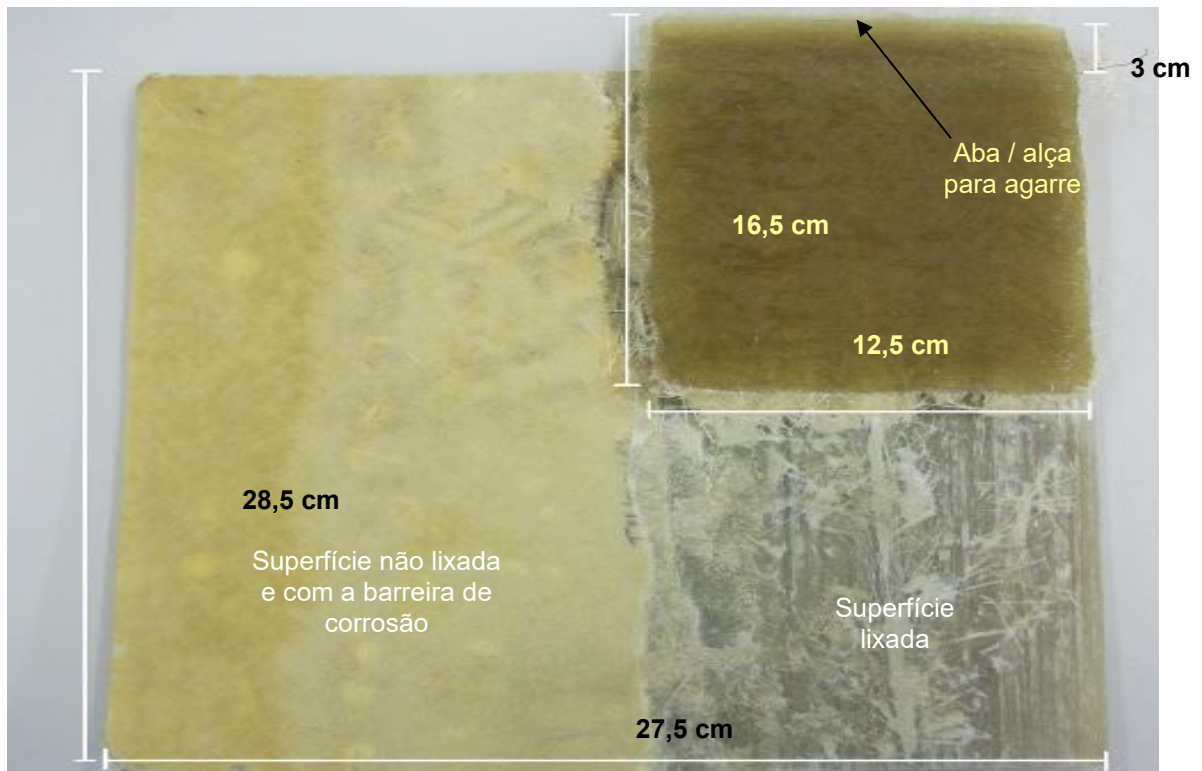


Figura 6
Mostra o laminado de teste aplicado sobre a estrutura lixada.

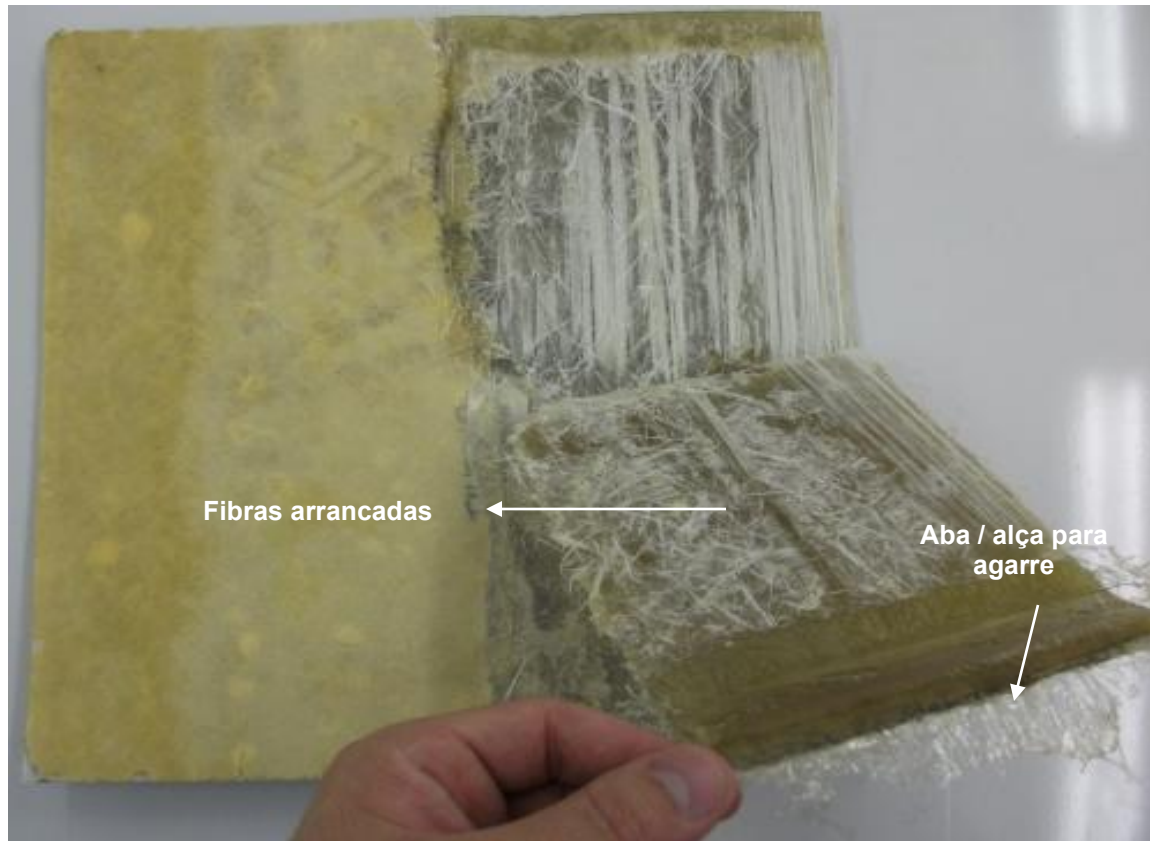


Figura 7

Mostra o laminado de teste depois de removido. A presença de fibras esgarçadas nas duas superfícies indica que a aderência é boa e permite a execução do reparo.

5 - Dimensionando o reparo. Uma vez decidido que o reparo adere ao substrato, o próximo passo é determinar a espessura, a construção e a área de colagem dele ao costado.

A espessura estrutural do reparo é calculada para ele ter rigidez circunferencial igual à do costado original. A composição do costado original foi determinada por queima de corpos de prova extraídos da placa usada para fazer o teste de aderência. Os resultados indicaram que o costado original foi feito por laminação cruzada UD70 com 65,5% de fibras UD e 4,4 mm de espessura. O módulo E_y desse laminado é calculado pela fórmula abaixo, extraída do capítulo 3 do livro “Propriedades Mecânicas de Laminados”.

$$\begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ G_{xy} \end{bmatrix} = \left[\frac{3,12}{1,20 + 1,40(res)} \right] \begin{bmatrix} 163000(pic) + 68672(UD) + 25000 \times K \\ 163000(pic) + 220668(UD) + 25000 \times K \\ 63000(pic) + 48840(UD) + 9610 \times K \end{bmatrix}$$

Onde K é a secura do laminado

$$K = (res) - \left[\frac{3}{7}(UD) + \frac{7}{3}(pic) \right]$$

$$K = (0,345) - \left[\frac{3}{7}(0,655) + \frac{7}{3}(0) \right] = 0,064$$

O módulo de elasticidade circunferencial é

$$E_y = \left[\frac{3,12}{1,20 + 1,40(res)} \right] \times [163000(pic) + 220668(UD) + 25000 \times K]$$

$$E_y = \left[\frac{3,12}{1,20 + 1,40(0,345)} \right] \times [163000(0) + 220668(0,655) + 25000 \times 0,064] = 271000 \text{ kg/cm}^2$$

A espessura do laminado estrutural é $t_s = 4,4$ mm. O reparo será feito alternando lâminas de tecido T800 com lâminas de manta M450.

$$t_r = \frac{E_y}{E_r} \times t_s$$

A equação acima, vista no capítulo 3, calcula a espessura do reparo estrutural quando são conhecidos o módulo de elasticidade E_y e a espessura t_s do laminado original e o módulo de elasticidade E_r do reparo. Para reparos feitos com pares de mantas M450 e de tecidos T800, $E_r = 123\ 000 \text{ kg/cm}^2$.

$$t_r = \frac{271000}{123000} \times 4,4 = 9,70 \text{ mm}$$

Portanto, o reparo estrutural deve ter 9,70 mm de espessura, e deve ser feito com 5 pares MT, isto é, 5 lâminas M450 e 5 tecidos T800.

Falta dimensionar a largura Δ da faixa de ancoragem que transfere por cisalhamento os esforços de tração do costado para o reparo. Esse assunto é discutido na parte 2 do capítulo 17.

$$\Delta = \frac{N_y \times CS}{\tau}$$

Onde

N_y é a força circunferencial atuante em tanques verticais cilíndricos

$CS = 10$ é o coeficiente de segurança de longo prazo mandado pela ASME RTP1

$\tau = 140 \text{ kg/cm}^2$ é a resistência ao cisalhamento secundário segundo a ASME RTP1.

A força N_y por unidade de comprimento nesse caso é

$$N_y = \frac{P \times D}{2} = \frac{0,1 \times H \times \gamma \times D}{2}$$

Onde

N_y é a força circunferencial por unidade de comprimento (kg/cm)

$H = 7,5 \text{ m}$ é a altura do tanque

$\gamma = 1,1$ é a densidade do formol (g/cm^3)

$D = 300 \text{ cm}$ é o diâmetro do tanque

$$N_y = \frac{0,1 \times 7,5 \times 1,1 \times 300}{2} = 105 \text{ kg/cm}$$

Essa solicitação circunferencial é pequena e pode ser facilmente acomodada. Os cálculos devem mostrar isso. A largura da faixa de ancoragem é

$$\Delta = \frac{105 \times 10}{140} = 7,5 \text{ cm}$$

Vamos adotar $\Delta = 25 \text{ cm}$ nesse caso. A geometria da faixa de ancoragem é mostrada na figura 8

Nota: O comprimento $\Delta = 25 \text{ cm}$ é muito grande e foi adotado nesse caso, porque o formol tem rápida penetração nos compósitos e fatalmente vai chegar na interface da emenda. Como o efeito dele na resistência ao cisalhamento não é conhecido, optamos por esse colossal comprimento da faixa de ancoragem. Se o reparo fosse feito em tanque que armazenasse produtos químicos não penetrantes, o comprimento da faixa de ancoragem poderia ser 15 cm.

6 - Como executar o reparo. A parede do equipamento foi cortada para eliminar as trincas passantes, deixando nesses locais, janelas que serão cobertas pelo reparo. A borda de corte deve ser chanfrada por dentro e envelopada. O cálculo do chanfro foge do escopo deste livro. O leitor interessado pode consultar o livro “Cálculo de Tanques”.

No caso do tanque analisado, optamos por não fazer o chanfro. A figura 8 mostra os detalhes. Observe que a espessura do reparo cai em degraus, desde o valor máximo 9,70 mm (5 pares MT) para 1,90 mm (1 par MT) nas bordas.

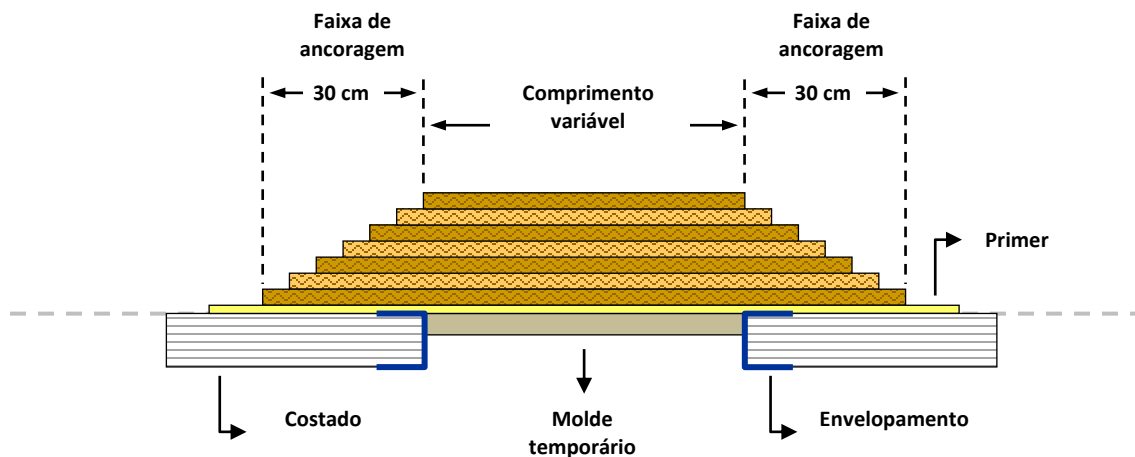


Figura 8

O reparo estrutural foi laminado por fora, sobre molde descartável. A espessura do reparo cai do valor máximo, 9,70 mm no centro, ao valor mínimo 1,90 mm nas bordas. Observe que o reparo nesse caso é construído com 5 degraus MT.

O reparo é laminado do lado externo, sobre molde descartável que acompanha a curvatura original do tanque. O protocolo de execução é descrito em seguida.

12. Marcar com pincel atômico, do lado externo do costado, os contornos da área danificada e da área de ancoragem. A largura da faixa de ancoragem deve ser 25 cm na direção circunferencial e 5 cm na direção axial.

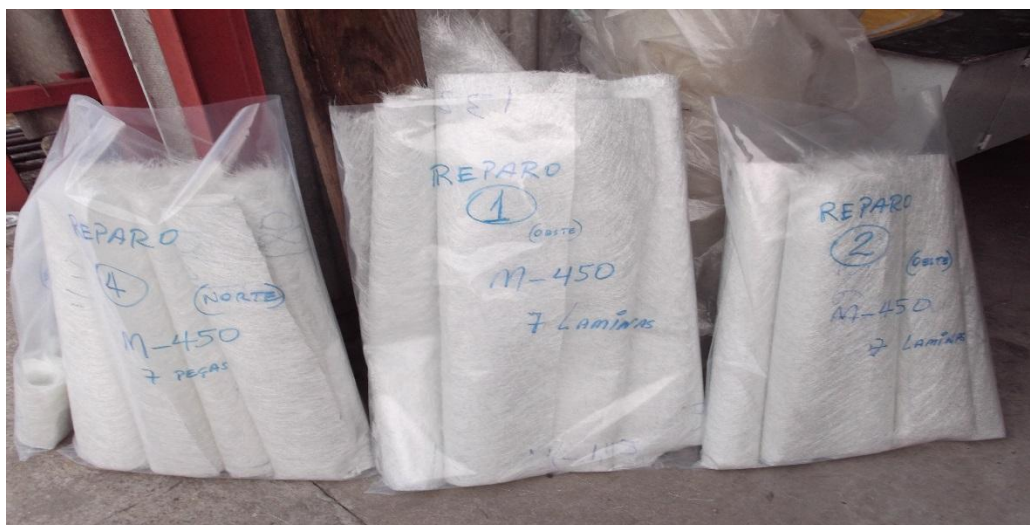
13. *Cortar e remover o laminado na área danificada. Esse corte é opcional. Muitas vezes é conveniente evitar esse corte, deixando o laminado danificado como molde para laminar o reparo.*
14. *Remover a barreira de corrosão ao redor da área do reparo. Essa remoção pode ser feita com espátula nesse caso, porque a barreira de corrosão se soltou devido ao ataque do formol.*
15. *Chanfrar o costado por dentro, para reduzir sua espessura a 1,0 mm. O chanfro pode ter qualquer inclinação. O comum é inclinação 6:1. Como dissemos, nesse caso o costado não foi chanfrado.*
16. *Lixar na superfície interna uma faixa de largura 100 mm ao redor da borda cortada. Essa área lixada serve para envelopar a borda de corte.*
17. *Lixar na superfície externa a área de ancoragem previamente demarcada*
18. *Limpar as superfícies lixadas com estireno*
19. *Aplicar Atprime 2 sobre as superfícies lixadas.*
20. *Envelopar a borda cortada com 2 mantas M450 e 1 véu de superfície. Esse envelopamento protege a borda cortada e deve reproduzir a barreira de corrosão original.*
21. *Cobrir a janela cortada com molde descartável. O molde deve ter a mesma curvatura do equipamento original e deve ser bem ajustado na janela, sem deixar ressaltos ou depressões. Os ressaltos devem ser nivelados por lixamento. Da mesma maneira, as depressões devem ser enchidas e niveladas com massa de resina.*
22. *Laminar o reparo sobre o molde, do lado de fora, começando com as lâminas grandes e terminando com as pequenas. Essa sequência de laminação impede que as lâminas do reparo sejam submetidas a esforços fora do plano.*



As trincas horizontais foram cortadas e alargadas para fazer o reparo.



Moldes temporários usados para laminar os reparos. Esses moldes são colocados sobre as janelas para servir de apoio para a laminação.



Kits para fazer os reparos. Os pares MT foram cortados nos comprimentos e larguras certos para fazer os degraus, conforme a necessidade de cada janela.



Molde temporário colocado sobre a janela. Este molde serve de apoio para laminar o costado e deve ser removido depois de feito o trabalho.



O reparo é laminado externamente sobre o molde. As lâminas maiores são colocadas por baixo.



O reparo pronto. A laminação é feita aplicando uma lâmina de cada vez.

7 - Reabilitação estrutural de tanques de aço. A reabilitação estrutural de tanques de aço é discutida em detalhes no livro “Propriedades Mecânicas de Laminados”. Nesta seção vamos explicar como foi feita a reabilitação estrutural de 2 tanques de aço na Refinaria do Planalto, Replan, em Paulínea, SP.

Os tanques reabilitados têm 16 metros de altura e 46 metros de diâmetro, sendo usados para armazenar produtos derivados de petróleo. Após anos de uso, a pintura feita com tinta anti-corrosiva foi destruída e o tanque precisava ser pintado internamente. A Petrobrás considerou substituir a tinta por revestimentos de compósitos, que têm longa vida sem requerer manutenção. Porém, foi notado que algumas chapas haviam sofrido corrosão muito intensa e tiveram suas espessuras reduzidas para valores abaixo da mínima requerida. Portanto, os 2 tanques necessitavam de passar por uma extensa reabilitação estrutural antes da aplicação do revestimento contra a corrosão.

O manual da API que trata da reabilitação estrutural de tanques de aço prevê duas alternativas para casos como esses. A primeira é trocar as chapas corroídas. A segunda é aumentar a espessura das chapas nos locais corroídos usando técnicas de soldagem. As duas alternativas foram descartadas para evitar risco de incêndio. As soluções tradicionais não podiam ser usadas e os 2 tanques não poderiam ser recolocados em uso.

A solução cogitada pelo CENPES foi inovadora. Por que não fazer a reabilitação estrutural a frio, sem soldas, usando compósitos? Esse problema foi colocado para as empresas brasileiras para que apresentassem suas soluções. Nossa solução foi fazer a reabilitação estrutural usando fibras UD de carbono com resina vinil éster. Os quatro desafios que tivemos que resolver foram:

- *Determinar o número de lâminas UD necessárias em cada chapa.*
- *Determinar as larguras das faixas de ancoragem para transferir os esforços das fibras de carbono para as chapas de aço*
- *Quantificar o risco de arrancamento (pull off) do reparo com os tanques operando vazios no inverno.*
- *Passar pelo crivo e aprovação do CENPES.*

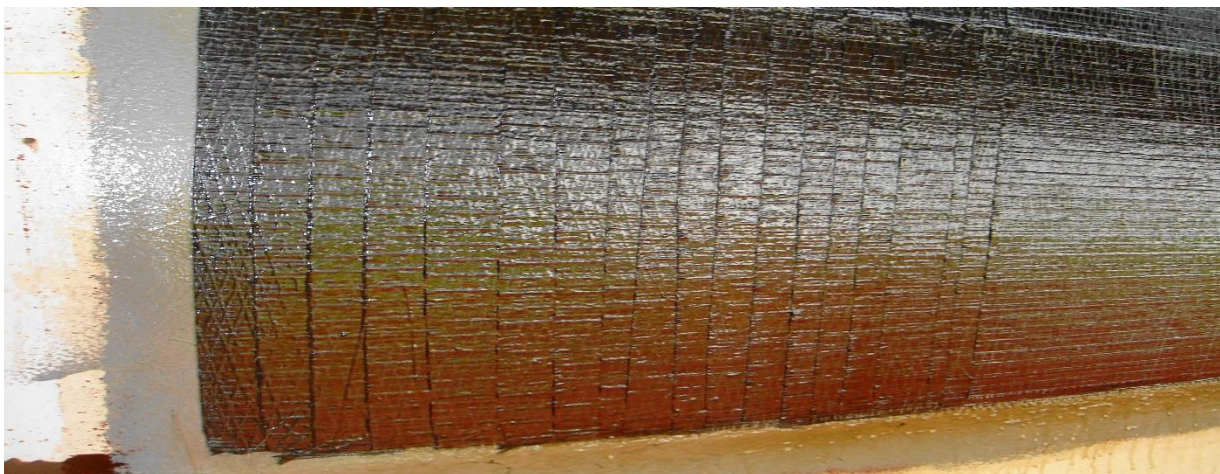
As fotos que seguem mostram a aplicação do revestimento interno e da reabilitação estrutural externa.



Os dois tanques foram revestidos internamente com resina vinil éster. Foto cedida por Olavo Barbour.



*A reabilitação estrutural das chapas corroídas foi feita por fora, com fibras de carbono e resina vinil éster.
Foto cedida pela Petrobras.*



Observe os degraus da faixa de ancoragem. Note que as lâminas mais compridas foram aplicadas por baixo, como deve ser. Foto cedida por Olavo Barbour.



Apenas os locais corroídos foram reabilitados. A espessura do reforço varia conforme a necessidade. Foto cedida pela Petrobras.



Depois da reabilitação os tanques foram pintados. O ressaltado das lâminas de reparo é quase invisível.

CAPÍTULO 16

REVESTIMENTO EM SUBSTRATOS DE AÇO

1 - Introdução. As estruturas de aço ou de concreto necessitam de proteção contra o ataque de ambientes agressivos. Em ambientes agressivos, quando o ataque é muito intenso, os sistemas protetores tradicionais, feitos com pintura, geralmente têm vida curta. A melhor solução nesses casos é dada pelos revestimentos de compósitos.

Os revestimentos de compósitos são usados para proteger estruturas de aço ou de concreto contra o ataque de ambientes muito agressivos. São três as razões para isso.

- **Grande espessura.** *As resinas poliéster e vinil éster curam sem liberar materiais voláteis, permitindo a construção de revestimentos de grande espessura. As tintas secam por evaporação de solventes, sendo por isso aplicadas em filmes de pequena espessura.*
- **Ausência de trincas.** *As fibras de vidro impedem a propagação de trincas nos revestimentos. Os compósitos não desenvolvem trincas.*
- **Baixa dilatação térmica.** *Essa propriedade é importante em revestimentos de grande espessura que trabalham em altas temperaturas. Ela deriva das fibras de vidro e das cargas inertes usadas nos revestimentos.*

A combinação de grande espessura, com baixa dilatação térmica e total ausência de trincas, permite o uso de revestimentos de compósitos em altas temperaturas e em contato com ambientes extremamente agressivos. A proteção com revestimentos de compósitos é mais cara que a feita com pinturas convencionais, sendo por isso usada apenas em ambientes muito agressivos.

Este capítulo descreve o protocolo de aplicação e o desempenho de revestimentos de compósitos em substratos de aço. Os substratos de concreto são discutidos em outro capítulo.

2 – A importância da espessura. Os substratos de aço imersos em soluções aquosas agressivas podem ser atacados de duas maneiras.

- *Ataque químico dos produtos contidos na solução agressiva. Alguns produtos são muito agressivos ao aço e o atacam com muita intensidade.*
- *Corrosão galvânica em presença de água e de oxigênio.*

Esta seção discute o efeito protetivo da espessura do revestimento nesses dois tipos de agressão a substratos de aço.

2.1 – Espessura e ataque químico. No que diz respeito à proteção contra o ataque químico, o efeito da espessura é fácil de entender. Tanto os revestimentos de grandes espessuras como os filmes de tinta formam barreiras protetoras que isolam o substrato das moléculas agressivas. As moléculas agressivas solubilizam na resina do revestimento ou da pintura, difundindo e avançando lentamente através dela até chegar no substrato. A vida do revestimento depende da concentração de moléculas agressivas na superfície do substrato. Se essa concentração for alta, o ataque ao substrato é intenso, e vice-versa. A função da barreira protetora – tinta ou revestimento – é explicada pelo chamado “efeito escudo”.

O efeito escudo está relacionado à solubilidade do produto agressivo na resina da tinta ou do revestimento. A concentração “ c ” de produto agressivo na resina de barreiras protetoras em contato com soluções agressivas de concentração C_0 é

$$c = S \times C_0$$

Onde

c é a concentração do produto agressivo na resina

S é a solubilidade da espécie agressiva na resina.

C_0 é a concentração da solução

Obviamente, a solubilidade S depende da temperatura.

Exemplo 1. Calcular as concentrações “ c ” de água e de um produto agressivo na interface de um substrato de aço revestido com resina poliéster.

São dados

Para a água:

$C_0 = 80\%$ é a concentração da água na solução armazenada

$S = 0,001$ é a solubilidade da água na resina do revestimento

Portanto, a concentração de água na interface do substrato é

$$c = S \times C_0$$

$$c = 0,001 \times 80 = 0,80\%$$

Para a espécie agressiva:

$C_0 = 20\%$ é a concentração da espécie agressiva na solução armazenada

$S = 0,005$ é a solubilidade da espécie agressiva na resina do revestimento

Portanto, a concentração de espécie agressiva na interface do substrato é

$$c = S \times C_0$$

$$c = 0,005 \times 20 = 0,10\%$$

Este exemplo ilustra o efeito escudo do revestimento. A concentração da substância agressiva cai de $C_0 = 20\%$ para apenas $c = 0,10\%$ na interface do substrato. Essa baixa concentração, resultante do efeito escudo, tem efeito pequeno na corrosão do substrato. A durabilidade dos revestimentos está, portanto, intimamente ligada ao efeito escudo.

O efeito escudo não depende da espessura do revestimento. Uma película de tinta de pequena espessura pode ter o mesmo efeito escudo que um revestimento de compósito de grande espessura. O efeito escudo depende apenas da solubilidade da espécie agressiva na resina.

Se o efeito escudo não depende da espessura, por que usar revestimentos espessos?

A vantagem dos revestimentos de maior espessura é observada apenas nos produtos extremamente agressivos, aqueles em que a concentração “c” abatida pelo efeito escudo ainda mantém uma agressividade objetável. A vida do revestimento nesses casos termina quando os produtos químicos atingem o substrato de aço. Em casos assim, quanto mais espesso o revestimento, mais longo é o tempo para o produto agressivo chegar no substrato, isto é, maior é a durabilidade.

Os revestimentos de compósito têm grandes espessuras e por isso são melhores que as pinturas para proteger substratos de aço contra o ataque de produtos muito agressivos. A durabilidade do revestimento pode ser calculada em função da espessura. O cálculo é idêntico ao feito para calcular a durabilidade e a vida residual de equipamentos, usando os parâmetros K e C discutidos no livro “Durability of Industrial Composites”.

2.2 – Espessura e corrosão galvânica. No que diz respeito à corrosão galvânica, o efeito da espessura é um pouco mais difícil de explicar. Vamos iniciar lembrando que a corrosão galvânica do aço ocorre apenas em presença de água e de oxigênio. Acontece que a água e o oxigênio – ao contrário dos produtos químicos – penetram facilmente nos laminados e rapidamente chegam ao substrato. Como o aço é impermeável, a água e o oxigênio acumulam no revestimento até saturar a resina. A figura 1 mostra a variação temporal do perfil de concentração de água em revestimentos aplicados sobre substratos impermeáveis. Observe que, ao atingir o equilíbrio, a concentração fica determinada pela solubilidade da água na resina.

O tempo que a água leva para saturar revestimentos aplicados em substratos impermeáveis pode ser estimado pela expressão.

$$t_{sat} = \frac{\pi}{4} \times \frac{\Delta^2}{D}$$

Onde

t_{sat} = tempo de saturação (dias)

Δ = espessura do revestimento (mm)

D = coeficiente de difusão da água no revestimento (mm^2/dia)

Os coeficientes de difusão da água @ 40C são mostrados na tabela 1, para lâminas feitas com resinas poliéster de alta reatividade e vinil éster DK 470.

<i>Lâmina</i>	<i>Coeficiente de difusão D Poliéster</i>	<i>Coeficiente de difusão D DK 470</i>
<i>Liner</i>	<i>0,35 mm²/dia</i>	<i>0,17 mm²/dia</i>
<i>Fibras picadas</i>	<i>0,17 mm²/dia</i>	<i>0,09 mm²/dia</i>
<i>Fibras tecidas</i>	<i>0,09 mm²/dia</i>	<i>0,04 mm²/dia</i>
<i>Fibras UD</i>	<i>0,03 mm²/dia</i>	<i>0,02 mm²/dia</i>

Tabela 1

Mostra os coeficientes de difusão da água @ 40 °C em lâminas comerciais feitas com resinas poliéster de alta reatividade e DK 470.

Exemplo 2. *Calcular o tempo para água @ 40C saturar revestimentos de espessura 5,0 m, feitos com resina poliéster de alta reatividade. Fazer os cálculos para revestimentos de fibras picadas e de fibras UD.*

São dados:

$$\Delta = 5,00 \text{ mm}$$

$$D = 0,17 \text{ mm}^2/\text{dia} \text{ (fibras picadas + poliéster)}$$

$$D = 0,03 \text{ mm}^2/\text{dia} \text{ (fibras UD + poliéster)}$$

Para as lâminas de fibras picadas:

$$t_{sat} = \frac{\pi}{4} \times \frac{(5)^2}{0,17} = 115 \text{ dias}$$

Para as lâminas de fibras UD:

$$t_{sat} = \frac{\pi}{4} \times \frac{(5)^2}{0,03} = 654 \text{ dias}$$

Este exemplo mostra que a penetração de água é rápida e satura os revestimentos de fibras picadas, com 5,0 mm de espessura, em menos de 4 meses. Nos revestimentos feitos com fibras UD, o tempo de saturação é mais longo e pode demorar quase 2 anos. Essa diferença entre as fibras picadas e as UD é explicada pelo efeito Cavalo de Troia, discutido em outra parte deste livro.

A penetração de água é inevitável. Aumentar a espessura e reduzir a permeabilidade do revestimento atrasa, mas não evita a penetração de água. A única maneira de evitar a penetração de água é usando filme impermeável de alumínio.

O tempo para a saturação varia com a espessura e com a permeabilidade do revestimento, mas a concentração final da água é determinada pela solubilidade dela na resina. Assim, para as resinas poliéster, a concentração de água na saturação é próxima a 1,0%. Para a resina DK 470, a saturação ocorre com absorção de 1,2%.

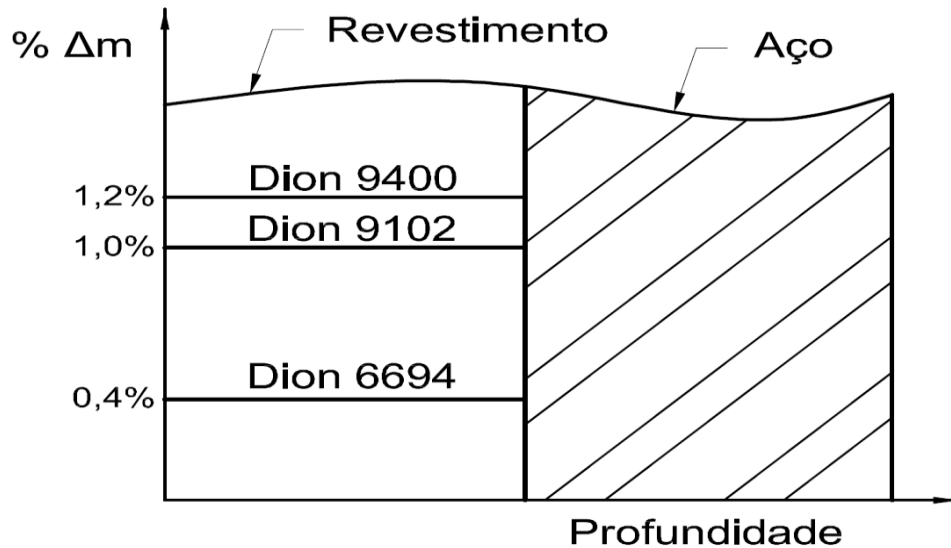


Figura 1

A concentração final da água absorvida é determinada pela solubilidade dela na resina e não depende da espessura ou da permeabilidade do revestimento. A espessura e a permeabilidade afetam o tempo até a saturação, mas não a concentração final.

Podemos dizer o mesmo para as moléculas de oxigênio que, como as de água, penetram com facilidade em laminados. Existe, porém, uma diferença sutil entre a atuação da água e a do oxigênio no processo galvânico. A água não é consumida no processo e mantém sua concentração inalterada na superfície do substrato. Porém, ao contrário da água, o oxigênio é consumido e precisa ser reabastecido para manter o processo corrosivo. Em outras palavras, o processo galvânico exige fluxo contínuo de oxigênio através do revestimento. Neste ponto está a explicação para o efeito da espessura. Os revestimentos de grande espessura abatem o fluxo de oxigênio e reduzem a corrosão galvânica. Isso explica a excepcional proteção oferecida pelos revestimentos feitos com escamas de vidro, que além de grande espessura, têm também coeficiente de difusão muito baixo.

Portanto, para dar proteção contra corrosão galvânica, os revestimentos devem ter grande espessura e baixa permeabilidade ao oxigênio. A espessura e a permeabilidade não são relevantes no caso da água, porque ela não é consumida no processo de corrosão. Isso é ilustrado na figura 2.

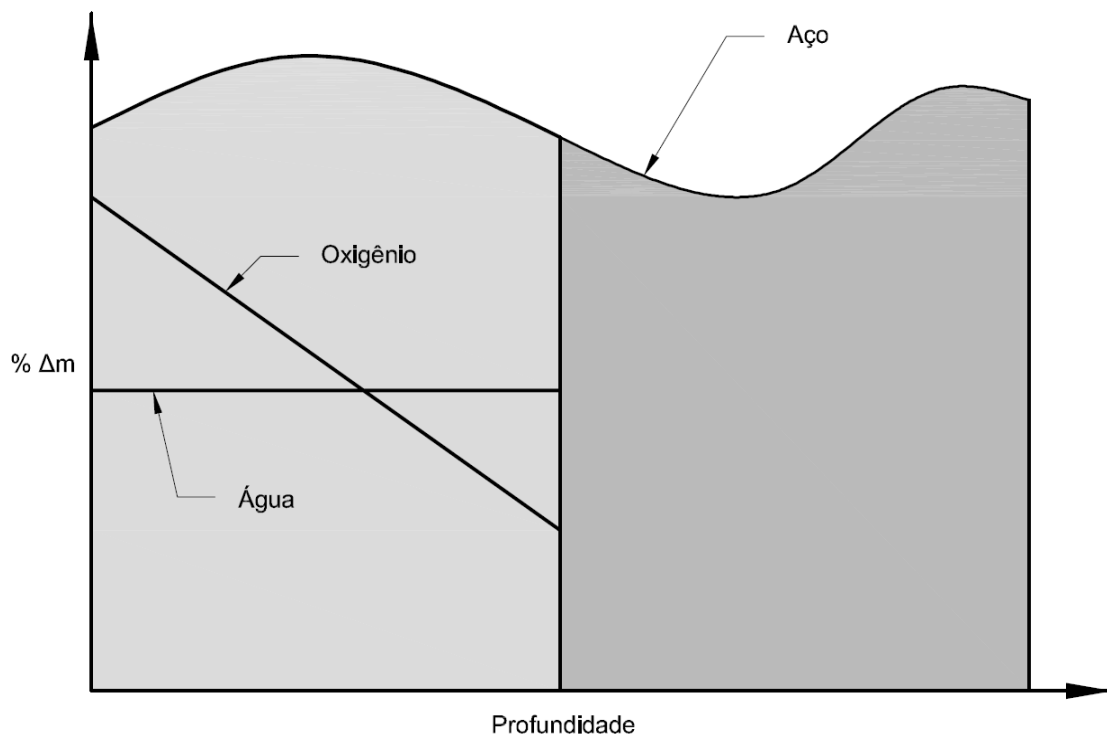


Figura 2

A água não é consumida no processo galvânico e eventualmente satura o revestimento. A concentração da água depende da absorção dela pela resina e não depende da espessura do revestimento. O oxigênio é consumido pela oxidação do substrato e sua concentração varia com a espessura do revestimento. É por isso que o aumento da espessura do revestimento reduz a corrosão galvânica.

Vemos assim que a grande espessura explica o bom desempenho dos revestimentos de compósitos em substratos de aço. Como dissemos, os revestimentos feitos com fibras ou com escamas de vidro são mais caros que as pinturas, mas devem ser usados em ambientes muito agressivos.

3 – Propagação de trincas. Existem no mercado várias sistemas de revestimentos poliméricos de grande espessura que não usam fibras de vidro. Esses revestimentos são feitos principalmente com epóxi ou poliuréia e, como os de compósitos, são muito bons para retardar o avanço dos produtos químicos e para abater o fluxo de oxigênio. Porém, eles não têm boa resistência a trincas e isso prejudica seu desempenho em algumas aplicações. A grande vantagem dos revestimentos de compósitos sobre os que não usam fibras, é que os compósitos não propagam trincas. A não propagação de trincas explica a superioridade dos revestimentos de compósitos sobre os de base polimérica sem fibras.

4 – Dilatação térmica. O coeficiente de dilatação térmica dos revestimentos de compósitos depende do esquema de laminação, mas podemos dizer de maneira simplificada que ele é aproximadamente 2 vezes o do aço ou o do concreto. Para substratos de aço, essa diferença não é relevante, mas pode danificar as bordas de substratos de concreto em condições extremas de choque térmico.

<i>Tipo de lâmina</i>	<i>Coefficiente de dilatação térmica 1/°C</i>
<i>Resina pura</i>	$60,0 \times 10^{-6}$
<i>Resina com 70% de fibras UD Direção das fibras</i>	$7,5 \times 10^{-6}$
<i>Resina com 70% de fibras UD Direção transversal</i>	$45,0 \times 10^{-6}$
<i>Resina com 30% de fibras picadas</i>	$25,0 \times 10^{-6}$
<i>Resina com 80% de areia</i>	$13,0 \times 10^{-6}$
<i>Resina com 20% de escamas</i>	$13,0 \times 10^{-6}$
<i>Substrato de aço ou de concreto</i>	$13,0 \times 10^{-6}$

Tabela 1

A areia, as escamas de vidro e as fibras de vidro, têm efeito notável na dilatação térmica dos laminados. A grande eficiência das escamas fica bem explícita observando que 20% delas têm o mesmo efeito que 80% de areia.

Os coeficientes de dilatação térmica das lâminas feitas com areia ou com escamas de vidro são praticamente iguais ao do aço ou do concreto. As escamas de vidro são particularmente eficientes, sendo que 20% de escamas têm o mesmo efeito no coeficiente de dilatação térmica que 80% de areia. Essa grande eficiência resulta da geometria e da orientação das escamas na lâmina. As escamas têm o formato de discos ou placas, que deitam durante a aplicação ficando paralelas ao substrato. Nessa posição, elas usam toda a sua capacidade de reduzir dilatações no plano paralelo ao substrato, onde essa propriedade é importante. As partículas de areia, que tem formato granular, reduzem a dilatação em todas as direções e assim perdem eficiência no plano paralelo ao substrato. Isso explica porque as escamas de vidro, que têm o mesmo coeficiente de dilatação térmica da areia, são mais eficientes que ela para reduzir dilatações.

Os coeficientes de dilatação térmica das resinas, dos laminados e dos substratos são mostrados na tabela 1

O cálculo das forças e das tensões cisalhantes geradas nos revestimentos por variações de temperatura pode ser encontrado no livro “Propriedades Mecânicas de Compósitos”.

5 - Vida química longa. Outro ponto relevante é a baixa velocidade de penetração dos produtos químicos em revestimentos. Os revestimentos feitos com escamas são particularmente notáveis nesse quesito. Porém, as lâminas de escamas não impedem a propagação de trincas e, quando usadas em altas temperaturas, devem ser protegidas com uma lâmina externa de manta ou de tecido, como discutido na apresentação da tecnologia

split-liner. Os revestimentos feitos com escamas são inegavelmente superiores aos construídos com fibras de vidro, principalmente em altas temperaturas.

A literatura cita com grande destaque a baixa permeabilidade das lâminas feitas com escamas de vidro. São várias as publicações que mostram tabelas de permeabilidade de vapor de água em revestimentos feitos com e sem escamas. De fato, a baixa permeabilidade das lâminas de escamas é vantajosa para reduzir o fluxo de oxigênio e atenuar a corrosão galvânica. Aliás, as escamas são usadas em tintas com a mesma finalidade.

6 - Outros benefícios. Os benefícios citados acima vêm acompanhados de boa resistência a choques mecânicos e térmicos, ótima resistência à abrasão e boa aderência ao substrato. O efeito combinado desses benefícios explica o excelente desempenho dos revestimentos de compósitos em condições extremas.

Terminada essa introdução, passamos à apresentação dos esquemas de revestimento usados em substratos de aço ou de concreto.

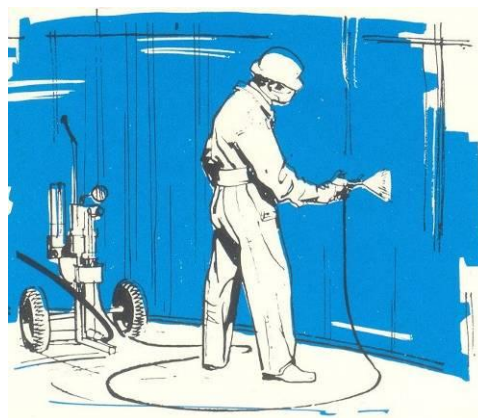
7 - Substratos de aço. Os substratos de aço podem ser revestidos com mantas e/ou escamas de vidro. As mantas podem ser laminadas diretamente sobre a chapa de aço ou sobre base de resina com areia. Se o ambiente não for agressivo aos compósitos (por exemplo, petróleo), apenas uma lâmina de manta M450 é suficiente. Revestimentos assim têm sido usados com sucesso há décadas para revestir fundos de tanques usados para armazenar petróleo na temperatura ambiente. Ambientes contendo produtos agressivos requerem pelo menos duas lâminas de manta M450. Essa construção vale apenas para substratos novos ou pouco agredidos pelo ambiente.

Os substratos de aço com grau de corrosão avançado, e que têm a capacidade estrutural comprometida, requerem a aplicação de revestimentos estruturais. Esses revestimentos são feitos com primer, camada base e o número de lâminas de reforço que for necessário para reabilitar a capacidade estrutural do equipamento. Esses casos são tratados como reabilitação estrutural, cujos laminados devem ser calculados.

As figuras que seguem mostram como aplicar revestimentos em substratos de aço.



O substrato é jateado para limpar a superfície. Em seguida é aplicado o primer ou fundo.



A primeira lâmina de manta é aplicada sobre o primer. Por último são aplicados o liner e o topcoat paraafinado. Os revestimentos de compósito são usados em ambientes muito agressivos, porque têm grande espessura e não propagam trincas.

O texto que segue detalha a aplicação do revestimento sobre substratos de aço.

8 - Inspeção do substrato. A superfície interna do substrato deve ser inspecionada antes de iniciar o jateamento. Os requisitos mínimos a ser observados são: Avaliação do grau de corrosão da superfície, de acordo com as normas SIS 05.5900-1967 e ISO 8501-1. As superfícies de aço não podem apresentar cantos vivos, respingos de solda e outras irregularidades. Os cordões de solda devem ser contínuos e as saliências devem ser esmerilhadas. Os cantos vivos devem ser arredondados por esmerilhamento para dar raio aproximado de 5,0 mm. A superfície deve estar seca, limpa e livre de contaminantes como manchas ou vestígios de óleo, graxa ou gordura. A remoção dos contaminantes deve ser efetuada pelo processo de limpeza por ação físico-química, segundo a ABNT NBR 15158 – Limpeza de Superfície de Aço por Compostos Químicos. Todos os

serviços que envolvam solda ou aquecimento da superfície, devem ser executados antes do jateamento.

9 - Jateamento abrasivo. O aço deve ser jateado ao metal quase branco. Isso é necessário para assegurar boa aderência do revestimento e impedir o avanço do ambiente pela interface (“undercutting”) com o substrato. O jateamento ao metal quase branco elimina a carepa de laminação, a ferrugem e os materiais estranhos. O jateamento é feito com granalha de aço ou com óxido de alumínio, para obter grau de acabamento Sa 2 ½, de acordo com a ISO 8501-1, ou com a norma sueca SIS 05 5900 - 1967. O perfil de rugosidade deve ser 100 µm +/- 25 µm. Depois do jateamento, a superfície deve ser limpa com aspiradores, ar comprimido limpo e seco e escovas de cerdas duras e limpas.



A foto na esquerda mostra a execução do jateamento abrasivo. Observe a cor cinza da superfície metálica recém jateada. A foto da direita mostra a superfície de aço depois do jateamento.

10 - Limpeza mecânica. A limpeza mecânica é utilizada em áreas pequenas, ou quando o jateamento abrasivo for difícil de aplicar. Essa limpeza corresponde ao Grau St 3 da Norma SIS e da ISO 8501-1. A operação compreende o tratamento de superfície com ferramentas elétricas ou pneumáticas, escovas rotativas, lixadeiras ou esmerilhadeiras, pistolas de agulha ou ferramentas de impacto.

11 - Primer ou fundo. O primer, ou fundo, é uma lâmina fina de resina vinil éster, epoxi ou poliuretano aplicada sobre o substrato recém jateado. O primer serve duas funções essenciais:

- *Impedir a oxidação do substrato recém-jateado*
- *Auxiliar no combate à corrosão pela água*
- *Reduzir a presença de produtos agressivos na superfície do substrato*

O primer impede a oxidação do aço se o intervalo entre o término do jateamento e o início da aplicação do revestimento for superior a 8 horas. O primer deve ter espessura suficiente para cobrir o perfil rugoso do metal jateado, sem deixar expostos picos de

rugosidade. A espessura do primer não precisa exceder 100 microns. Em geral 1 kg de primer aplicado com rolo é suficiente para cobrir 6 a 7 m² de substrato.

Para reduzir a oxidação, os primers usados em substratos de aço contém pigmentos inibidores de corrosão, como o fosfato de zinco. Esses fundos são muito usados em pinturas industriais anticorrosivas e podem ser facilmente encontrados no mercado.

O efeito escudo em revestimentos é controlado pelo primer, que mantém contato direto com o substrato. Dessa maneira, a concentração de produtos agressivos na superfície do substrato é muito sensível à presença de porosidade e da resina do primer. Para aumentar a durabilidade do revestimento, a resina do primer deve ter baixa solubilidade com o produto agressivo. E o primer deve ser aplicado sem porosidade



A foto na esquerda mostra a laminação da primeira manta. A foto na direita mostra um detalhe da superfície metálica depois de coberta por primer. Para evitar oxidação do aço, o primer deve ser aplicado imediatamente após o jateamento. A espera entre o término do jateamento e a aplicação do primer não deve exceder 8 horas.

12 - Lâmina base. A lâmina base, também conhecida como camada base, deve ser aplicada sobre o primer assim que ele atingir o ponto de toque. Essa espera é necessária para evitar que a espessura do primer seja perturbada pela pressão da desempenadeira ao aplicar a base.

A lâmina base é feita sem fibras, com resina e areia. Sua função é nivelar irregularidades e arredondar cantos vivos. Ela é formulada com 4 partes de areia e 1 parte de resina, o que resulta em teor de areia igual a 80%. A viscosidade da base deve ser ajustada pela adição de aerosil ou de cabosil, para dar espessura de 1,5 mm quando aplicada com desempenadeira.



A foto na esquerda mostra a aplicação da lâmina base com desempenadeira. Na direita é mostrada a aplicação da primeira lâmina de fibras picadas.

O teor de areia determina o coeficiente de dilatação térmica da lâmina base. Minha recomendação é misturar 4 partes de areia em 1 parte de resina. A areia deve ser grossa, com grãos entre a malha 30 e a malha 60. Uma fonte que não consigo identificar agora cita a graduação mostrada na tabela 2. Observando a tabela 2 notamos que a “fonte desconhecida” usa areia bem graduada, com vários tamanhos de grãos. De qualquer maneira, a graduação da areia é menos importante que o seu teor. Minha recomendação é que sejam usadas 4 partes de areia para 1 parte de resina.

Os revestimentos de substratos novos de aço, sem irregularidades, não precisam de camada base e podem receber diretamente as mantas.

<i>Malha</i>	<i>Minha sugestão</i>	<i>Fonte desconhecida</i>
	<i>% retenção</i>	<i>% retenção</i>
30	0	25
60	100	17
80	----	20
150	----	16
200	----	22

Tabela 2

A tabela mostra a granulometria da areia usada para fazer camadas de base. Minha recomendação é usar areia com tamanho de partículas entre a malha 30 e a malha 60. A coluna ao lado mostra a recomendação de uma fonte desconhecida. Independente da graduação, a lâmina base deve ser feita com 4 partes de areia para 1 parte de resina.

Repetindo, a lâmina base aplicada nos substratos de aço tem por finalidade:

- *Preencher e nivelar pequenas crateras na chapa metálica.*
- *Cobrir irregularidades, como frestas e arestas de chapas soldadas, linhas de rebites, ou outras protuberâncias.*
- *Arredondar cantos para facilitar a aplicação.*

- Reduzir o coeficiente de dilatação térmica do revestimento.
- Aumentar a espessura do revestimento.

Nota 1: As escamas de vidro reduzem a velocidade de penetração e o coeficiente de dilatação térmica apenas se ficarem paralelas ao substrato. Para isso, elas devem ser espalhadas com desempenadeira (escamas de 1/8") ou aplicadas com rolo ou pistola (escamas de 1/64"). Se a resina carregada com escamas for simplesmente despejada dentro de irregularidades do substrato, ou aplicada em camadas espessas, sem o devido nivelamento, elas não alinham e não desempenham essas funções.

13 - Mantas. A primeira lâmina de manta M450 deve ser aplicada sobre a base imediatamente após o ponto de toque. Isso deve ser assim para evitar que a pressão de compactação nas mantas perturbe a espessura da base.

A laminação da primeira manta é feita após banhar a base com resina. Em seguida é colocada a manta. A resina penetra na manta de baixo para cima, facilitando a saída de ar. A manta é em seguida molhada com mais resina e compactada até ficar completamente impregnada. Os pontos secos são eliminados aplicando mais resina, para assegurar completa impregnação e remoção do ar. As emendas das mantas devem superpor pelo menos 5 cm, para assegurar continuidade.

A segunda manta é aplicada da mesma maneira. Cada manta M450 acrescenta cerca de 1,0 mm à espessura do revestimento. Se o revestimento for aplicado em substratos horizontais, onde não existe a possibilidade de escorrimento, a segunda manta pode ser aplicada imediatamente sobre a primeira, sem esperar que ela cure. Se a aplicação for feita em superfícies verticais, como nos costados de tanques, a segunda manta deve ser aplicada depois da resina da primeira gelar. Isso evita a queda do revestimento. Segundo Olavo Barbour, que tem mais experiência nessa área que qualquer pessoa, essa precaução é desnecessária. Ele afirma que a aplicação úmido-sobre-úmido de duas mantas M450 em superfícies verticais pode ser feita sem problema.

Se o ambiente for muito agressivo (ácido clorídrico, dióxido de cloro e outros) o revestimento deve ser feito com mais de 2 lâminas de manta.



As lâminas de manta são impregnadas com resina. A aplicação é feita com rolos de lã.

14 - Escamas de vidro. As escamas de vidro podem ser usadas como alternativa às mantas. Nesse caso a resina é pré-misturada com escamas de 3,2 mm e a aplicação é feita com desempenadeira, como a camada base. As lâminas com escamas de 3,2 mm são aplicadas com espessura de 0,8 mm. O excepcional efeito impermeabilizante das escamas assegura a proteção desejada com duas lâminas, totalizando 1,6 mm.

As escamas devem deitar e ficar paralelas ao substrato. Se não for assim, elas não retardam a penetração de produtos químicos e também não reduzem o coeficiente de dilatação térmica do revestimento. Para que possam deitar no substrato quando aplicadas em lâminas de 0,8 mm por demão, as escamas devem ter 3,2 mm de diâmetro. Se o diâmetro das escamas for muito pequeno, elas não deitam e não ficam paralelas ao substrato. As escamas pequenas, com 0,4 mm de diâmetro, não deitam se aplicadas em camadas com 0,8 mm por demão. As escamas de 0,4 mm devem ser aplicadas com rolo, pincel ou pistola em camadas finas, de 0,2 mm.



Os revestimentos de compósitos são muito usados em tanques de armazenagem de óleo cru. As chapas de aço do fundo desses tanques são corroídas pela umidade do solo. Em casos extremos, as chapas metálicas podem até ser destruídas, mas o revestimento de compósito permanece e assegura a estanqueidade. Os tanques de aço usados para armazenar óleo cru podem ser feitos sem fundo de aço, com nada mais que uma “lona de compósitos”. Fotos cedidas pela Beta Compósitos.

15 – Teste de faísca. O teste de faísca serve para detectar eventuais porosidades no revestimento, sendo feito logo após a cura da última lâmina de manta. Os locais porosos devem ser reparados. Os reparos são feitos apenas nos locais indicados no ensaio, removendo a parte defeituosa até expor o substrato e reaplicando o esquema de revestimento original. O ensaio de faísca deve ser feito como descrito no apêndice deste capítulo.

16 - Acabamento. O acabamento é feito aplicando uma lâmina de resina com véu de superfície. Como alternativa, podem ser usadas 4 demãos de resina com escamas de 0,4 mm. Como sabemos, as escamas de 0,40 mm devem ser aplicadas com rolo ou com pistola, em demãos de aproximadamente 0,20 mm, para que fiquem paralelas à superfície do substrato. Por exemplo, os acabamentos com 0,50 mm de espessura devem ser construídos com três passadas do rolo ou da pistola. Se a aplicação for com rolo, o laminador deve esperar pelo tempo de toque da camada anterior antes de aplicar a seguinte. A aplicação com pistola pode ser feita de uma vez só, úmido-sobre-úmido.

Para controlar a aplicação, as demãos de acabamento devem ter cores diferentes. A última demão deve ser feita com resina parafinada, para evitar inibição da cura.

17 - Split-liner. Se a temperatura de trabalho for muito alta, ou se o ambiente for muito agressivo, o revestimento deve ser completado com uma lâmina de manta ou de tecido, como explicado na discussão da tecnologia split-liner e no apêndice 2 deste capítulo.

18 - Inspeção. A inspeção é feita observando os pontos seguintes:

- *A espessura pode ser verificada com sensores eletromagnéticos.*
- *A qualidade do laminado é conferida por ensaio de faísca como mostrado no apêndice deste capítulo. Esse ensaio deve ser feito antes do acabamento.*
- *O grau de interligação (cura) da resina pode ser verificado de duas maneiras.*

3. *A primeira é pela sensibilidade à acetona. A resina bem interligada não fica pegajosa quando esfregada com estopa embebida em acetona. Se a resina ficar ligeiramente pegajosa, podemos concluir que a interligação dela foi insuficiente. Esse problema pode ser corrigido aplicando topcoat parafinado.*

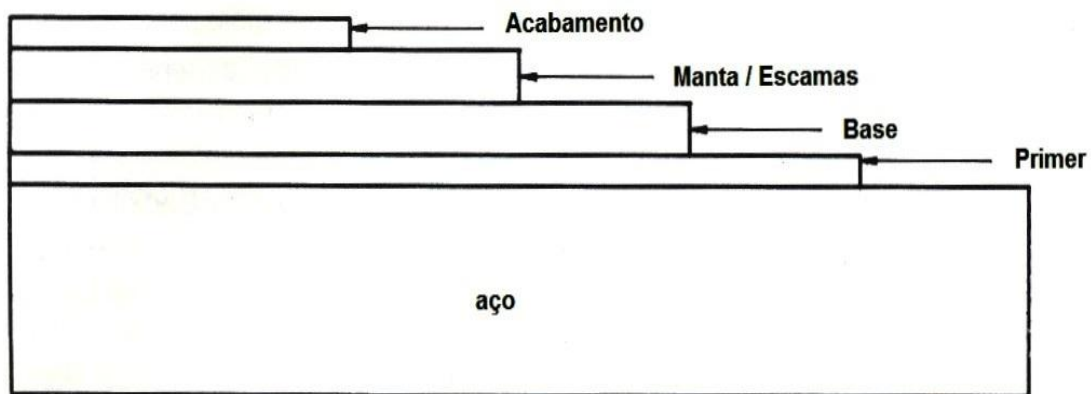
Nota 2: A parafina é adicionada à resina da seguinte maneira. Primeiro a parafina (ponto de fusão 55C) é fundida. Em seguida, uma parte dela é misturada com nove partes de estireno aquecido em banho Maria (deve ser evitada chama direta no estireno). Em seguida, 3% dessa solução é adicionada na resina.

4. A segunda é medindo a dureza da resina com durômetro Barcol GYZJ 934-1. A dureza Barcol dos revestimentos é mais baixa que a normalmente encontrada em equipamentos construídos inteiramente em compósitos. Isso acontece porque os revestimentos não desenvolvem altas temperaturas necessárias para avançar a interligação. A temperatura desenvolvida durante a cura dos revestimentos não passa de 40°C, o que resulta em baixa interligação da resina e em baixa dureza. Se o ambiente for muito agressivo e exigir maior grau de interligação, o revestimento deve ser pós-curado.

A figura 4 mostra o esquema de revestimento usado em substratos de aço.



Medindo a dureza. A dureza da resina é medida pela profundidade penetrada por agulha padrão submetida a uma força padrão.



Aço jateado, limpo e seco, com rugosidade mínima 100 microns.

Primer ou fundo, com 100 microns de resina epoxi, poliuretano ou vinil éster. Deve ser aplicado apenas se o revestimento não for aplicado no mesmo dia do jateamento. Os fundos de epoxi com pigmentos inibidores de corrosão (fosfato de zinco) são muito populares.

Base feita com 1 parte de resina e 4 partes de areia. A base é aplicada com desempenadeira e tem espessura de 1,5 mm.

Duas lâminas de manta M450. As mantas são colocadas manualmente e a resina é aplicada com rolo de pintor. As mantas devem ser compactadas com roletes e pincéis para eliminar bolhas de ar. As duas lâminas de manta acrescentam 2,0 mm à espessura do revestimento. Os ambientes muito agressivos exigem mais de 2 lâminas de manta.

Lâmina de escamas. As lâminas de escamas podem ser usadas como alternativa às de manta.

Ensaio de faísca. O spark test deve ser feito antes de aplicar o acabamento.

Acabamento feito com véu de superfície ou resina com 20% de escamas de 0,4 mm. A aplicação das escamas deve ser feita com rolo ou pistola, sendo necessárias três demãos de 0,20 mm para completar a espessura de 0,60 mm. Depois de aplicadas, as demãos devem ser alisadas com rolos de cerdas curtas, para deitar as escamas. Para facilitar o controle, as demãos podem ter cores diferentes. A última demão deve ser feita com resina parafinada.

Split-liner. A tecnologia split-liner é usada em ambientes muito agressivos, ou se a temperatura de trabalho for muito alta.

Figura 4 - Revestimento de substratos de aço.



Revestimento de tinas de aço em fábrica de celulose. Laminado feito com camada base, duas mantas M450, véu de superfície e topcoat parafinado. Foto cedida pela Beta Compósitos.

19 – Comentários finais. Vamos lembrar mais uma vez que as escamas devem deitar na aplicação para ficar paralelas à superfície do substrato. Nos filmes de tinta, que têm pequena espessura, isso ocorre naturalmente. Nos revestimentos de compósitos, de grande espessura, as escamas são deitadas alisando a superfície com rolos de lã embebidos em estireno. Os rolos de lã devem ter cerdas curtas.

O capítulo anterior discutiu a restauração de barreiras de corrosão envelhecidas em uso. Essa restauração nada mais é que um revestimento executado em substratos de compósitos. O que foi dito no capítulo anterior é essencialmente o mesmo que dissemos aqui. A única diferença está no teste de aderência, essencial para os substratos de compósitos, e que não é necessário para revestimentos.

A vida química dos revestimentos em substratos de aço é mais curta que a das barreiras de corrosão feitas em equipamentos construídos integralmente com compósitos. Existem três explicações para isso. As duas citadas na literatura são

- *As más condições de trabalho na execução de revestimentos no campo*
- *A menor interligação da resina devido à baixa temperatura no processo de cura do revestimento.*

Uma terceira causa é a maior pressão osmótica. Vimos no capítulo anterior que quando o substrato é impermeável – como é o caso do aço – toda a massa do revestimento fica plenamente saturada com água e sujeita a pressão osmótica plena. Esse tipo de coisa não ocorre nos equipamentos integrais, que sofrem pressão osmótica plena apenas no liner.

Muitas vezes o ambiente agressivo não ataca a resina ou as fibras, mas pode atacar o substrato. Um exemplo disso é a água salgada, que não ataca resinas, mas danifica substratos de aço. É por isso que o aço coberto com tinta de pequena espessura enferruja rapidamente quando colocado em contato com água salgada, mesmo que a tinta em si não seja atacada. Nesses casos, os revestimentos falham porque os substratos são atacados. Esse problema pode ser aliviado com revestimentos de grande espessura.

A tabela 3 resume as espessuras e os consumos teóricos de material para alguns esquemas de revestimentos aplicados sobre substratos de aço. Essa tabela serve de referência rápida para o engenheiro.

<i>Substrato de aço</i>			
<i>Esquema</i>	<i>Espessura (mm)</i>	<i>Espessura total (mm)</i>	<i>Consumo teórico (kg/m²)</i>
<i>Primer</i>	<i>0,10</i>	<i>4,30</i>	<i>Primer: 0,12</i>
<i>Base</i>	<i>1,50</i>		<i>M450: 0,90</i>
<i>M450</i>	<i>1,05</i>		<i>Resina: 3,60</i>
<i>M450</i>	<i>1,05</i>		<i>Véu: 0,04</i>
<i>Véu</i>	<i>0,30</i>		<i>Areia: 2,20</i>
<i>Topcoat</i>	<i>0,30</i>		
<i>Substrato de aço</i>			
<i>Esquema</i>	<i>Espessura (mm)</i>	<i>Espessura total (mm)</i>	<i>Consumo teórico (kg/m²)</i>
<i>Primer</i>	<i>0,10</i>	<i>1,40</i>	<i>Primer: 0,12</i>
<i>Escama 1/8"</i>	<i>1,00</i>		<i>Escamas: 0,45</i>
<i>Topcoat</i>	<i>0,30</i>		<i>Resina: 1,40</i>

Tabela 3

Espessuras e consumo teórico de materiais para dois esquemas de revestimento. Comparados aos revestimentos feitos com mantas, os feitos com escamas consomem menos material por metro quadrado.

Apêndice 1

Teste de faísca.

O teste de faísca serve para detectar discontinuidades em revestimentos aplicados sobre substratos condutores. O protocolo é baseado na diferença entre a rigidez dielétrica do ar (K_{ar}) e a rigidez dielétrica do laminado (K_{lam})

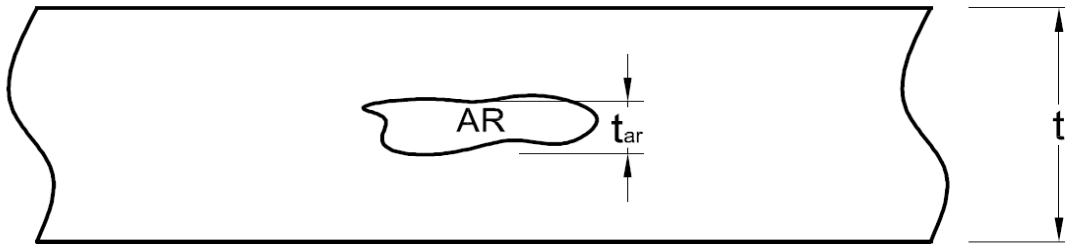


Figura 8

Mostra uma bolha de ar na seção de um laminado típico.

A figura 8 mostra uma bolha de ar encapsulada num revestimento típico. A voltagem máxima que esse revestimento é capaz de sustentar é dada pela soma da voltagem resistida pela parte íntegra dele, isto é, aquela constituída por resina com fibras, mais a resistida pelo ar presente na bolha. A expressão abaixo mostra como calcular essa voltagem.

$$V = K_{ar} \times (t_{ar}) + K_{lam} \times (t - t_{ar})$$

Onde

V é a voltagem resistida pelo laminado, expressa em KV

t é a espessura total do laminado, expressa em mm

t_{ar} é a soma das espessuras das bolhas de ar, expressa em mm

K_{ar} é a rigidez dielétrica do ar, expressa em KV/mm

K_{lam} é a rigidez dielétrica do laminado, expressa em KV/mm

A voltagem resistida pelo revestimento por mm de espessura é

$$\frac{V}{t} = K_{ar} \times \frac{t_{ar}}{t} + K_{lam} \times \left(1 - \frac{t_{ar}}{t}\right)$$

A equação acima computa a voltagem, em KV/mm, que falha o revestimento. Essa voltagem pode ser aplicada com equipamento de corrente alternada ou de corrente contínua.

Os equipamentos de corrente alternada têm as propriedades seguintes:

- São mais seguros para operar que os de corrente contínua.
- Exigem fonte externa de energia
- Formam capacitores com substratos metálicos e por isso não precisam ser conectados ao aço.
- Não funcionam em revestimentos aplicados sobre concreto, porque não formam capacitores com substratos maus condutores.

As observações seguintes valem para os equipamentos de corrente contínua:

- São menos seguros que os de corrente alternada
- Não exigem fonte externa de energia
- Não formam capacitores com o substrato e só funcionam se forem conectados a ele.
- Podem ser usados em revestimentos aplicados sobre substratos de concreto. Nesse caso, o concreto deve ser coberto com uma camada condutora de resina contendo 33% de grafite. Como dito antes, o equipamento de corrente contínua deve ser conectado a essa camada condutora.

A voltagem a ser usada no ensaio depende da qualidade desejada para o revestimento, isto é, da maior ou menor tolerância à presença de bolhas de ar. Essa voltagem pode ser calculada pela equação acima usando os valores seguintes para a rigidez dielétrica do ar e do laminado

$$K_{ar} = 1,8KV / mm \quad K_{lam} = 20KV / mm$$

Por exemplo, se aceitarmos que a soma das espessuras das bolhas de ar seja no máximo igual à metade da espessura do revestimento, isto é, $\frac{t_{ar}}{t} = 0,5$, então a voltagem a ser aplicada no ensaio é

$$\frac{V}{t} = 1,8 \times 0,5 + 20 \times (1 - 0,5) \cong 10KV / mm$$

O ensaio feito com 10 KV/mm identifica os pontos onde a soma das espessuras das bolhas de ar for maior que a metade da espessura do revestimento.

A literatura sobre revestimentos de compósitos cita voltagem de teste igual a 3,5 KV/mm, quando o ensaio é feito com equipamento de corrente contínua. Isso quer dizer que revestimentos de 4,0 mm não devem faiscar quando ensaiados com 14 KV. Essa voltagem me parece muito baixa, porque implica em

$$3,5 = 1,8 \times \frac{t_{ar}}{t} + 20 \times \left(1 - \frac{t_{ar}}{t}\right)$$

$$\frac{t_{ar}}{t} = 0,91$$

Ou seja, a voltagem de teste 3,5 KV/mm aceita revestimentos com falhas de 90% da espessura do laminado. Isso me parece inadequado.



Aparelho Holiday Detector regulado para tensão de saída de 14 KV

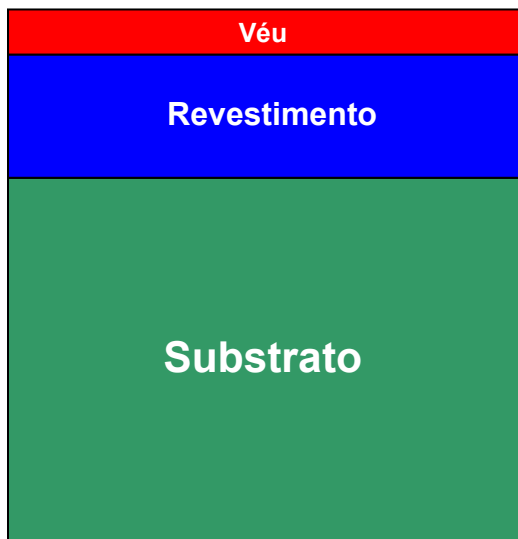


O teste de falsa é feito passando a escova energizada sobre a superfície do revestimento.

Apêndice 2

A tecnologia split-liner aplicada a revestimentos

A tecnologia split-liner foi desenvolvida para evitar trincas de liners operando em altas temperaturas ou em ambientes muito agressivos. Os fundamentos da tecnologia split-liner estão bem explicados no livro “Introdução aos Compósitos”. Em essência, essa tecnologia evita trincas por meio de uma lâmina externa de fibras picadas, aplicada sobre o liner. As fibras picadas impedem o crescimento de trincas e dessa maneira protegem o liner. A figura abaixo mostra uma lâmina de manta aplicada sobre o liner.



O diagrama na esquerda mostra o esquema de revestimento convencional, com o liner exposto ao ambiente agressivo. O diagrama na direita mostra a tecnologia split-liner, com a lâmina de fibras picadas sobre o liner. As fibras picadas impedem a propagação de trincas e mantém a integridade do liner.

Capítulo 17

Revestimento sobre concreto

1 – Introdução. Os revestimentos em substratos de concreto têm algumas diferenças em relação aos aplicados em aço. Por exemplo, os primers de poliéster ou vinil éster devem ser evitados se a umidade do concreto exceder 2%. Para substratos úmidos, é melhor usar fundos de poliuretano ou de epoxi, mesmo que o revestimento seja feito com poliéster.

Se a umidade residual for muito alta, o concreto deve ser desumidificado com maçarico de propano. Maçaricos de querosene, ou outros combustíveis que não tenham combustão completa, devem ser evitados porque deixam resíduos oleosos no substrato.

A nata deve ser removida da superfície antes de aplicar o revestimento. Também devem ser eliminados os agentes de cura aplicados na superfície do concreto. Esses agentes são difíceis de ser percebidos no concreto curado, mas devem ser removidos, porque prejudicam a aderência do revestimento.

O concreto deve estar bem curado antes de receber o revestimento. Essa precaução é necessária, porque concretos novos encolhem ao completar a cura. Além disso, os concretos novos geralmente têm alto teor de umidade, o que não é bom para a aderência.

Em essência, os revestimentos devem ser aplicados sobre concreto limpo e seco, sem nata e sem resíduos de agentes de cura. As juntas e as trincas presentes no concreto são discutidas no apêndice deste capítulo.

Vejamos agora as recomendações para revestir substratos de concreto.

2 – Jateamento. O jateamento abrasivo é o melhor método para limpar e preparar substratos de concreto. Ele elimina a nata de concretagem, as partes soltas e frágeis da superfície e produz um substrato firme e áspero.

3 – Limpeza com ácido. Se o jateamento for muito difícil, a superfície do concreto deve ser lavada com solução 30% de ácido clorídrico. Aplique 1 litro dessa solução por metro quadrado de superfície, usando escova de cerdas duras para remover o material solto. O ácido reage com o hidróxido de cálcio do concreto e borbulha. A superfície deve ser escovada vigorosamente durante o borbulhamento. Depois de 10 ou 15 minutos, a efervescência cessa e o caldo pode ser removido com jato de água. A acidez da superfície é conferida com papéis indicadores de pH. A acidez residual pode ser neutralizada com solução de 1% de hidróxido de amônio. Feita a neutralização, a superfície deve ser novamente lavada com água. Essa técnica é usada para fazer revestimentos em áreas pequenas, ou onde o jateamento não pode ser feito.

4 - Primer ou fundo. Vimos no capítulo anterior, ao discutir o efeito escudo, que o primer controla a concentração do produto agressivo na superfície do substrato. Se essa concentração for muito baixa e se o produto for pouco agressivo, é provável que o revestimento dê proteção adequada ao concreto por um longo período.

Além dessa função, o primer serve também para selar e reforçar a superfície a ser revestida. A quantidade de primer a ser aplicada por metro quadrado depende da porosidade do concreto. A espessura final da camada, depois do enchimento dos poros, deve ficar próxima de 0,1 mm. A inspeção visual é feita duas horas após aplicar o primer. As áreas sem brilho indicam que o concreto absorveu o primer. O primer deve ser reaplicado nesses locais.

Nota 1: Se for desejado fazer teste de faísca, a resina do primer deve ser carregada com pelo menos 33% de grafite malha 200.

5 - Base. A camada base nivela as irregularidades da superfície. Ela tem a mesma função que nos substratos de aço. A aplicação é feita da mesma maneira, com desempenadeira, para dar espessura de 1,5 mm.

6 - Tecido. A lâmina de tecido serve para impedir que trincas no concreto propaguem para o revestimento. Ela deve ser laminada logo após a aplicação da base. Podem ser usados tecidos de 800 g/m², de 600 g/m² ou de 330 g/m².

Lâminas de tecido são usadas apenas em substratos de concreto, para evitar que eventuais trincas rompam o revestimento. A lâmina de tecido descola no local da trinca, sendo desviada para crescer por baixo dele, sem romper o revestimento. O tecido delamina numa faixa de largura Δ . Essa faixa absorve a dilatação da trinca e evita a ruptura do revestimento, como mostra a figura 1 e o apêndice 1 deste capítulo. Observe que a trinca propaga entre o tecido e a base, sem romper o revestimento. Os substratos de aço não trincam e por isso dispensam o uso de tecidos. Para substratos de aço, as lâminas de manta podem ser aplicadas diretamente sobre a base.

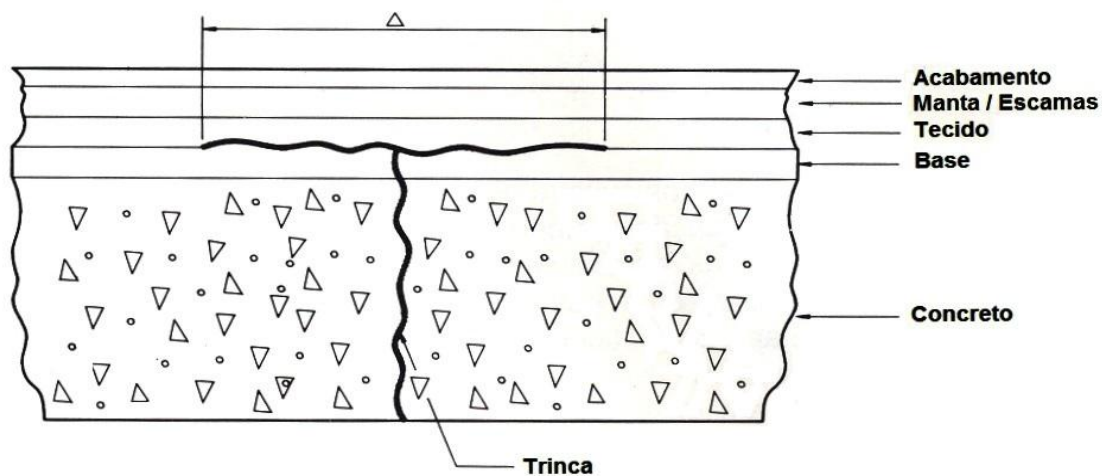


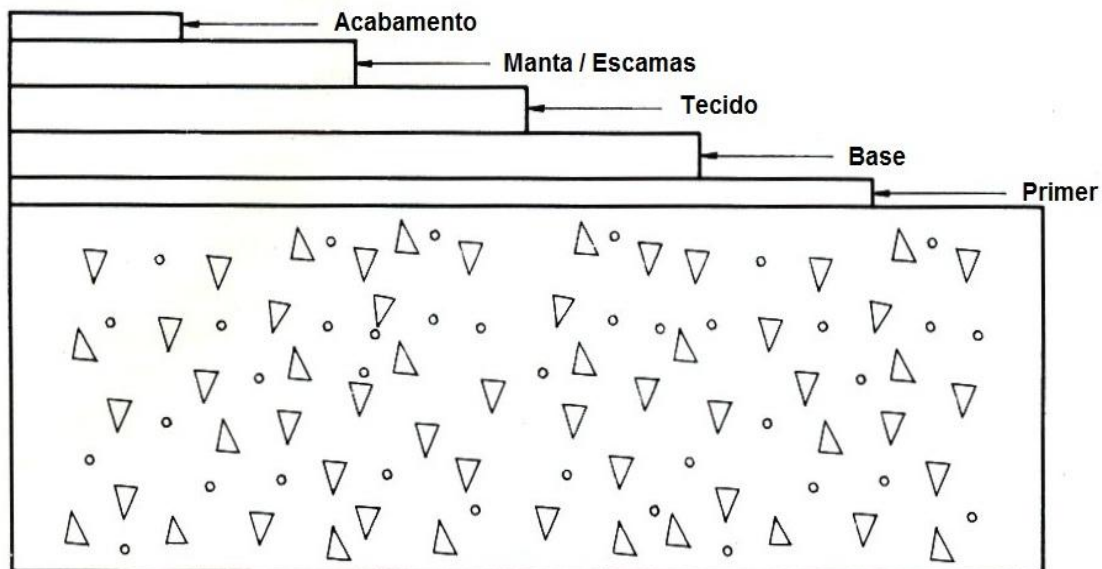
Figura 1

A trinca estrutural do concreto desvia e propaga entre o tecido e a camada base, delaminando uma faixa de largura Δ . Para soltar com facilidade, a lâmina de tecido é aplicada após a cura da camada base. Alguns aplicadores não concordam com esse procedimento. Dizem eles que o tecido deve ser comprimido na camada base antes que ela cure, para aumentar sua aderência a ela, o que contraria frontalmente nossa recomendação.

7 - Manta ou Escamas. Valem aqui as mesmas considerações feitas para substratos de aço.

8 - Acabamento. Valem aqui as mesmas considerações feitas para substratos de aço.

A figura 2 mostra o esquema de revestimento em substratos de concreto.



Concreto jateado (ou lavado com ácido), limpo e seco. Se lavado com ácido, neutralizar com solução de hidróxido de amônio.

Primer com 0,10 mm de resina aplicado com pincel, rolo ou pistola. Essa camada impregna e reforça a superfície do concreto.

Base com 1 parte de resina e 4 partes de areia. A camada base é aplicada com desempenadeira e tem espessura de 1,5 mm.

Tecido T800, T600 ou T330 laminado manualmente. A resina é aplicada com rolo.

Manta ou escamas. As camadas de escama devem ser aplicadas com desempenadeira e ter 0,8 mm de espessura. Usar escamas de 3,2 mm. As camadas de manta M450 têm 1,0 mm de espessura.

Acabamento com véu de superfície ou com 3 demãos de resina com 20% de escamas de 0,4 mm. A última demão deve ser com resina parafinada. Usar cores contrastantes para facilitar o controle da aplicação.

Split-liner usado se a temperatura de operação for alta e o ambiente for muito agressivo.

Figura 2 - Revestimento de substratos de concreto

A tabela 1 mostra as espessuras e o consumo de materiais para revestimentos de concreto

Substrato de concreto			
<i>Esquema</i>	<i>Espessura (mm)</i>	<i>Espessura total (mm)</i>	<i>Consumo teórico (kg/m²)</i>
<i>Primer</i>	<i>0,10</i>	<i>5,10</i>	<i>Primer: 0,12</i>
<i>Base</i>	<i>1,50</i>		<i>T800: 0,80</i>
<i>T800</i>	<i>0,85</i>		<i>M450: 0,90</i>
<i>M450</i>	<i>1,05</i>		<i>Resina: 4,10</i>
<i>M450</i>	<i>1,05</i>		<i>Véu: 0,04</i>
<i>Véu</i>	<i>0,30</i>		<i>Areia: 2,20</i>
<i>Topcoat</i>	<i>0,30</i>		

Tabela 1

Espessuras e consumo teórico de materiais para revestimento de concreto.



Os revestimentos de compósitos são muito usados para proteger tanques e outras estruturas de concreto. Cortesia Fibra Engenharia.

Apêndice

Trincas e juntas de dilatação em substratos de concreto.

Não devemos esperar que uma fina casca de revestimento seja capaz de impedir as dilatações de uma grande massa de concreto. As dilatações do concreto devem ser absorvidas (e não resistidas) pelo revestimento. Pequenas trincas superficiais não devem incomodar o aplicador. Porém, as trincas passantes (trincas estruturais), assim como as juntas de dilatação, requerem atenção especial. Nossa sugestão para vencer trincas estruturais e juntas de dilatação em substratos de concreto é mostrada na Figura 3.

Como vemos na figura 3, nossa sugestão consiste em absorver a dilatação como flexão do revestimento sobre uma saliência formada por meia cana de espuma de poliuretano, de papelão ou de PVC, centrada ao longo da trinca. O raio R da saliência é calculado pela expressão

$$R = \sqrt{\frac{2,13 \times \Delta l \times t}{\varepsilon}}$$

Onde

R – Raio da saliência, ou protuberância.

Δl – Oscilação máxima da abertura da trinca ou junta de dilatação (inverno/verão)

t – Espessura do revestimento sobre a saliência

ε – Alongamento admissível para o revestimento

Exemplo 2. Calcular o raio da meia cana para uma junta de dilatação revestida com base de areia (1,5 mm), tecido T800 (0,85 mm), 1 manta M450 (1,0 mm) e véu de superfície (0,5 mm). A oscilação máxima da abertura da junta de dilatação, considerando as temperaturas de inverno e de verão, é $\Delta l = 2,0$ mm. A espessura do revestimento é 3,75 mm. Como a camada base não é aplicada na meia cana, a espessura $t = 3,75 - 1,5 = 2,25$ mm. O alongamento admissível nesse caso, é $\varepsilon = 0,002$.

O raio de curvatura da meia cana deve ser

$$R = \sqrt{\frac{2,13 \times \Delta l \times t}{\varepsilon}}$$

$$R = \sqrt{\frac{2,13 \times 2,0 \times 2,25}{0,002}} = 70 \text{ mm}$$

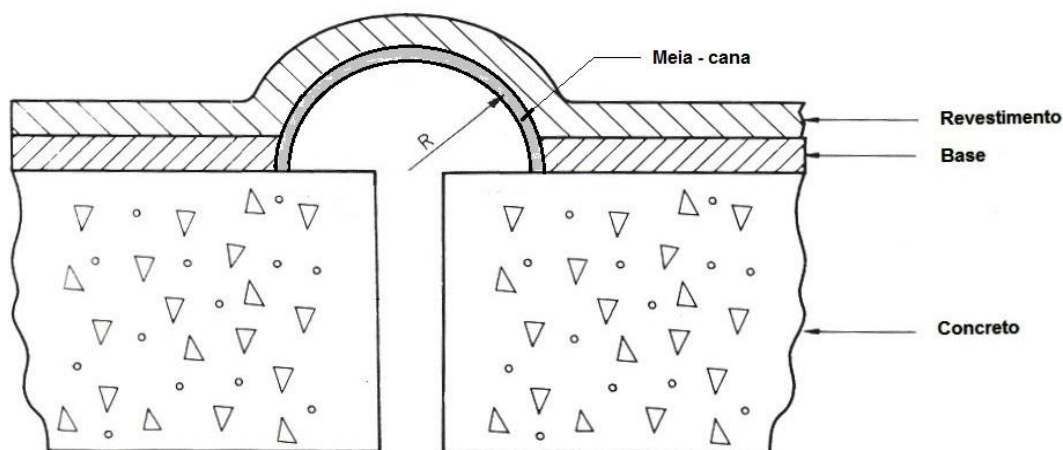


Figura 3

As dilatações do concreto são absorvidas como flexão na meia cana de raio R