

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL

ERIC MANOEL NUNES DE OLIVEIRA

**ADAPTAÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE
COMPONENTES AUTOMOTIVOS DE POLIURETANO COM FIBRA DE VIDRO
UTILIZANDO *SPRAY* EM MOLDE ABERTO**

Caxias do Sul

2017

ERIC MANOEL NUNES DE OLIVEIRA

**ADAPTAÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE
COMPONENTES AUTOMOTIVOS DE POLIURETANO COM FIBRA DE VIDRO
UTILIZANDO *SPRAY* EM MOLDE ABERTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais para obtenção do grau de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Tecnologia e Engenharia de Materiais

Linha de Pesquisa: II - Tecnologia da Transformação de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Rudinei Fiorio

Co-orientador: Prof. Dr. Edson Francisquetti

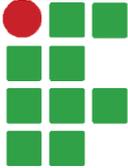
CAXIAS DO SUL

2017

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul

678.664 O48a	<p>Oliveira, Eric Manoel Nunes de</p> <p>Adaptação e avaliação de um processo de fabricação de componentes automotivos de poliuretano com fibra de vidro utilizando spray em molde aberto / Eric Manoel Nunes de Oliveira; Rudinei Fiorio, orientador; Edson Francisquetti, coorientador.-- Caxias do Sul, RS, 2017.</p> <p>71 f.: il. (colors.)</p> <p>TCC (Mestrado em Tecnologia e Engenharia de Materiais) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do RS (IFRS), Caxias do Sul, 2017.</p> <p>1. Polímeros. 2. Compósitos. 3. Poliuretanos. 4. Molde aberto. I. Fiorio, Rudinei. II. Francisquetti, Edson Luiz. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU 678.664</p>
-----------------	---

Ficha catalográfica elaborado pela bibliotecária Jaçanã Egges Pando CRB 10/1936

	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul.	
	Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais.	

Dissertação intitulada 'Adaptação e Avaliação de um Processo de Fabricação de Componentes Automotivos de Poliuretano com Fibra de Vidro Utilizando *Spray* em Molde Aberto', de autoria de 'Eric Manoel Nunes de Oliveira', aprovada pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Diego Piazza
Universidade de Caxias do Sul - UCS

Prof. Dr. Heitor Luiz Ornaghi Junior

Prof. Dr. Vinícius Bassanesi Veronese
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - IFRS

Prof. Dr. – Orientador Rudinei Fiorio
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - IFRS

Prof. Dr. André Zimmer
Coordenador do PPG-TEM

Data de aprovação: 14, de Agosto de 2017.

Rua Avelino Antônio de Souza, 1730 | Bairro Nossa Senhora de Fátima | CEP: 95043-700 | Caxias do Sul/RS OU
Avenida São Vicente, 785 | Bairro Cinquentenário | CEP: 95180-000 | Farroupilha/RS OU
Rua Princesa Isabel, 60 | Bairro Vila Rica | CEP: 95770-000 | Feliz/RS

RESUMO

O presente trabalho buscou apresentar e avaliar uma proposta de processo de produção de peças de revestimento interno para o mercado de ônibus, adequadas à substituição de componentes atualmente produzidos principalmente em poliéster reforçado com fibra de vidro (PRFV), mas também em polipropileno (PP) e acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). Como premissa, era importante a utilização de moldes de baixo custo, bem como as reduções de peso dos componentes, de geração de resíduo e da mão de obra atualmente empregada. A alternativa proposta se baseou na aplicação, por *spray*, de poliuretano reforçado com fibra de vidro em molde aberto, onde a camada mais externa de acabamento foi uma poliuréia de rápida cura, também aplicada por *spray*, sem a necessidade de aquecimento do molde. Foram avaliadas as condições de processamento para validar o novo processo em equipamentos industriais de alta e baixa pressão. Compósitos de poliuretano com diferentes teores de fibra de vidro de 0 até aproximadamente 14% em massa foram estudados. As propriedades mecânicas de módulo de flexão, resistência ao impacto e resistência a tração dos materiais obtidos foram avaliadas e comparadas com aquelas de materiais atualmente empregados na produção de peças de veículos de transporte. Também foram avaliados os dados de densidade, propriedades térmicas (através de análises de calorimetria exploratória diferencial) e a morfologia das amostras (através de microscopia eletrônica de varredura). Observou-se que o novo material e seu processamento apresenta condições viáveis para a substituição de diversas peças atuais, apresentando ganhos significativos em tempos de processo, consumo de material e utilização de mão de obra.

Palavras-chave: *Compósito; Poliuretano; Poliuréia; Spray, fibra de vidro.*

ABSTRACT

This study evaluated a proposal of a manufacturing process for molding internal parts used in the automotive (buses) market, suitable for the replacement of current components produced mainly in fiberglass reinforced polyester(FGRP), but also in polypropylene(PP) and acrylonitrile-butadiene Styrene (ABS). As a premise, it was important the reduction of: weight of the components, generation of waste and the intensive labor. The alternative proposal is the *spray* application of glass fiber reinforced polyurethane in an open mold, wherein a further external finishing layer is a fast cure polyurea, also applied by *spray*, without mold heating. It was evaluated the processing conditions to validate the new process in industrial equipment of high and low pressure. Polyurethane composites with different glass fiber contents (0 to ca. 14 wt%) were studied. The mechanical properties of flexural modulus, impact resistance and tensile strength of the obtained materials were compared with those of materials available in the manufacture of parts of transport vehicles. Also were evaluated the density, thermal properties (by DSC) and morphology (by SEM) of the samples. It was observed that the new material and its processing presents viable conditions for the replacement of several current parts, resulting in significant gains in process times, material consumption and reducing the intensive labor.

Keywords: Composite; Polyurethane; Polyurea; *Spray*, fiberglass.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	VII
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Justificativa e problema.....	3
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo geral	3
1.2.2 Objetivos específicos	4
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Poliuretanos	5
2.1.2 Espumas rígidas de poliuretanos.....	6
2.2 Compósitos	6
2.3 Equipamentos para processamento de poliuretano.....	9
2.3.1 Processamento de compósitos de poliuretano	9
2.4 Processamento de poliuretanos por <i>spray</i>	10
2.5 Poliuréia (PUA)	13
2.6 Processos tradicionais de moldagem de compósitos de resina poliéster	13
2.7 Aspectos de ineditismo do trabalho	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1 Características de matéria-prima	18
3.2 Proposição de camadas de PUR e PUA para peças de acabamento	19

3.3 Testes de processo em equipamento de baixa pressão manual (BPM) (fase 4)	20
3.4 Testes do processo em equipamento de alta pressão automatizado (APA) (fase 5)	21
3.5 Caracterização do material	25
3.5.1 Densidade	25
3.5.2 Teor de carga e morfologia de dispersão de fibra	25
3.5.3 Ensaio de flexão	26
3.5.4 Ensaio de resistência ao impacto IZOD	26
3.5.5 Ensaio de resistência à tração	26
3.5.6 Camada de PUA	26
3.5.7 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	27
3.5.8 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.1. Ensaio de teor de carga	28
4.2 Ensaio de flexão	32
4.3 Ensaio de resistência ao impacto	35
4.4 Ensaio de resistência a tração	37
4.5 Ensaio de densidade aparente	40
4.6 Espessura da Camada de PUA	42
4.7 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura	44
4.8 Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	52

4.9 Testes de avaliação do processo BPM e produção das amostras (fase 4)...	57
4.10 Estudos do processo APA e produção das amostras (fase 5).....	60
5. CONCLUSÕES.....	62
5.1 Contribuição do trabalho.....	63
5.2 Possibilidades para trabalhos futuros.....	63
REFERÊNCIAS.....	64
APÊNDICE A.....	69

1 INTRODUÇÃO

O custo da mão de obra no Brasil tem aumentado sistematicamente, entretanto a produtividade não acompanha o mesmo ritmo, resultando na pressão sobre a inflação vista nos indicadores econômicos nos últimos tempos (1). No cenário internacional se observa o surgimento das chamadas “fábricas do futuro”, conceitos de sistemas de manufatura que racionalizam a utilização de mão de obra, retirando-a de tarefas puramente operacionais e colocando-a em tarefas de supervisão (2). Na contramão de todo esse cenário, a manufatura de compósitos no Brasil ainda emprega grande quantidade de mão de obra em processos quase artesanais. Como resultado, a indústria de veículos pesados e de transporte, que tem forte dependência de artefatos manufaturados em compósitos, perde competitividade. Sem os ganhos de escala proporcionais a indústria automotiva, encontra dificuldades de evoluir de processos atuais para processos de alta produtividade, além de necessitar de componentes com dimensões maiores e, por consequência, ferramentas e investimentos que acabam por não apresentar um retorno sobre o capital investido e consequente viabilidade econômica.

A geração de grande quantidade de resíduos, instabilidade do processo, problemas de qualidade no produto acabado também são aspecto de extrema relevância e que devem ser melhorados. Como referência, estima-se que a quantidade de resíduo gerada por processamento de compósitos na empresa Marcopolo S/A ultrapasse as 600 toneladas anuais. (3).

Não se pode deixar de citar também os problemas de saúde ocupacional ligados aos processos de produção de materiais compósitos de matriz polimérica (como a resina poliéster insaturada, por exemplo), como emissão de estireno, quantidade de pó excessiva produzida por etapas de recorte e de acabamento, além do ruído. Operadores frequentemente expostos a este tipo de ambiente estão sujeitos a problemas de saúde (3).

Outro aspecto importante na evolução da produção de carrocerias de ônibus, vem sendo a busca frequente por redução de peso na busca cada vez maior pela redução do consumo de combustível e na emissão de poluentes (4).

Desta forma, surge a necessidade do desenvolvimento de processos que proporcionem melhorias nos pontos acima citados e se apresentem como substitutos dos processos de *spray-up* e *hand lay-up*. E é neste cenário, que a

diversidade, disponibilidade, facilidade de desenvolvimento de novas especificações e adequação de formulações das resinas de poliuretanos se apresentam como um caminho possível para solucionar esta equação, principalmente quando avaliado a evolução constante nas reatividades dos materiais e consequente redução dos tempos de processamento (5,6). Entretanto, a grande maioria dos processos desenvolvidos para o poliuretano é baseada no princípio do processo *reaction injection molding* (RIM), que também envolve sistemas de fechamento e movimentação de moldes composto por prensas e outros equipamentos de grande porte, tornando o investimento inviável, principalmente quando se leva em consideração peças de grande porte e elevada massa (6). Outro fator de elevada sensibilidade é o fato de a empresa na qual o trabalho foi desenvolvido possuir cerca de 10 mil moldes utilizados no processo atual de *spray-up*, logo, a necessidade de se utilizar estes moldes ou substituí-los deve ser considerada.

Mapeado todos os processos de moldagem de poliuretano, destacou-se um processo conhecido como *Composite Spray Molding* (CSM) em grande expansão na Europa, principalmente na produção de banheiras, onde um poliuretano (PUR) é aplicado por *spray* como reforço em uma peça de polimetil-metacrilato (PMMA) previamente moldada por *vaccum forming* (5,6). Estas tecnologias, como projetadas atualmente, certamente não atendem aos requisitos necessários, pois permanecem com as mesmas restrições de uma peça feita em *vaccum forming* ou grandes investimentos em ferramentais. Porém, estes processos representam um ponto de partida para adequações e proposta de um processo que substitua a camada de filme termoplástico de PMMA por outro material também aplicado por *spray* na mesma etapa, utilizando ferramentais de baixo custo.

Portanto, as propostas de processos apresentadas neste trabalho partem da aplicação por *spray* de um compósito de poliuretano e fibra de vidro em molde aberto confeccionado em resina poliéster, com os ferramentais atualmente utilizados para os processos de *spray-up* e *hand lay-up*, com a camada mais externa de acabamento aplicada em poliuréia (PUA) de rápida polimerização, sem a necessidade de aquecimento do molde. Foram realizados estudos comparativos de produtividade, custo, peso, utilização de mão de obra, desempenho mecânico comparado com materiais tradicionais.

1.1 Justificativa e problema

A produção de compósitos através de processos como *spray-up* e *hand lay-up* geralmente obtidos com a utilização de resinas de poliéster insaturado, gera grande quantidade de resíduos e também problemas de saúde ocupacional. Assim, surge a necessidade do desenvolvimento de processos que atendam requisitos de produtividade, aumento da segurança da operação, redução do tempo de ciclo de produção e baixo investimento em matrizes, além de comportamento mecânico satisfatório e redução do peso final do componente produzido por este processo quando comparado aos processos tradicionais.

Poliuretanos se apresentam como um caminho possível para solucionar esta equação, principalmente por seu tempo de polimerização reduzido. Portanto, a proposta de processo em desenvolvimento parte da utilização de aplicação de poliuretano por *spray* em molde aberto, com os ferramentais atualmente utilizados para a moldagem de compósitos de matriz poliéster, sendo a camada mais externa de acabamento aplicada em poliuréia de rápida cura.

1.2 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo estruturado de uma proposta de processo de fabricação de peças em matriz poliuretano reforçado com fibra de vidro, com o intuito de levantar os dados necessários para uma avaliação técnica e econômica, incluindo o estudo de propriedades mecânicas e comparativo com materiais atualmente empregados, além de avaliar aspectos que interfiram diretamente nestes pontos como, interação entre fibra e matriz, teor de carga, densidade bem como o tipo de equipamento utilizado.

1.2.1 Objetivo geral

Identificar, desenvolver e avaliar uma proposta de processo tecnicamente viável de processamento de compósito de poliuretano reforçado com fibra de vidro para a produção de componentes internos de acabamento em carroceria de um ônibus.

1.2.2 Objetivos específicos

Com o objetivo de atender os pontos levantados e apresentar uma proposta adequada de processo, são definidos os objetivos específicos como segue abaixo:

- Propor alternativas de processo para a substituição de processos tradicionais de laminação por *spray-up* e *hand lay-up* na produção de componentes internos de acabamento em carroceria de um ônibus.

- Avaliar aspectos de tempos de processo e utilização de mão de obra dos processos propostos.

- Avaliar as propostas apresentadas sobre a perspectiva de custo do produto.

- Caracterizar os materiais produzidos pelos processos propostos com relação a densidade e comparar com materiais de referência.

- Estudar as propriedades mecânicas dos materiais produzidos pelos processos propostos, bem como correlacionar com materiais de referência atualmente utilizados.

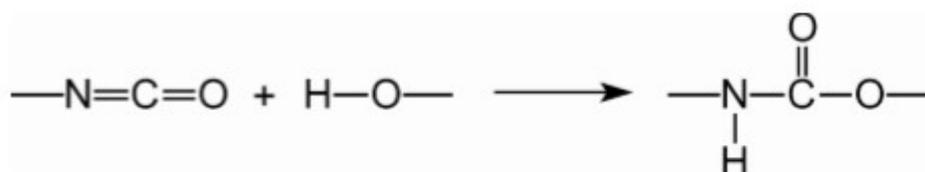
2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo são apresentados os aspectos mais relevantes com relação ao estado da técnica no desenvolvimento de processamentos de compósitos, principalmente os relevantes a processos de produção em molde aberto. Também são avaliados pontos referentes aos materiais aplicados em compósitos de poliuretano e poliuréia.

2.1 Poliuretanos

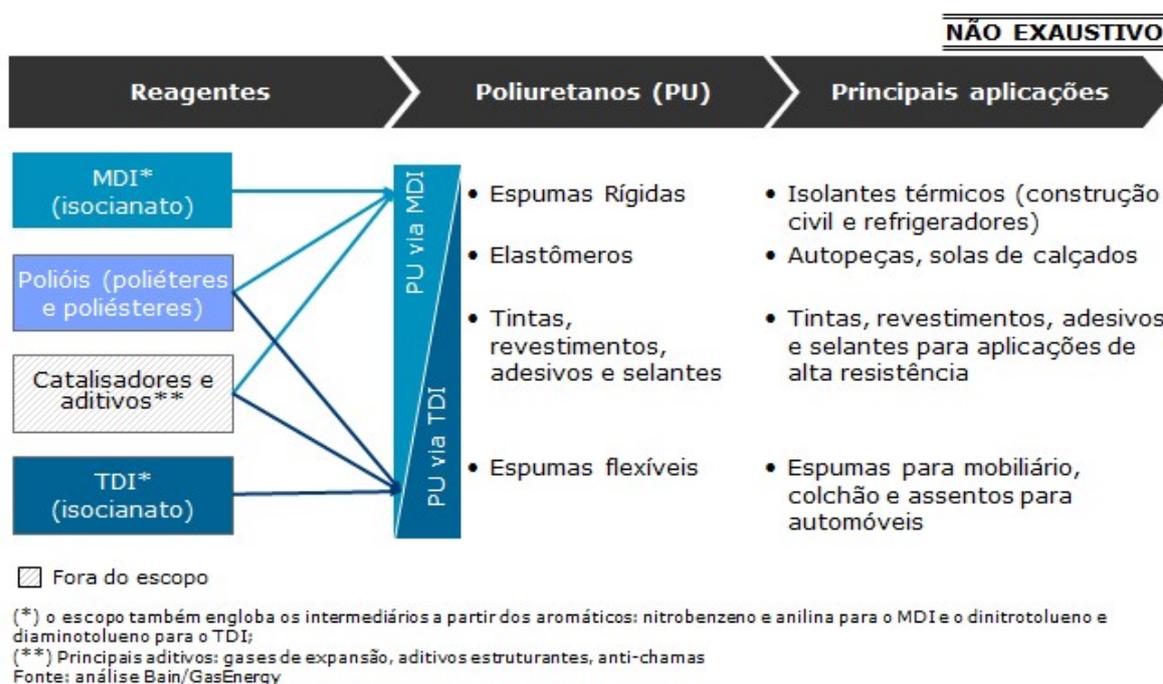
Os poliuretanos são uma classe de polímeros que encontram um campo de aplicação extremamente diverso, sendo este desde o segmento automotivo até a indústria de móveis, passando pela construção civil e indústria calçadista (7). A síntese do grupamento uretano (Figura 1) foi relatada pela primeira vez por Wurtz em 1849 dando início a história dos poliuretanos. Posteriormente, em 1937, Otto Bayer realizou pela primeira vez a síntese de um polímero contendo o grupamento uretano, sendo realizada pela reação entre um isocianato e um polioliol (8). Iniciando a corrida de desenvolvimento dos poliuretanos e sua primeira patente (9).

Figura 1 – Equação química de formação do grupo uretano



A versatilidade de aplicação baseada em suas diferentes formulações é fundamentada, sobretudo na utilização de diferentes isocianatos. Dentre estes, a utilização de diisocianato de difenilmetano (MDI) e diisocianato de tolueno (TDI) responde por mais de 95% do consumo mundial. A reação do isocianato é normalmente realizada com compostos com duas ou mais hidroxilas denominados polióis, destacando-se a utilização de polióis poliésteres e polióis poliéteres. Os diferentes reagentes são correlacionados com os diferentes tipos de materiais obtidos na Figura 2 (10).

Figura 2 – Tipos de reagentes mais utilizados para obtenção de poliuretanos e suas aplicações na indústria



Fonte: Bain&Company (2014, p.4).

2.1.2 Espumas rígidas de poliuretanos

Poliuretanos rígidos possuem como características células fechadas, muitas vezes produzidos sem controle de temperatura. Estes possuem inúmeras possibilidades de densidades. Suas principais aplicações encontram-se na construção civil, como isolamento termoacústico, normalmente aplicado por *spray*. Aplicações em blocos laminados e painéis sanduíche também são bastante comuns. Em geral, para a classificação como poliuretano rígido, se utiliza o número de hidroxilas da sua formulação, onde para espumas classificadas como rígidas. Este valor fica entre 350 e 560 mg KOH/g (11,12). Quando por processamento em molde aberto, ocorre a reação de dois componentes e sua densidade normalmente encontrada é de 300 a 800 kg/m³ (12).

2.2 Compósitos

A classe de materiais compósitos é definida segundo a literatura como sendo materiais multifásicos, sendo cada fase quimicamente distinta e apresentando uma

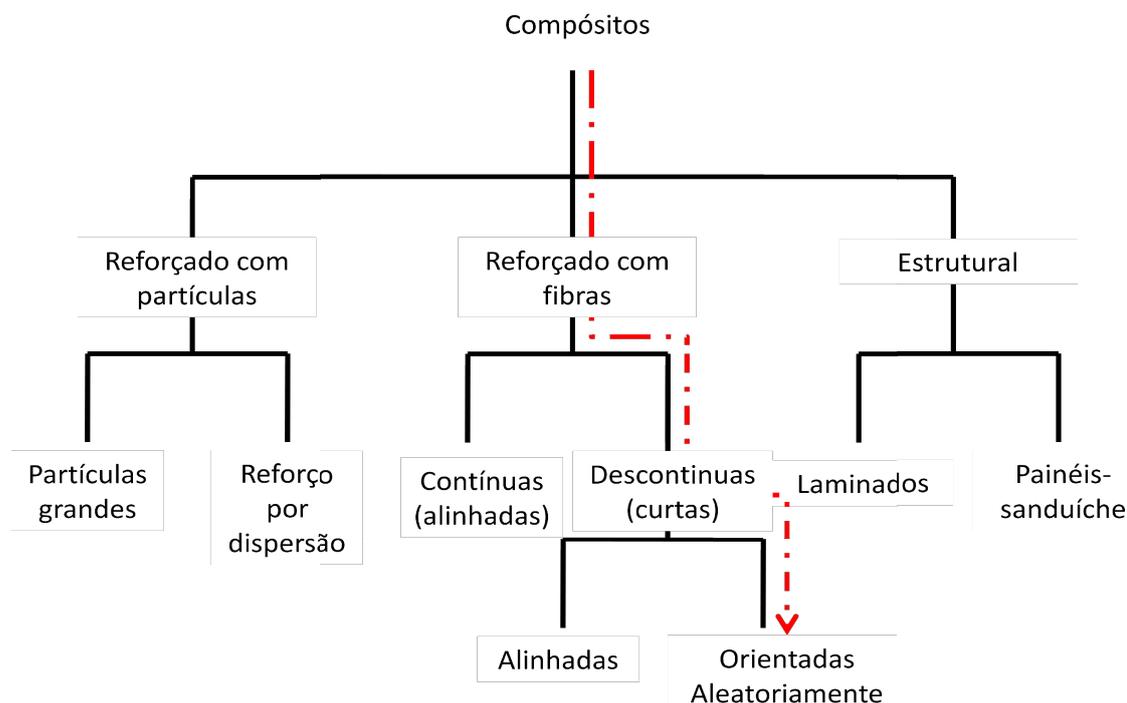
interface de separação entre cada fase. Os materiais compósitos objetivam a junção das melhores propriedades de cada uma de suas fases constituintes, obtendo assim propriedades superiores de cada constituinte separado. Muitos destes materiais são formados por duas fases, uma delas sendo continua denominada matriz e outra envolta pela matriz, sendo denominada fase dispersa.

A fase matriz dos compósitos pode ser classificada como metálica, cerâmica ou polimérica. Compósitos de matriz polimérica abrangem materiais compósitos cuja matriz é um polímero e como reforço mais comumente usado, fibras. As fibras mais utilizadas são fibra de vidro, de carbono e aramida, sendo a fibra de vidro a mais usual (50).

As propriedades dos compósitos resultantes da junção de múltiplas fases é função das propriedades de cada fase, de sua quantidade relativa e da geometria da fase dispersa. Sendo a geometria definida como a forma, distribuição e orientação. Um exemplo é o concreto, que tem boas propriedades de resistência a compressão, porém baixa resistência a tração, quando o concreto é reforçado com aço que possui excelente resistência a tração, logo o compósito de concreto reforçado com aço apresenta excelente resistência a compressão e também excelente resistência a tração (49,50)

Os compósitos podem ser classificados em três classes gerais, sendo elas; compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras e compósitos estruturais, seguido das subclassificações mostradas na Figura 3 (50, 51):

Figura 3 – Classificação de compósitos



Fonte: Adaptado de Callister, W.D. (2002, p.424)

Os compósitos reforçados com fibra representam a classe mais relevante quanto a aplicação na indústria. Neste caso a aplicação de tensão a matriz é distribuída entre as fibras dispersas. A eficiência deste reforço também depende do comprimento da fibra, existindo um comprimento crítico para que ocorra um aumento significativo na resistência do material, assim como ocorre na interação entre fibra e matriz. Para muitas combinações de matriz-fibra de vidro o comprimento crítico da fibra é da ordem de 1 mm. Como o reforço proporcionado pela fibra é equivalente ao comprimento da fibra, as fibras que possuem comprimento muito superior ao crítico, normalmente da ordem de 15 vezes, são denominadas fibras contínuas. Já as fibras que possuem comprimento inferior a este, porém maior que o comprimento crítico, estas são denominadas fibras descontínuas ou curtas (50).

Este trabalho estudou compósitos reforçados com fibra descontínuas e orientadas aleatoriamente tendo como matriz um polímero, percorrendo a linha pontilhada vermelha da Figura 3. Este tipo de compósito tem como características um comportamento isotrópico, adequado à aplicação de tensões totalmente multidirecionais, além da eficiência deste tipo de reforço equivaler a apenas um quinto da eficiência em aplicações de reforços unidirecionais (50, 51).

2.3 Equipamentos para processamento de poliuretano

Os processos de obtenção de poliuretanos são bem versáteis e variam em função da tecnologia e do investimento; sendo que de forma geral, processos de maior investimento deveriam resultar em maior qualidade e produtividade.

Misturadores e máquinas injetoras se baseiam em torno de um equipamento dosador e misturador, com controladores de temperatura e pressão dos componentes. Equipamentos de baixa pressão podem ser construídos com misturadores estáticos, sendo a mistura é feita realizada pela entrada simultânea dos materiais e do ar. Em equipamentos de baixa pressão com mistura dinâmica, a mistura é feita mecanicamente por um rotor que mistura o material entre 5000 e 7000 RPM e aplicado a pressões de até 500 psi. Porém, no conceito de equipamentos de alta pressão, a pressão de trabalho chega a 3000 psi e os componentes da formulação são misturados por choque mecânico entre os fluxos de material no cabeçote de mistura. Este método eleva muito a qualidade dos componentes moldados (13,14).

Em complemento ao equipamento de injeção está o molde. Atualmente, os moldes para o processamento de poliuretano são produzidos de diversos materiais, entre eles poliéster, epóxi, alumínio e aço. A seleção do tipo de molde é baseada no investimento disponível, escala de produção e nível de acabamento requerido. Moldes de poliéster são utilizados para pequenas escalas e não proporcionam elevado acabamento superficial. Moldes de epóxi possuem um melhor acabamento superficial, porém não possuem boa condutividade térmica, causando inúmeros defeitos de processo. Moldes metálicos são os mais utilizados quando existe a necessidade de elevado acabamento superficial e temperaturas de processamento acima de 40°C, porém demandam investimento elevado. Dentre os materiais metálicos, o material mais utilizado é o alumínio (14).

2.3.1 Processamento de compósitos de poliuretano

Evoluções tecnológicas, principalmente no controle de reatividade dos materiais, agregaram significativos ganhos de produtividade e qualidade em aplicações tipicamente dominadas por compósitos a base de resinas insaturadas de poliéster e vinil-éster. Alguns poliuretanos utilizados pela indústria automotiva possuem tempos de cura que chegam a 30 segundos para peças injetadas,

enquanto compósitos de poliéster insaturado, tipicamente utilizados pelas indústrias no Brasil chegam a tempos de curas de 3 horas. Além disso, desempenhos superiores de algumas formulações no que diz respeito à resistência a tração, resistência ao impacto e resistência à abrasão, são comumente relatados em compósitos de poliuretano (6).

Atualmente existem diversas técnicas desenvolvidas para a produção de compósitos com matriz de poliuretano, algumas derivadas de outros polímeros. O processo de *Structural Reaction Injection Molding* (S-RIM) é uma variante do processo RIM, em que o material é vertido ou injetado no molde, e posteriormente sofre expansão e cura. No caso do processo de S-RIM, é colocada no molde, anteriormente a aplicação da resina, uma manta, normalmente de fibra de vidro ou fibra de carbono como reforço. De forma similar, surgiu o processo de *Reinforced Reaction Injection Molding* (R-RIM), onde adiciona-se em um dos componentes, normalmente no polioli, fibra de vidro picada, aplicando no molde a mistura de poliuretano com alto teor de fibra, posteriormente o molde é fechado e a expansão e cura acontecem. Geralmente a fibra possui comprimento superior a 15 mm (6).

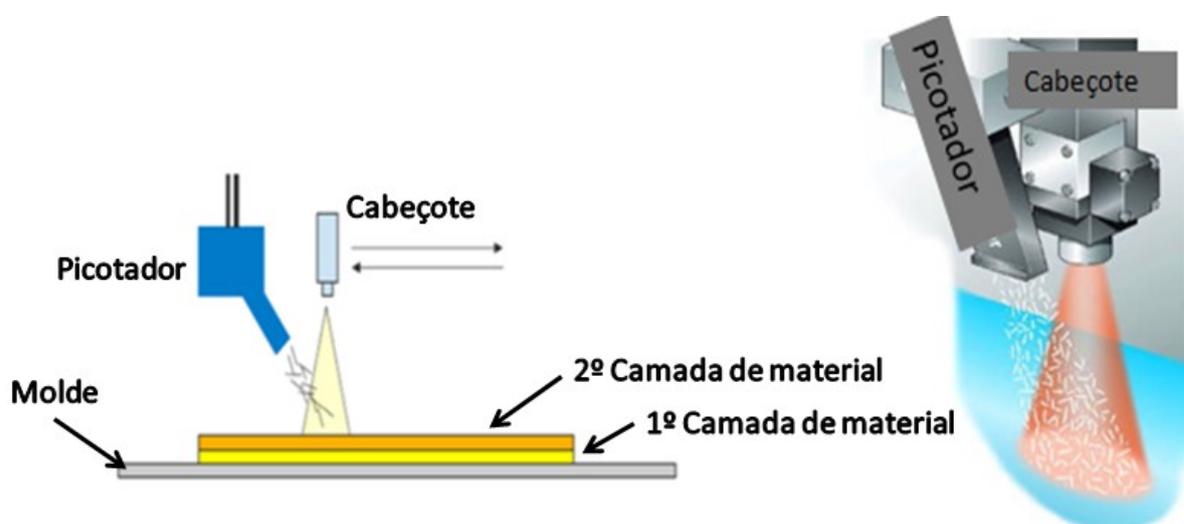
Recentemente a *Bayer Material Science* patenteou um processo no qual utiliza um processo RIM precedido por *In Mould Coat* (IMC), todas as etapas podendo ser realizadas em um único molde, onde todos os materiais são polimerizados (15). De forma similar a companhia *Magna Interior Systems Inc.* desenvolveu um processo para produção de componentes internos para automóveis, utilizando um molde aquecido por volta de 60 °C aplicando uma camada de poliuretano termoplástico alifático, que formará ligações cruzadas após a cura no molde, posteriormente é aplicada uma camada de elastômero aromático que adere a camada anteriormente aplicada. Por fim, é aplicado o núcleo de espuma rígida de poliuretano e o molde é fechado para uma cura completa (16).

2.4 Processamento de poliuretanos por *spray*

Uma tecnologia relativamente mais recente, também foi desenvolvida a tecnologia denominada *Composite Spray Molding* (CSM). Onde um cabeçote aplica o poliuretano por *spray*, e acoplado a este há um picotador de fibra de vidro. Desta forma, a aplicação de fibra é realizada em conjunto com o poliuretano; o material é aplicado por um robô sobre um filme de PMMA moldado ou *gelcoat* base de poliéster insaturado, curado sobre um molde de alumínio aquecido a

aproximadamente 40 °C como ilustrado na Figura 4, onde no cabeçote o material é misturado e aplicado por *spray* sobre o molde e na lateral o picotador corta os fios de fibra e direciona sobre o leque de aplicação, sem etapa posterior de compressão. Esta técnica é muito utilizada na Europa para produção de banheiras e peças automotivas (17,18), em pesquisas de campo foi possível constatar que no Brasil, este tipo de tecnologia é pouco difundido, sendo encontrado somente um equipamento para a produção de banheiras em uma empresa no interior do estado de São Paulo.

Figura 4 - Ilustração processo CSM

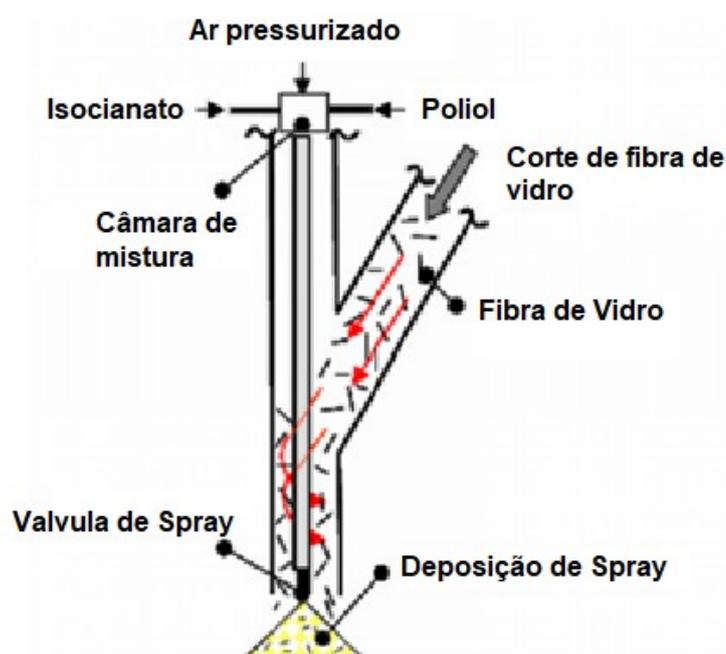


Fonte: Adaptado de *P.Diena et. al.* (2012)

O processo CSM foi estudado por *Kuppinger et. al.*, no que se refere à influência do tamanho do reforço de fibra de vidro e seu teor em massa sobre propriedades mecânicas (19). Dentre os aspectos mais relevantes do trabalho citados estão o estudo do comportamento mecânico de um compósito de poliuretano fabricado por *spray*, utilizando equipamento em escala industrial do fabricante KraussMaffei, o qual insere o fluxo de fibras picadas de maneira axial ao *spray* de poliuretano, como mostrado na Figura 5. Foram utilizadas concentrações de fibra de vidro de 0 a 30%, com variações de 5%. O comprimento da fibra foi variado em dois níveis, 6 e 12 mm (19). Dentre os principais resultados encontrados, a densidade do compósito aumentou linearmente com o aumento do teor de fibra até um teor de fibra de 20%, após isso, a relação deixa de ser linear, justificada pelo aumento de vazios entre fibra e matriz polimérica. Além disso, os ensaios de flexão mostraram

um aumento do módulo de flexão até um máximo de teor de fibra de 20%. Em aumentos subsequentes, os valores de módulo caíram, fato também justificado pelo aumento de vazios na matriz (19).

Figura 5 – Conceito de cabeçote de mistura KraussMaffei (19)



Fonte: *Kuppinger et al.* (2010, p.208).

Kuppinger também investigou a influência dos parâmetros do processo CSM referente à posição de aplicação, buscando verificar uma possível orientação do reforço de fibra e seus respectivos impactos nas propriedades mecânicas. Não se observou uma orientação preferencial causada pelos parâmetros de processamento (20).

Outros trabalhos também estudaram a simulação computacional da orientação da fibra na matriz e também a distribuição de densidade (21), onde são apresentadas considerações sobre diferentes densidades de materiais depositados em diferentes posições, distâncias e velocidades do cone de *spray* gerado pelo cabeçote, este fator causa impacto direto sobre propriedades físicas e mecânicas do compósito final.

2.5 Poliuréia (PUA)

Os materiais denominados como *gelcoat*, são largamente utilizados em peças de acabamento em diversos segmentos como nas indústrias de ônibus, náutica e ferroviária. A utilização de *gelcoats* a base de poliéster insaturado demandam etapas intermediárias para a cura do mesmo, como acontece nos processos tradicionais de *spray-up* e *hand lay-up*. Também causam implicações sobre a saúde do operador e meio ambiente, no que se refere à emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC). Logo estes aspectos incentivam a busca por alternativas para substituição destes materiais (22).

Dentro deste contexto a indústria náutica iniciou a utilização de poliuréias híbridas em substituição de *gelcoats* a base de poliéster insaturado nos processos convencionais de *spray-up* e RTM. Posteriormente estes materiais passaram a ser utilizados na injeção de termoplásticos e como revestimentos protetivos de superfícies na construção civil (23).

O PUA é um polímero derivado da reação entre um monômero ou pré-polímero de isocianato e poliamina. Este pode ser classificada como aromática ou alifática, dependendo do tipo de isocianato utilizado (24). A utilização deste tipo de material como revestimento ou pintura em peças acabadas foram citadas em diversas patentes (25,26,27).

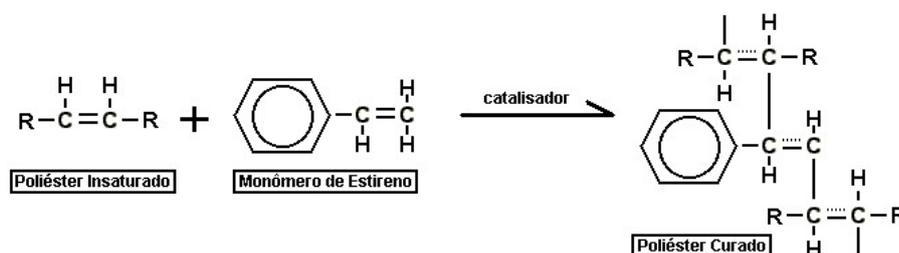
2.6 Processos tradicionais de moldagem de compósitos de resina poliéster

A empresa Marcopolo S/A, a qual este trabalho é elaborado, faz uso dos processos tradicionais de produção de compósitos como laminação manual ou *hand lay-up* e moldagem por aspersão ou *spray-up*. Ambos os processos fazem uso de resina poliéster com fibra de vidro. Logo se faz adequado uma fundamentação teórica sobre o assunto.

Em ambos os processos utilizados atualmente e ditos aqui como tradicionais, a etapa inicial onde é aplicada a camada de acabamento de *gelcoat* é comum. O *gelcoat* também é uma resina poliéster com adição de carga mineral e pigmentos e forma a camada mais externa da peça, servindo de acabamento. Esta camada deve sofrer o processo de cura ao menos de forma parcial para que se possa iniciar a aplicação do compósito de poliéster com fibra de vidro (28).

A matriz mais comum utilizada em compósitos reforçados com polímeros termorrígidos é a matriz de poliéster insaturada. A resina poliéster consiste em um grupo de polímeros formados a partir da reação entre glicóis e um ácido dicarboxílico, dando origem a cadeias longas e lineares. A reação de síntese é uma reação por condensação em etapas. A resina utilizada no processo se apresenta na forma de um líquido viscoso e, ao término da reação de polimerização e reticulação, forma um polímero termorrígido. Como a mobilidade das longas cadeias é muito baixa e uma reação entre insaturações presentes na resina levaria um longo tempo, é adicionado um monômero insaturado de baixa massa molar; normalmente este monômero é o estireno, sendo as insaturações rompidas pela utilização de iniciadores, sendo o mais comumente utilizado a solução de peróxidos de metil-etil-cetona (MEKP) (28,29). A reação de formação da resina poliéster em um polímero termorrígido é apresentada na Figura 6.

Figura 6 – Reação da resina poliéster



Fonte: Silaex (2014)

As resinas atualmente comercializadas são fornecidas com certa quantidade de acelerador (catalisador), que junto com a quantidade de iniciador definem a velocidade da reação. Contudo, a reação não é completa, sendo necessário efetuar uma etapa de pós-cura (28).

O *hand lay-up* ou laminação manual é o processo de produção de materiais compósitos mais simples, não envolvendo nenhum investimento em equipamentos. O processo é realizado pela colocação de material de reforço no molde e impregná-lo com resina, sendo utilizado como reforço mantas ou tecidos, podendo estes serem posicionados em orientações específicas. A resina para impregnação deve já estar iniciada de maneira adequada. A espessura da peça é definida pela quantidade de camadas utilizadas (28,30,31).

Além da vantagem do baixo investimento em equipamentos, o processo também é extremamente simples, permite uma grande flexibilidade no projeto do produto e não possui limitação de tamanho de peça, podendo ser utilizado para produção de componentes pequenos até peças muito grandes como cascos de barco. Porém possui desvantagens como baixa repetibilidade de processo, longos ciclos de produção, baixos teores de reforços e por consequência propriedades mecânicas limitadas, além de expor diretamente o operador a VOC's. São comuns neste processo frações volumétricas de vazios, da ordem de 15 %, gerando defeitos tanto estruturais como estéticos (28,30).

O *spray-up* ou moldagem por aspensão é na realidade uma evolução do processo de laminação manual. Neste caso, um equipamento adequado, projeta a resina e o reforço simultaneamente contra a parede do molde. O reforço utilizado é fornecido em fios, o qual é picotado na pistola do equipamento antes de ser projetado juntamente à resina. Neste caso o reforço não é contínuo e possui uma orientação aleatória. Posteriormente a aspensão do material contra o molde é necessário compactá-lo através da utilização de roletes e de forma manual. A espessura do componente é definida pela quantidade de material depositada sobre o molde e normalmente possui elevada variação de processo (28,30,32).

Este tipo de processo apresenta uma redução significativa de mão de obra frente ao processo de laminação manual, porém apresenta elevada geração de aparas, além de ocasionar uma dispersão maior de resina e fibra no ambiente fabril. A cura da resina pode ser feita tanto em temperatura ambiente como com a utilização de estufas (28,30,32), processo este utilizado na Marcopolo.

A aplicação da resina e reforço por *spray* acaba gerando problemas em peças com detalhes menores, sendo necessário neste caso etapas de laminação manual ou aplicação de massa de poliéster carregada com fios de fibra de vidro picados, reduzindo desta forma defeitos na peça.

2.7 Aspectos de ineditismo do trabalho

Não são observados na literatura, exemplos de aplicação de compósitos de poliuretano por *spray* em molde sem controle de temperatura. Todos os estudos realizados anteriormente são realizados com aplicações sobre moldes de alumínio aquecidos por volta de 40 °C. Também é interessante observar a diferença no

conceito de cabeçote de mistura utilizado entre o equipamento utilizado no referencial bibliográfico e o utilizado no presente estudo (19,20).

Entretanto a utilização de PUR como camada de acabamento não é possível, dado o processo de expansão ou espumação que ocorre durante a reação de polimerização, causando problemas de acabamento. Logo, a necessidade de um material que possa reagir de maneira rápida, gerando uma superfície sem poros e que copie os detalhes do molde como raios e texturas. Logo a necessidade de se utilizar a camada de PUA. Da mesma forma, não se observa estudos com a adaptação do processo de CSM para a utilização de PUA em processos de compósito de poliuretano em molde aberto, caminho este adotado no presente trabalho. A literatura indica a viabilidade da proposta de aplicação de PUA como revestimento externo ou *gel/coat*, seguida da aplicação de PUR reforçado com fibra de vidro (16).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido em parceria entre as empresas Marcopolo S/A e Dow Química do Brasil, sendo que a Marcopolo foi responsável por propor os modelos de processo estudados e sua validação de acordo com os requisitos definidos por ela. À Dow Química coube a tarefa de desenvolver os monômeros, visando atender os requisitos propostos. Logo, o trabalho não tem como escopo interferir no detalhe da formulação dos polímeros, apenas compreender e avaliar se está adequado as necessidades do processo, orientando o fornecedor para ajuste quando necessário.

Durante o desenvolvimento do trabalho e com o objetivo de atender os requisitos definidos no início do projeto, o fornecedor elaborou e propôs uma nova formulação de material, os materiais são denominados como exposto abaixo:

- Poliuretano Rígido VORAFORCE TS 702 (PUR)

VORAFORCE TS 702 POLIOL EXP. (a base de Polímero de óxido de propileno e propilenoglicol).

SH FLEX EXPERIMENTAL ISOCYANATE B. (a base de MDI).

- Poliuréia híbrida bicomponente (PUA)

HYPERLAST LU 6048 - POLI (a base de Polipropilenoglicol e Dietiltoluenodiamina).

HYPERLAST LU 6552 - ISO (a base de Copolímero de polipropilenoglicol, metilenodifenilDiisocianato e MDI).

- *Roving* de fibra de vidro tipo E grade ER13-2400-180 com diâmetro de filamento de 13 μ m, densidade linear de aproximadamente 24 g/m do fornecedor JushiGroupCoLtd.

- Injetora de alta pressão da marca Hennecke modelo HK65 4K.

- Molde escada Paradiso G7.

- Equipamentos de *spray* de poliuretano de baixa pressão, marca Graco, modelo HVR com pistola Probler acoplado com picotador de fibra de vidro.

- Equipamentos de *spray* de poliuretano de baixa pressão, marca Graco, modelo EXP2 com pistola *Fusion*.

3.1 Características de matéria-prima

Os materiais para formulação do PUR e PUA foram caracterizados pelo fornecedor com o objetivo principal de verificar a qualidade de matéria-prima e definir os parâmetros do processo. Os polióis VORAFORCE TS 702 e HYPERLAST LU 6048 foram caracterizados pelo número de hidroxilas (n.OH), com metodologia baseada na norma ASTM D4274 (33) e basicidade total baseada na ASTM D6979 (34). O polioliol VORAFORCE TS 702 tem como características o N.OH de 492,57 mg de KOH/g e basicidade total de 0,276 mg KOH/g. O polioliol HYPERLAST LU 6048 tem como característica N.OH de 254,86 mg de KOH/g e basicidade total de 2,67 mg de KOH/g .

Da mesma forma os isocianatos SH FLEX EXPERIMENTAL ISOCYANATE B. e HYPERLAST LU 6552 foram caracterizados quanto ao teor de isocianato (NCO) livre conforme norma ASTM D5155 (35), sendo que obtiveram respectivamente resultados de 31,65% e 15,8%.

Todos os polióis e isocianatos também foram caracterizados com relação a sua viscosidade em relação à temperatura de trabalho, para tanto foi utilizado como referência a ASTM D445 (36) os resultados são expostos nas Figuras 7 e 8.

Figura 7 – Viscosidade do Sistema PUR

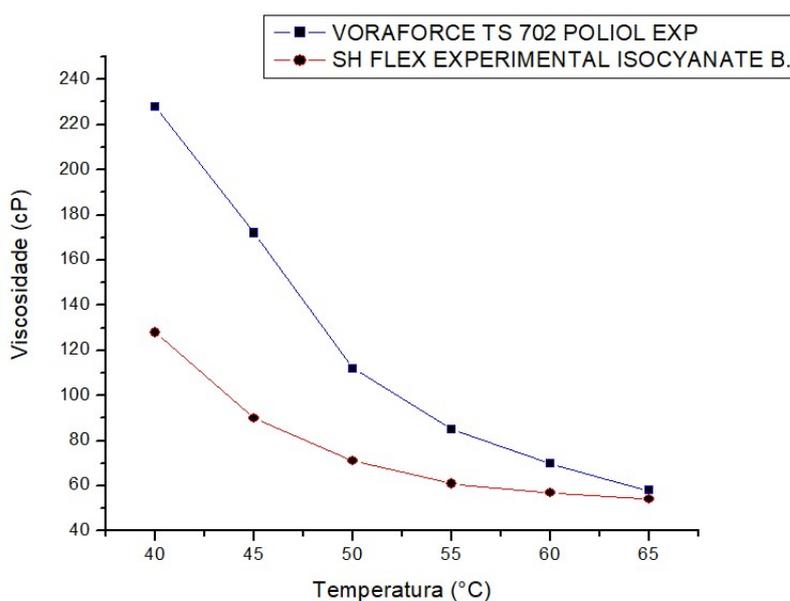
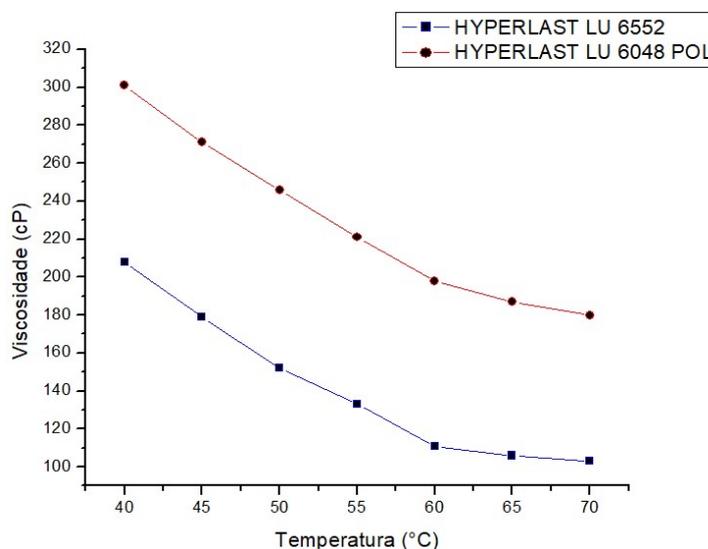


Figura 8 – Viscosidade do Sistema PUA



3.2 Proposição de camadas de PUR e PUA para peças de acabamento

A nova proposta de processo com base no processo CSM parte da utilização de aplicação de PUR por *spray* em molde aberto confeccionado em resina poliéster, ou seja, os mesmos ferramentais atualmente utilizados para os processos de *spray-up* e *hand lay-up* utilizando resinas poliéster insaturadas. No novo processo a camada externa é composta de PUA, seguidas por camadas de PUR com fibra de vidro (FV), como mostrado na Figura 9. A camada de PUA possui função estética, copiando detalhes e texturas do molde utilizado.

Figura 9 – Camadas de material: Camada de PUA seguida de camadas de PUR+FV.



Com o objetivo justamente de minimizar efeitos ambientais (temperatura e umidade) e acelerar o processo, a formulação da PUA foi elaborada para ter um

tempo de cura por volta de 2 segundos. Como resultado, a temperatura do molde (ambiente) tem mínima influência sobre o acabamento superficial da peça e não foram observados problemas quanto a isto, tanto no processo baixa pressão como no processo alta pressão. Isso permitiu a utilização do processo a frio, ou seja, sem aquecimento do molde, diferentemente dos processos similares já desenvolvidos e estudados (19,20), além de abrir possibilidades de formulações de materiais com diferentes durezas, possibilitando diferentes acabamentos aos componentes.

3.3 Testes de processo em equipamento de baixa pressão manual (BPM) (Fase 4)

O presente trabalho foi composto de um total de cinco fases. O foco do estudo aqui apresentado encontram-se nas fases 4 e 5. As fases preliminares (Estudos de viabilidade técnica – Fase 1; Testes iniciais de formulação de matéria-prima – Fase 2; e Testes de processamento e produção de compósito – Fase 3) são brevemente descritas no Apêndice A.

Na fase 4, foram conduzidos estudos a fim de avaliar as propriedades mecânicas, o nível de qualidade de acabamento, a viabilidade técnica e econômica do processo, bem como comparativos com outros processos.

Para esta etapa de ensaios, foram utilizados os equipamentos descritos no Quadro 1. A pistola *Fusion* para aplicação de PUA foi ajustada, sendo utilizada uma pistola com câmara de mistura de vazão mínima de 0,9 kg/min em substituição a pistola utilizada na etapa anterior que possuía vazão mínima de 1,8 kg/min.

Quadro 1 - Materiais utilizados

Componente	Equipamento				Razão de mistura Volumétrica
	EXP-2	Temperatura do componente (°C)	HVR	Temperatura do componente (°C)	
Poliol	HYPERLAST LU 6048 – POLI	50	VORAFORCE TS 702	40	1:1
Isocianato	HYPERLAST LU 6552 – ISO	41	SH FLEX EXPERIMENTAL ISOCYANATE B.	34	1:1
Polímero	PUA		PU		

Para a aplicação de PUR foi utilizado a pistola Probler, acoplada com picotador de fibra de vidro, porém com o bloco de corte alterado para corte de fibra com 7 mm aproximadamente.

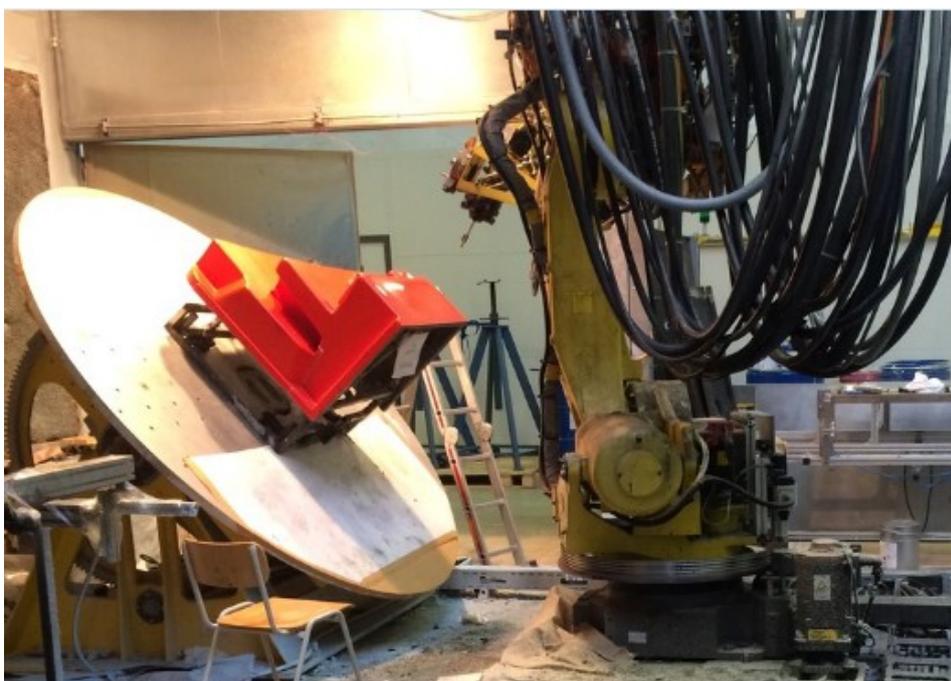
Os polióis e isocianatos utilizados nesta etapa do projeto já estavam com seus tempos de cura ajustados bem como a tixotropia, aumentando assim a velocidade de processamento e evitando o escorrimento do material nas paredes do molde, de acordo com os pontos de melhoria verificados nos testes preliminares que estão detalhados no Apêndice A. As camadas de material foram aplicadas de maneira manual; logo, a velocidade de aplicação, espessura de parede dependem do operador.

3.4 Testes do processo em equipamento de alta pressão automatizado (APA) (Fase 5)

Em contraponto e dado os resultados encontrados nas etapas anteriores do projeto, esta etapa (Fase 5) dedicou-se a estudar a produção de componentes com os materiais citados, porém os equipamentos de baixa pressão utilizados foram substituídos por injetoras de alta pressão e trata-se do ponto central de estudo desta fase. O objetivo principal desta fase é avaliar uma proposta alternativa e mais automatizada frente a estudada na etapa anterior.

Definiu-se como estratégia a utilização de um sistema de aplicação por *spray* de poliuretano com quatro componentes (4K) da marca Hennecke do modelo HK65 com um robô de 6 eixos e uma mesa giratória acoplados, disponíveis no laboratório de testes da empresa Hennecke GmbH, situada na cidade de Sankt Augustin na Alemanha, como ilustrado na Figura 10. Foi utilizado um molde de escada da linha Paradiso G7, com o objetivo de se fazer o comparativo de peso, tempos de processamento e custo com o processo de laminação de resina poliéster reforçado com fibra de vidro por *spray-up* (processo atualmente utilizado), além de amostras para confecção dos corpos de prova de ensaios mecânicos e demais ensaios de caracterização bem como peças completas para validação de montagem e durabilidade em campo.

Figura 10 – Molde e sistema de aplicação de material



Fonte: O Autor (2015).

A aplicação foi iniciada pela camada de PUA, com uma vazão de aproximadamente 60 g/s com razão programada de ISO/POLIOL em 1,2 em massa. Foi aplicada apenas uma camada de PUA, com o objetivo de prover um acabamento adequado à peça final. Posteriormente foi aplicado poliuretano rígido (PUR), com uma vazão de aproximadamente 40 g/s, com razão ISO/POLIOL igual à PUA, porém, foram aplicadas quatro camadas de PUR. Ambos os materiais foram aplicados com

uma vazão de ar de 230 L/min e pressão de 9 bar com bico de *spray* de 7 mm de abertura, com área de aplicação do leque de 120 a 130 mm. A distância entre o aplicador e o molde foi de aproximadamente 400 mm. A aplicação de poliuretano rígido foi feita juntamente à fibra de vidro picada com comprimento de aproximadamente 8 mm, sendo que a fibra de vidro foi aplicada em 5 níveis diferentes de velocidade do picotador, visando o estudo da influência da quantidade de fibra no comportamento mecânico do material e a proposição da formulação com melhor custo-benefício sendo a programação feita por um regulador de velocidade, sendo possível programá-lo de 0 a 100. A primeira formulação (APA1) foi realizada sem a aplicação de fibra. Posteriormente foi definido a velocidade do picotador para amostra APA2 (nível 20 do regulador de velocidade, que possui uma unidade arbitrária) e posteriormente aumentando em 50% a cada nova amostra. Desta forma, se avaliando o teor de fibra verificado pelo equipamento, as amostras foram denominadas como APA1, APA2, APA3, APA4 e APA5, visando um melhor entendimento do resultado. Nos testes preliminares foi possível verificar que níveis de fibra maiores que os contidos na amostra APA5 causam dificuldades no manuseio da peça, por conter muitas pontas de fibra expostas e também uma dificuldade muito grande no desmolde, causando até mesmo danificação da peça. O Quadro 2 apresenta as diferentes variações de processo estudadas. Importante observar que a velocidade zero nas amostras APA2 a APA5 representam a aplicação da camada de PUA, onde não é acrescentado fibra de vidro.

Quadro 2 - Estudo das variações de composição de material

	Vazão Poliol (g/s)	Pressão Poliol (bar)	Vazão ISO (g/s)	Pressão ISO (bar)	Temperatura do cabeçote (°C)	Material Aplicado	Velocidade do picotador de fibra (Unidade arbitrária)	Razão ISO/Poliol (massa)
APA1	27,1	128,0	32,4	131,8	54,4	PUA	0	1,19
	18,4	129,3	22,6	133,0	38,8	PUR	0	1,23
	18,2	129,3	21,6	132,2	38,8	PUR	0	1,19
	18,3	130,4	24,1	130,1	38,9	PUR	0	1,32
	18,6	130,9	22,3	129,3	39,1	PUR	0	1,20
APA2	27,2	126,7	32,4	131,8	53,7	PUA	0	1,19
	19,4	130,0	22,6	130,1	39,3	PUR	20	1,16
	18,4	130,0	22,2	130,0	39,3	PUR	20	1,20
	19,7	130,2	22,4	131,2	39,4	PUR	20	1,14
	19,2	129,9	22,8	132,8	39,5	PUR	20	1,19
APA3	27,2	128,4	32,4	131,9	53,9	PUA	0	1,19
	18,5	130,2	21,1	131,6	39,5	PUR	30	1,14
	19,1	130,9	23,9	130,4	39,5	PUR	30	1,25
	19,2	129,6	23,6	130,4	39,6	PUR	30	1,23
	18,5	130,6	24,1	130,4	39,7	PUR	30	1,30
APA4	27,1	128,3	32,4	131,7	53,5	PUA	0	1,19
	20,0	129,8	24,7	130,7	39,1	PUR	40	1,24
	19,6	130,1	24,1	132,2	39,2	PUR	40	1,23
	19,1	129,7	23,0	129,9	39,4	PUR	40	1,20
	19,8	129,6	24,2	130,4	39,5	PUR	40	1,23
APA5	27,6	127,3	32,5	131,8	53,7	PUA	0	1,18
	18,6	149,7	22,1	138,2	38,1	PUR	50	1,18
	19,0	141,8	22,5	139,9	38,3	PUR	50	1,19
	19,0	141,5	22,9	136,5	38,4	PUR	50	1,21
	18,9	140,5	24,0	137,3	38,6	PUR	50	1,27

3.5 Caracterização do material

As caracterizações do material foram realizadas de acordo com os métodos descritos a seguir.

3.5.1 Densidade

As densidades das diferentes composições do processo APA foram estimadas conforme método descrito na ASTM D792 (37), utilizando como solvente n-Hexano da Cinética Reagentes ($d=0,66123$ g/mL). Para pesagem dos materiais foi utilizado uma balança analítica marca Shimadzu modelo AW320 resolução de 0,0001 g. As amostras foram retiradas das peças produzidas após o corte das amostras, a camada de PUA foi removida através de lixamento. A densidade da PUA pura também foi determinada.

A densidade da amostra obtida pelo processo BPM (baixa pressão), como não foi possível estudar pelo método citado anteriormente, foi estimada baseada no seu peso e volume, sendo recortadas porções da amostra de aproximadamente 10 x 20 x 7 mm, sendo pesados na balança anteriormente citada e dimensionados com auxílio de paquímetro. Com as informações de massa e volume estimado, foram calculadas suas densidades. Todos os ensaios foram realizados no IFRS *Campus* Caxias do Sul.

3.5.2 Teor de carga e morfologia de dispersão de fibra

Análises de teor de carga foram realizadas para estudar o efeito do teor de carga adicionado ao compósito, tendo como base a norma ASTM D5630 método B (38).

- Secagem das amostras e dos cadinhos por 60 minutos em estufa a 100 °C para desumidificação;
- Descanso por 30 minutos em dessecador;
- Pesagem dos cadinhos e amostras antes da queima;
- Queima por 30 minutos horas a 800 °C em mufla;
- Descanso do cadinho no dessecador por 30 minutos;
- Pesagem do cadinho mais amostra queimada.

Após a queima de material, foram feitas imagens da distribuição de fibra para verificar a distribuição da mesma diretamente do resíduo restante no cadinho. Todos os ensaios foram realizados no IFRS *Campus Caxias do Sul*.

3.5.3 Ensaio de flexão

Os ensaios de flexão foram feitos conforme norma ASTM D790 (39). Os corpos de prova foram recortados com o auxílio de uma fresa. Foi utilizado o equipamento EMIC DL 2000 com célula de carga de 500 kgf. Todos os ensaios foram realizados no IFRS *Campus Caxias do Sul*.

3.5.4 Ensaio de resistência ao impacto IZOD

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados conforme norma ASTM D 256 (40). Foi utilizado um equipamento Panambra modelo PW4 com martelo de 2 J. Os corpos de prova foram recortados com o auxílio de uma fresa. Todos os ensaios foram realizados no laboratório de caracterização de materiais da Marcopolo S/A, unidade Ana Rech.

3.5.5 Ensaio de resistência à tração

Os ensaios de resistência a tração foram realizados conforme norma ASTM D638 (41) utilizando-se equipamento EMIC DL 2000. Os corpos de prova foram recortados com o auxílio de uma fresa. Todos os ensaios foram realizados no IFRS *Campus Caxias do Sul*.

3.5.6 Camada de PUA

Sendo a PUA a matéria-prima mais impactante no custo do produto, é essencial que se monitore e considere este parâmetro no cálculo de custo e estimativas para outros componentes. Assim, a espessura da camada de PUA foi medida usando um microscópio eletrônico marca Cooling Tech modelo BW1008 500X com aumento de 500X e suas imagens foram tratadas pelo software Image J. Todos os ensaios foram realizados no IFRS *Campus Caxias do Sul*.

3.5.7 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As amostras obtidas por aplicação de material obtidas por equipamento de baixa pressão e equipamento de alta pressão foram estudadas em um calorímetro exploratório diferencial DSC-6000 do fabricante PerkinElmer, onde as amostras foram aquecidas de 20 °C até 200 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, mantidas a 200 °C por um minuto, posteriormente resfriada até 20 °C, mantidas a esta temperatura por cinco minutos e posteriormente aquecidas a 200 °C com a mesma taxa de aquecimento de 20 °C/min. Foi utilizado um fluxo de nitrogênio de 20 mL/min. Todos os ensaios foram realizados no IFRS *Campus* Caxias do Sul. Foram retiradas porções de amostras de cada formulação e destas porções foram removidas mecanicamente a camada de PUA.

3.5.8 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram realizadas utilizando um equipamento marca Tescan modelo FEG Mira 3, utilizando uma tensão de 15 kV. As amostras de material foram mergulhadas em nitrogênio líquido e posteriormente fraturadas. Também foi depositado uma camada de ouro. Foram obtidas imagens com elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE). Todos os ensaios foram na Universidade de Caxias do Sul.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são expressos os resultados obtidos e suas respectivas discussões. A sequência dos resultados apresentados são colocados de forma a buscar um melhor entendimento dos mesmos.

4.1. Ensaio de teor de carga

Foram realizados estudos para verificar o teor real de fibra de vidro adicionados nas diferentes formulações do processo APA (alta pressão) e no processo BPM (baixa pressão). As diferentes formulações do processo APA tinham como objetivo aumentar gradativamente o teor de fibra; contudo, a parametrização do equipamento foi feita baseada na velocidade de rotação do picotador, diferentemente das proporções de polioli e isocianato, que possuem um ajuste muito mais preciso.

No Quadro 3 abaixo, são colocados os valores encontrados em cada uma das cinco amostras avaliadas de cada formulação. Observou-se que não houve uma dispersão elevada dos valores encontrados em cada formulação.

Quadro 3 – Teor de fibra por amostra

Formulação	A1	A2	A3	A4	Média	Desv. Padrão
APA1	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
APA2	6,68%	6,80%	6,30%	6,36%	6,54%	0,24%
APA3	5,73%	5,47%	6,14%	5,04%	5,59%	0,46%
APA4	11,59%	12,39%	10,84%	11,77%	11,65%	0,64%
APA5	13,56%	14,13%	14,11%	13,72%	13,88%	0,28%
BPM	9,91%	10,18%	10,53%	9,75%	10,09%	0,30%

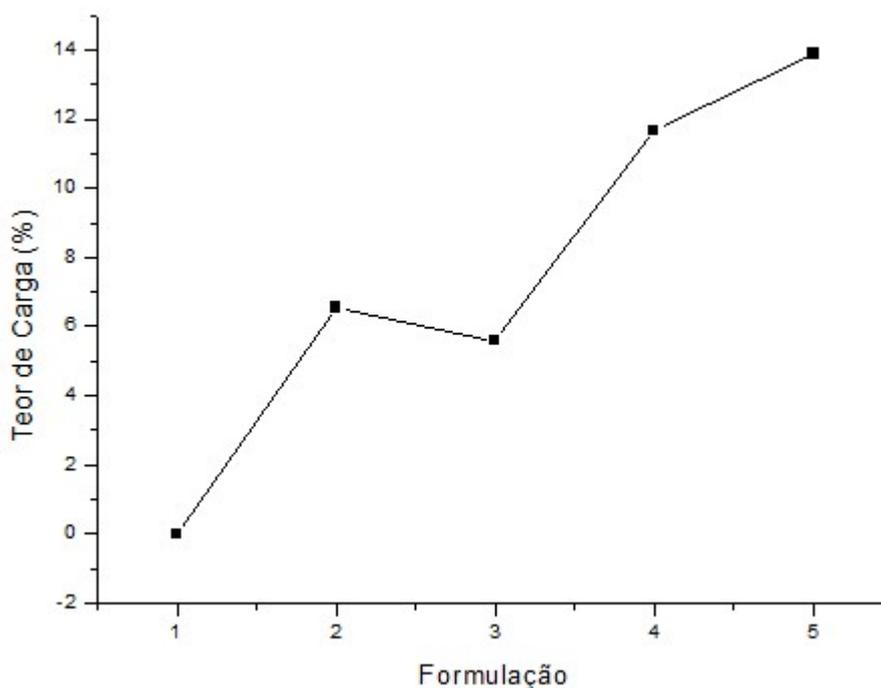
Diferentemente do que era esperado, não houve um aumento do teor de fibra proporcional ao aumento da velocidade nas amostras obtidas pelo processo APA (Figura 11), sendo que houve uma redução do teor de fibra da amostra APA2 para amostra APA3, quando a mesma deveria ter um aumento em função da maior velocidade utilizada no picotador de fibras de vidro. Como o único parâmetro alterado entre as amostras foi a velocidade do picotador, durante a produção da amostra APA3 deve ter ocorrido um escorregamento dos fios possivelmente

ocasionado por alguma retenção na tubulação que leva os fios do carretel até o picotador ou até mesmo no próprio carretel.

Entretanto o aumento não equivalente do teor de fibra com o aumento da velocidade do picotador deve estar vinculado a ausência da impregnação de toda a fibra pelo polímero. Diferentemente do processo estudado por Kuppinger et al (19, 20), onde a fibra começa a entrar em contato com o polímero já no cabeçote, no processo proposto isso só ocorre quando o jato de fibra encontra o jato de polímero, sendo possível que o ar para a formação do jato de polímero possa ter expulsado parte da fibra para regiões fora do leque de aplicação, não havendo incorporação à matriz polimérica.

Em termos de teor de fibra, observou-se uma aproximação entre as amostras APA4 e BPM.

Figura 11 – Teor de fibra experimental por formulação para o processo APA

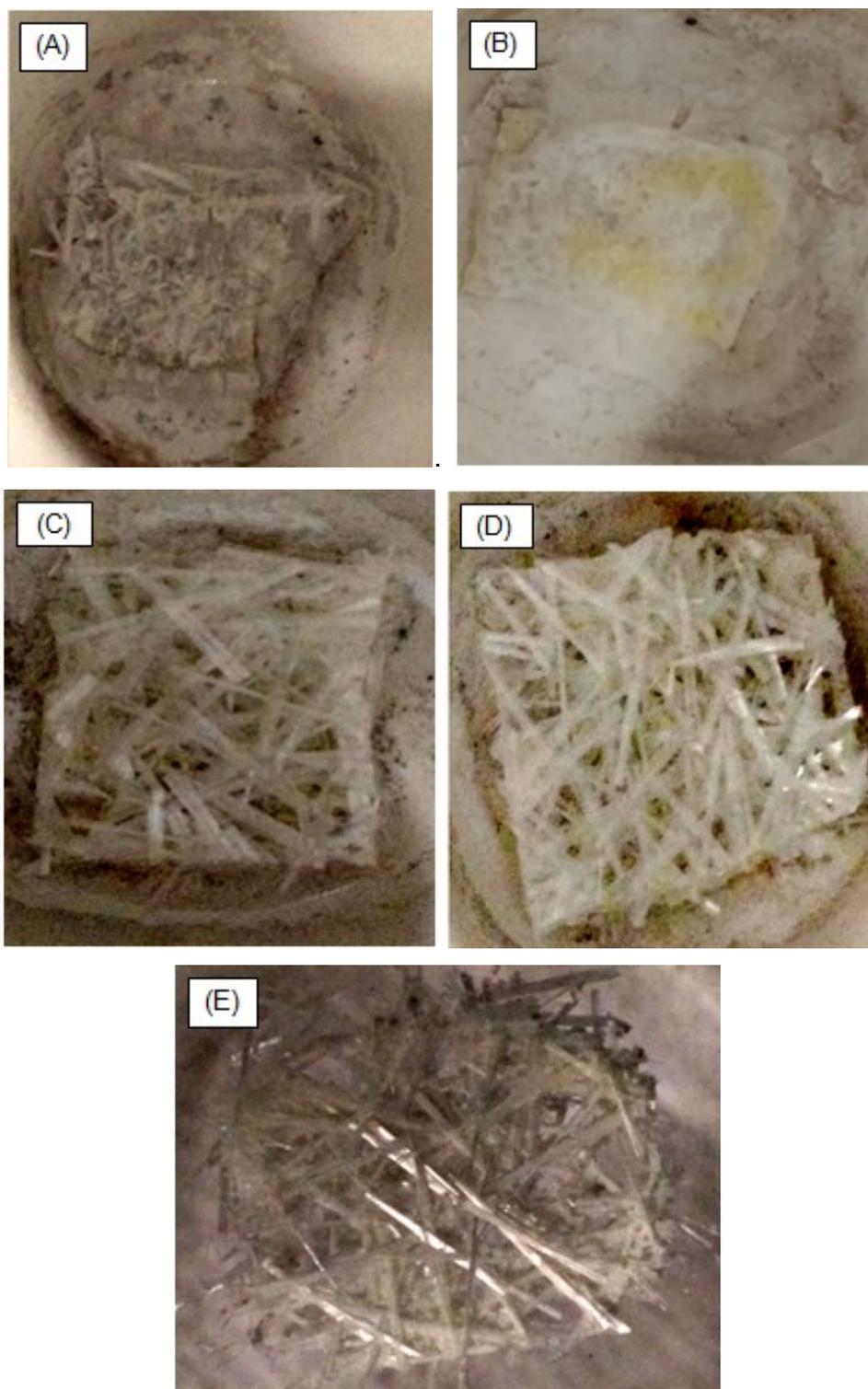


Após a queima das amostras no forno mufla, foram feitas as imagens apresentadas na Figura 12, onde é possível observar que as amostras APA4 e APA5 (C e D da Figura 12) apresentaram uma dispersão muito mais homogênea das fibras do que as amostras APA2 e APA3 (A e B da Figura 12). A dispersão mais

homogênea das fibras deve refletir em um desempenho mecânico superior e também mais homogêneo para as amostras (42).

Na Figura 12E, é mostrada a dispersão de fibra de amostra produzida pelo processo BPM, onde também é possível observar que há uma dispersão homogênea das fibras, ou seja, a diferença de comportamento mecânico é ocasionada pela matriz polimérica, não havendo diferença significativa na dispersão das fibras para as amostras APA4 e APA5 e amostras do processo BPM. Esta dispersão de maneira mais adequada do que as vistas nas amostras APA2 e APA3, foi possível por apresentar um teor de fibra necessário para ser disperso na matriz de forma homogênea (42).

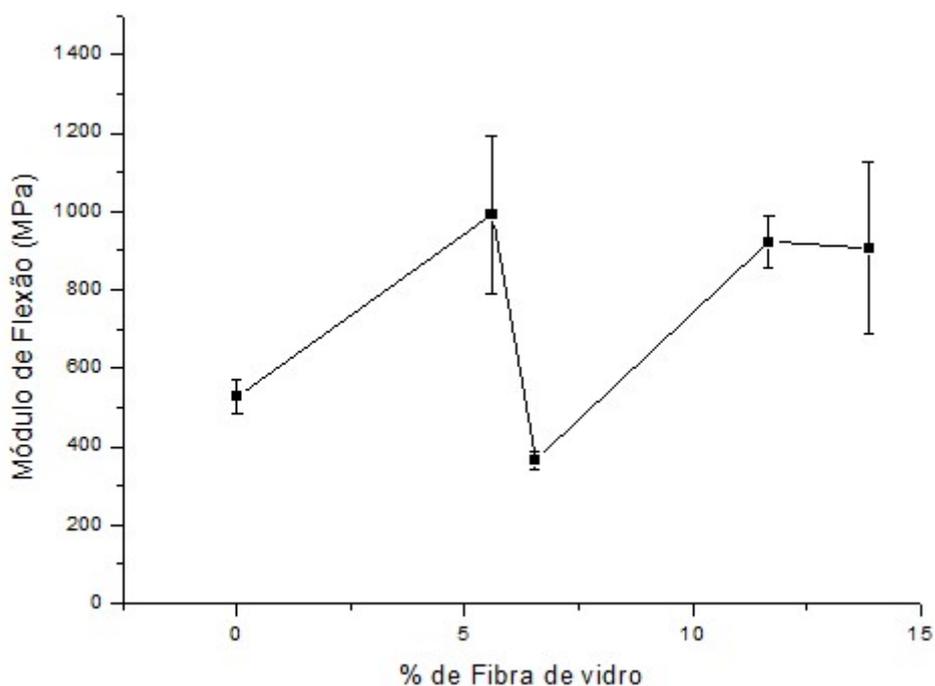
Figura 12 – Morfologia de dispersão de fibra para as amostras (A)APA2, (B)APA3, (C) APA4, (D)APA5 e (E)BPM.



4.2 Ensaio de flexão

Os ensaios de resistência a flexão foram realizados nas amostras obtidas pelos processos APA e BPM. Na Figura 13 são apresentados os resultados de módulo de flexão para todas as amostras avaliadas do processo APA. Os valores médios apresentados com o desvio padrão evidenciam o ganho de desempenho da amostra APA3 com aproximadamente 5,6% de fibra. Quanto à composição APA2, observa-se um resultado que não condiz com o esperado, já que apresenta valores inferiores até mesmo ao polímero sem adição de fibra. Resultados desta ordem podem ser influenciados pela dispersão inadequada de fibra, visto que se trata de um volume muito inferior ao volume total da amostra, que de forma intrínseca acaba por não ter uma absorção uniforme da carga aplicada na matriz sobre o reforço (54).

Figura 13 – Módulo elástico de flexão *versus* teor de fibra das amostras do processo APA.



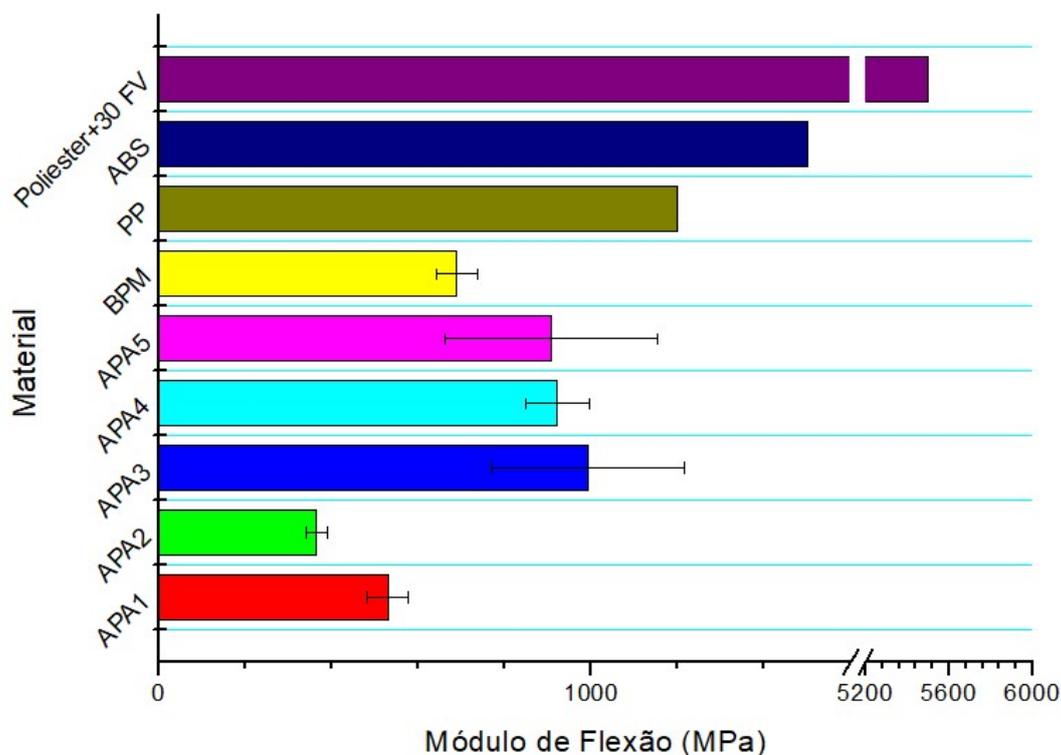
Também não foi verificado um comportamento linear, de forma ao acréscimo do teor de fibra refletir em um acréscimo proporcional no módulo de flexão. Um estudo anterior mostra que há uma saturação na resposta no desempenho mecânico, com o acréscimo do teor de fibra de vidro que pode ser causado pela aglomeração

das fibras. Porém, este nível de saturação, na literatura se apresentou em teores maiores de fibra de vidro (entre 20 e 25%) (19).

Além dos resultados do processo APA e BPM, são apresentados na Figura 14 os valores de referência obtidos de materiais atualmente utilizados para aplicações similares; como Poliéster reforçado com 30% em massa de fibra de vidro, PP e ABS. Os valores utilizados para os materiais de referência representam especificações internas na empresa. Deve ser considerado que a utilização de compósitos de poliéster com fibra de vidro, atualmente empregados em diversas peças de acabamento, é devido ao fato do baixo investimento em ferramental e produção de peças com geometrias complexas e não a necessidade de materiais com elevada resistência mecânica.

Observou-se que os resultados do processo APA com as formulações APA3, APA4 e APA5 apresentaram resultados de módulo de elasticidade superiores ao processo BPM, comportamento esperado devido à densidade menor da matriz polimérica para as amostras do processo BPM (52). Quando comparados com materiais de referência, é possível verificar alguns valores próximos ao PP. Em relação ao ABS ainda há uma diferença maior. A rigidez elevada do ABS é ocasionada por sua fase rígida apresentar uma temperatura de transição vítrea bem acima da temperatura ambiente (53). Quando comparado com poliéster, os valores são bem distantes, justificado pelo teor de fibra ser mais elevado nos compósitos de matriz poliéster, ficando por volta de 30% (50, 51).

Figura 14 – Comparativo do módulo elástico de flexão dos processos APA, BPM e de materiais de referência utilizado em aplicações similares.



No Quadro 4, que apresenta os resultados de módulo elástico de flexão para as amostras estudadas, foi possível observar que existe uma variação considerável no resultado de cada amostra, principalmente amostras APA3 e APA5, onde o desvio padrão é de 200,17 e 219,56 MPa, respectivamente. Este resultado pode ser influenciado por diversos fatores, possivelmente devido a uma dispersão não uniforme de reforço de fibra de vidro. Um desvio padrão elevado para esta propriedade também foi verificado na literatura (19).

Quadro 4 – Módulo de flexão *versus* corpo de prova

Formulação	A1 (MPa)	A2 (MPa)	A3 (MPa)	A4 (MPa)	A5 (MPa)	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
APA1	450,77	541,45	580,06	539,48	533,81	529,11	47,47
APA2	360,35	389,51	385,12	328,73	358,56	364,45	24,41
APA3	650,67	1159,76	1214,10	1018,41	916,78	991,94	223,79
APA4	866,18	956,55	863,18	889,85	1032,45	921,64	72,46
APA5	951,71	635,83	835,70	1296,35	813,05	906,53	245,48
BPM	762,48	652,25	711,86	698,25	621,12	689,19	48,92

4.3 Ensaio de resistência ao impacto

O Quadro 5 apresenta os resultados referente a resistência ao impacto *versus* o teor de fibra para as amostras APA e BPM. Foi possível verificar o resultado de cada corpo de prova avaliado, onde nota-se um desvio padrão mais elevado nas amostras contendo fibra de vidro do que na amostra sem adição de fibra. Nas amostras com fibra de vidro observou-se um desvio padrão equivalente a 15, 29, 17, 18 e 21% da média respectiva das formulações APA1 a APA5, não distante dos resultados apresentados na literatura (19).

Quadro 5 – Resistência ao impacto versus corpo de prova

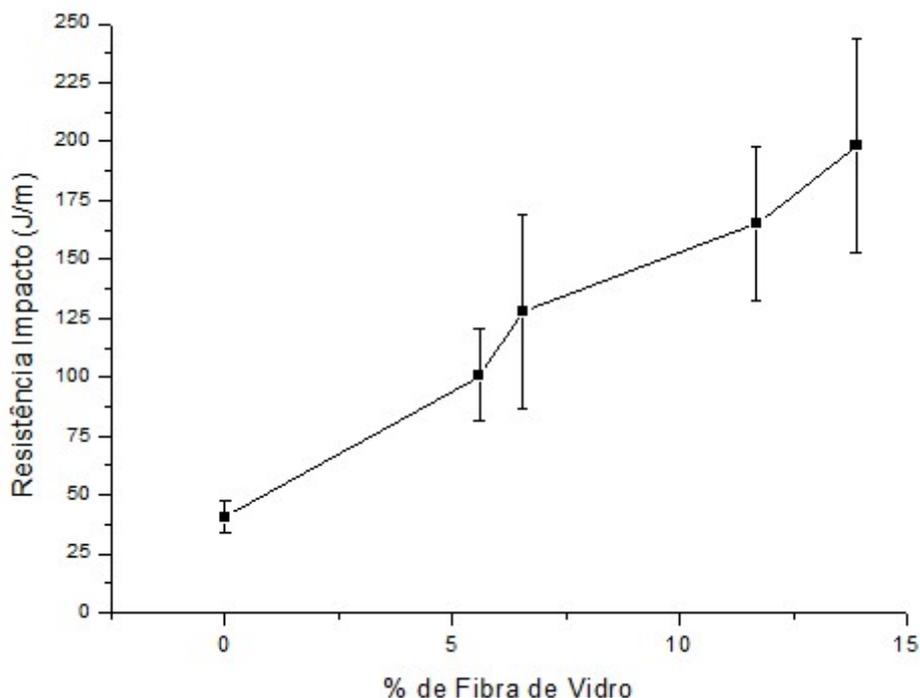
Formulação	A1 (J/m)	A2 (J/m)	A3 (J/m)	A4 (J/m)	A5 (J/m)	Média (J/m)	Desv. Padrão (J/m)
APA1	30,24	36,80	44,44	44,73	45,70	40,38	6,70
APA2	123,67	192,18	139,00	90,32	94,86	128,01	41,16
APA3	128,08	103,80	100,52	98,36	72,68	100,69	19,68
APA4	212,71	175,38	167,74	144,33	126,02	165,24	32,93
APA5	204,38	152,99	191,01	272,04	171,15	198,31	45,60
BPM	112,70	123,65	102,30	119,60	70,50	105,75	19,05

Na Figura 15, são apresentados os resultados das amostras do processo APA, onde se observa a resistência ao impacto *versus* o teor de fibra de vidro. Nota-se uma tendência de aumento da resistência ao impacto em função aumento do teor de fibra, podendo desta forma indicar uma boa adesão entre fibra e matriz, já que a transferência de energia aplicada sobre a matriz polimérica para o reforço e consequente incremento de desempenho mecânico depende fortemente da adesão entre ambos, matriz e reforço (55).

Diferentemente dos resultados apresentados pelo modulo de flexão, os resultados de resistência ao impacto apresentam um comportamento tendendo a

linearidade (proporcionalidade entre a resistência ao impacto e o teor de fibra de vidro), considerando as médias.

Figura 15 – Resistência ao impacto *versus* teor de fibra para o processo APA

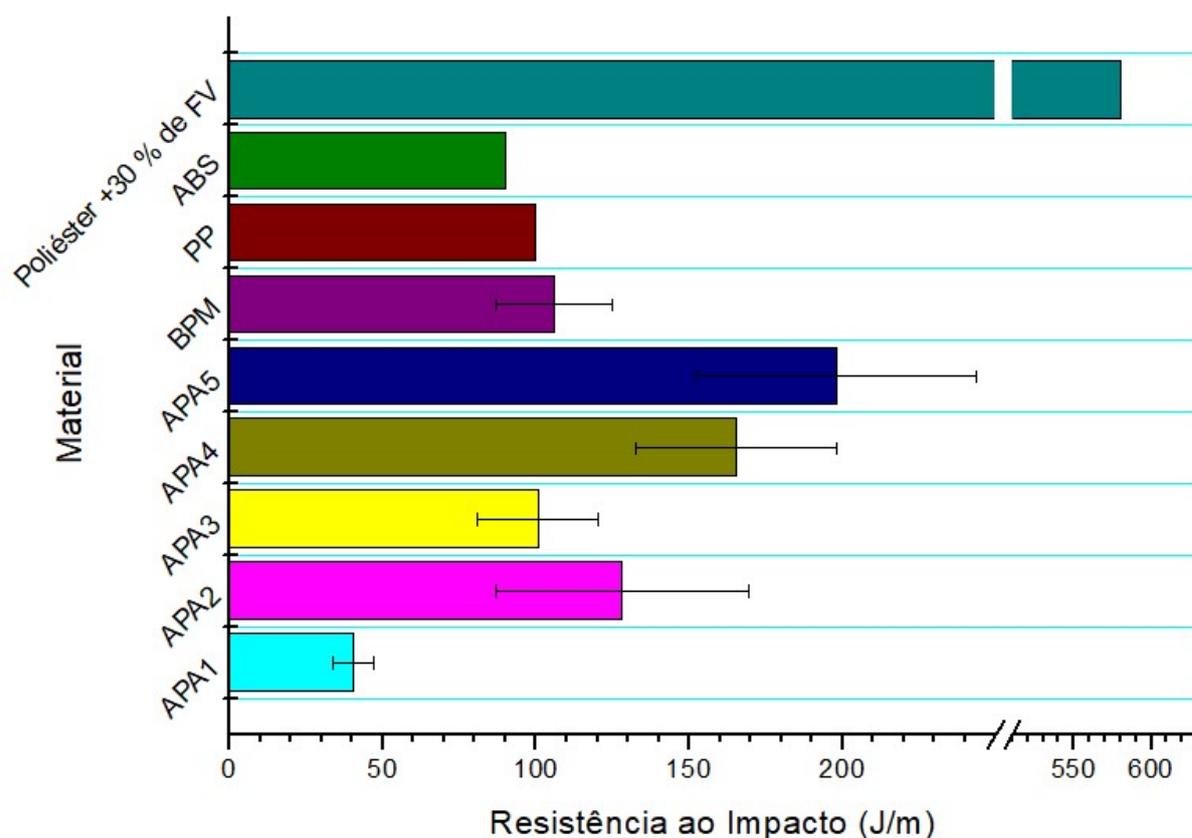


Na Figura 16 são apresentados os resultados de resistência ao impacto das amostras estudadas e também são colocados para título de comparação valores de referência dos materiais utilizados em aplicações similares (PP, ABS e Poliéster + 30% de FV). As formulações APA4 e APA5 apresentaram valores de resistência ao impacto superiores aos valores de referência para a resistência ao impacto do PP e do ABS, mesmo quando considerado o desvio padrão, indicando vantagens na utilização destes compósitos de PU na substituição de peças fabricadas em PP e ABS. Este aspecto se torna mais relevante, quando considera o fato de a grande maioria das peças que são fabricadas nos materiais atuais se tratam de peças de acabamento interno, onde o comportamento mecânico mais exigido acaba por ser a resistência a pequenos impactos.

Também se observa um desempenho superior do processo APA em relação ao processo BPM, quando comparado com a formulação APA4 e APA5, considerando também o desvio padrão de ambos. No entanto, os resultados de resistência ao impacto dos compósitos de PUR são menores do que a resistência ao

impacto de referência encontrada para o composto de poliéster, onde um elevado teor de fibra de vidro e uma densidade maior da matriz também cooperam para um desempenho superior (52, 55).

Figura 16 – Comparativo da resistência ao impacto dos processos APA, BPM e de materiais de referência utilizado em aplicações similares.



Foram observadas em todas as amostras ensaiadas por impacto, fraturas do tipo “C”, ou seja, uma fratura completa.

4.4 Ensaio de resistência a tração

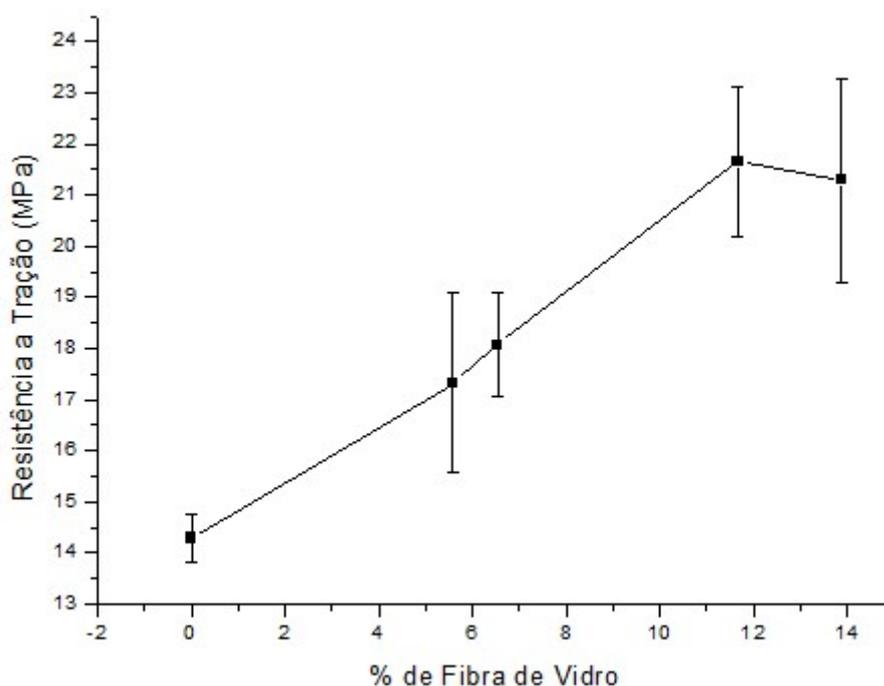
Os resultados dos ensaios de tração para as amostras APA e BPM são apresentados no Quadro 6.

Quadro 6- Resultados de resistência à tração na ruptura das amostras estudadas

Formulação	A1 (MPa)	A2 (MPa)	A3 (MPa)	A4 (MPa)	A5 (MPa)	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
APA1	14,86	14,72	13,86	14,02	13,99	14,29	0,46
APA2	19,35	17,53	18,65	16,70	18,12	18,07	1,02
APA3	18,78	15,19	16,18	19,41	17,05	17,32	1,76
APA4	24,21	20,59	21,04	21,00	21,37	21,64	1,46
APA5	20,18	22,19	24,40	19,95	19,75	21,29	1,99
BPM	14,3	17,78	15,54	19,8	15,12	16,51	2,01

Na Figura 17 são mostrados a média de cada composição APA com diferentes teores de fibra. Foi possível verificar um comportamento linear quanto a adição de fibra de vidro, exceto quanto a formulação com maior concentração de fibra de vidro, APA5, que apresentou resultado estatisticamente igual à formulação APA4, confirmado por um teste- t de comparação de duas amostras, onde foi encontrado $T_0 = 0,1801 \leq T_{0,025,8} = 2,306$, confirmando a hipótese nula do teste. Uma tendência a saturação no ganho de desempenho mecânico, possivelmente causada pela aglomeração das fibras pode ser considerada para esta situação (19, 55).

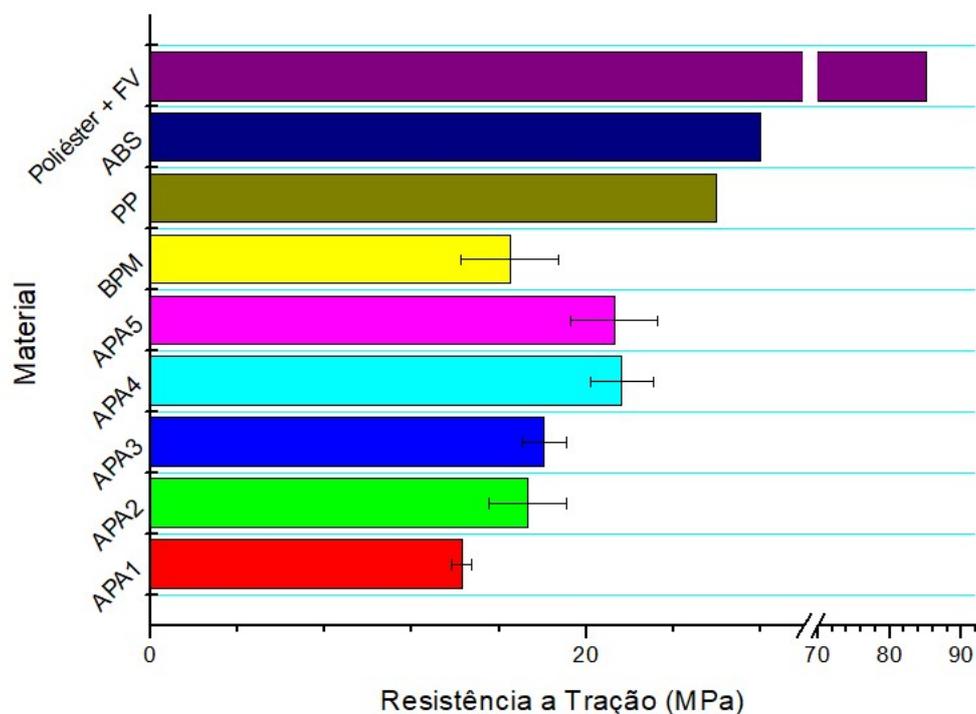
Figura 17 - Média da resistência a tração na ruptura para as amostras do processo APA.



O comparativo entre os processos APA e BPM, bem como valores de resistência a tração para materiais de referência (PP, ABS e poliéster + 30 % de FV) é mostrado na Figura 18. Quando comparados os processos APA e BPM, o processo APA apresentou um resultado médio superior ao processo BPM, mesmo a amostra APA 3 apresentando menor concentração de fibra (com teor médio de 5,59%) apresentou maior resistência a tração do que a amostra BPM (com teor médio de 10,09%). Esse comportamento pode ser relacionado a densidade da matriz polimérica, onde no caso do processo APA é maior, como será abordado posteriormente neste trabalho (52).

Quando comparados com os materiais de referência, as amostras APA4 e APA5 não se mostraram distantes dos valores de referência de ABS e PP, tendo um desempenho cerca de 20% inferior aos materiais de referência. Contudo, novamente o resultado de resistência à tração para as amostras APA4 e APA 5 se apresentou bem distante dos resultados apresentados para compósito de poliéster, ocasionados pela compactação de sua matriz polimérica e o elevado teor de fibra de vidro presente no compósito de matriz poliéster.

Figura 18 – Comparativo da resistência a tração dos processos APA, BPM e de materiais de referência utilizado em aplicações similares.



4.5 Ensaio de densidade aparente

Os ensaios de densidade foram conduzidos visando encontrar a melhor formulação referente ao consumo de material, peso de peça e desempenho verificado nos ensaios mecânicos. Os resultados dos ensaios de densidade são apresentados no Quadro 7, onde se observou uma variação significativa na densidade entre os corpos de prova da mesma formulação, provavelmente causada pela variação pontual na quantidade de fibra. Porém, quando comparado somente as médias das densidades, não se observa uma variação significativa entre as diferentes composições para o processo APA.

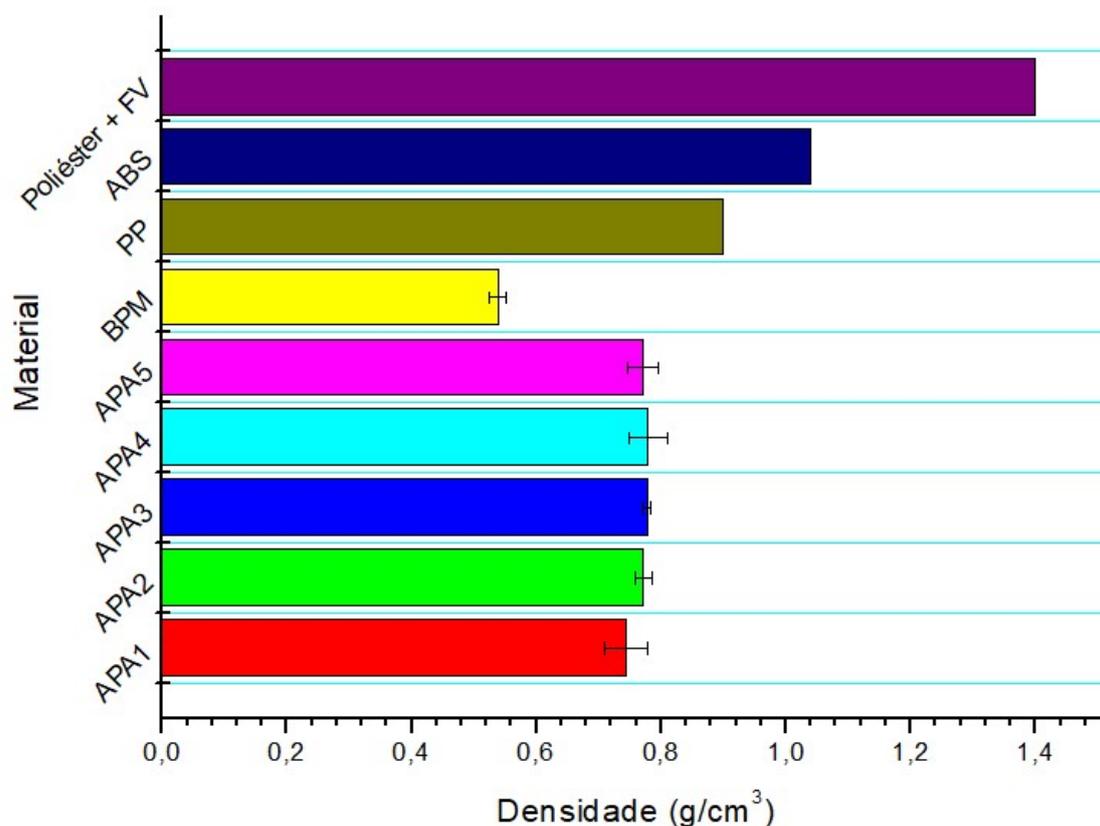
Quadro 7 - Densidade versus corpo de prova

Formulação	A1 (g/cm ³)	A2 (g/cm ³)	A3 (g/cm ³)	A4 (g/cm ³)	A5 (g/cm ³)	Média (g/cm ³)	Desvio Padrão (g/cm ³)
APA1	0,792	0,720	0,768	0,714	0,726	0,744	0,034
APA2	0,779	0,748	0,781	0,771	0,780	0,772	0,014
APA3	0,781	0,784	0,780	0,770	0,772	0,777	0,006
APA4	0,746	0,774	0,789	0,760	0,825	0,779	0,030
APA5	0,778	0,739	0,802	0,777	0,753	0,770	0,025
BPM	0,542	0,551	0,548	0,539	0,511	0,538	0,014

Nos resultados de ensaios de densidade (Quadro 7), observou-se um aumento da densidade média nas amostras APA2, APA3 e APA4. A amostra com formulação APA5 apresentou uma redução da densidade média, comparada à densidade média da amostra com APA4, quando comparado apenas as médias. Se comparado os desvios padrão, não se observa diferença entre as amostras. Isto pode ocorrer devido à menor compactação do material causado pela maior quantidade de fibra, diferentemente do processo de *spray-up*, não há etapas de roleteamento para a compactação do material.

Na Figura 19 também são colocados como referência os dados de materiais utilizados em aplicações análogas, e observou-se a redução de densidade significativa com o uso de compósitos de PUR, comparando-se às densidades de referência do PP, ABS e compósito de poliéster, podendo propiciar um ganho de peso significativo do componente fabricado e, por consequência, redução do peso do veículo onde o componente será utilizado.

Figura 19 – Comparativo da densidade de amostras feitas pelos processos APA, BPM e de materiais de referência utilizado em aplicações similares.



Observa-se uma diferença na densidade entre BPM e APA. Foi possível verificar na revisão da literatura, estudos de simulação computacional onde se correlaciona distancia e velocidade do cone de aplicação (distancia entre pistola e superfície do molde) com a densidade dos materiais aplicados (21). Isto possivelmente pode ter causado a diferença de densidade entre APA e BPM e consequente diferença de desempenho mecânico visto nos ensaios anteriores.

A densidade encontrada para o sistema de PUA em ambos os processos foi de 1,02 g/cm³, com desvio padrão de 0,00167 g/cm³.

4.6 Espessura da Camada de PUA

A camada de PUA, que tem como função prover o acabamento adequado a peça, copiando detalhes e texturas do molde, representa o componente de maior custo agregado ao componente, e como sua função é puramente estética, é

importante que ela seja utilizada na menor quantidade possível, desta forma reduzindo o custo de produção da peça e tornando o investimento mais atrativo.

Como mostrado no Quadro 8, que apresenta a espessura das camadas de PUA, o processo APA, além de promover uma menor espessura de camada da peça em comparação ao processo BPM, também permitiu uma aplicação mais controlada (com menor variação) para a camada de PUA.

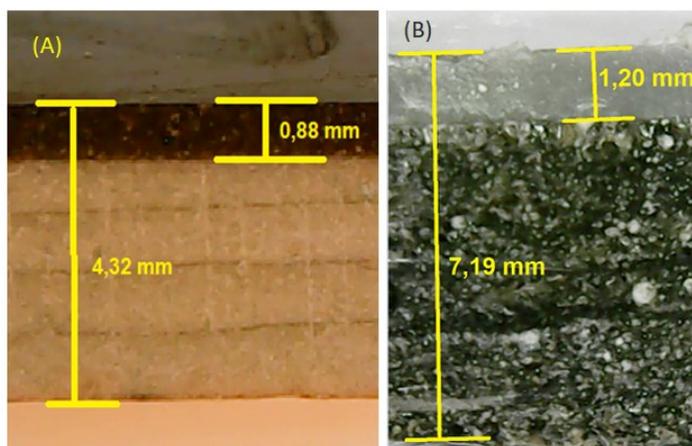
Quadro 8 – Espessuras das camadas de PUA

Amostra	Formulação					
	APA1	APA2	APA3	APA4	APA5	BPM
A1 (mm)	0,78	0,88	0,80	0,75	0,76	1,2
A2 (mm)	0,77	0,86	0,77	0,76	0,77	1,27
Média (mm)	0,78	0,87	0,79	0,76	0,77	1,24
Desv. Padrão (mm)	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,05

O fato de no processo APA, o deslocamento do cabeçote aplicador do material ser movimentado por um robô, permitiu a este ter uma estabilidade de processo muito maior na aplicação dos materiais PUA e também PUR. Contudo, a programação do robô é fundamental para o controle da espessura. Sobreposições de aplicações, mudanças de velocidade de deslocamento sem alteração de vazão podem causar variações de espessura de material, como pode ser verificado para a formulação APA2.

Já no processo BPM, as aplicações de material foram feitas manualmente, ficando a cargo do operador manter a cadência de aplicação, o que inevitavelmente causa uma variação de processo maior, como denota a Figura 20 , comparando os dois processos.

Figura 20 – Espessura da camada de PUA aplicada pelo processo (A) APA e pelo processo (B) BPM.



4.7 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura

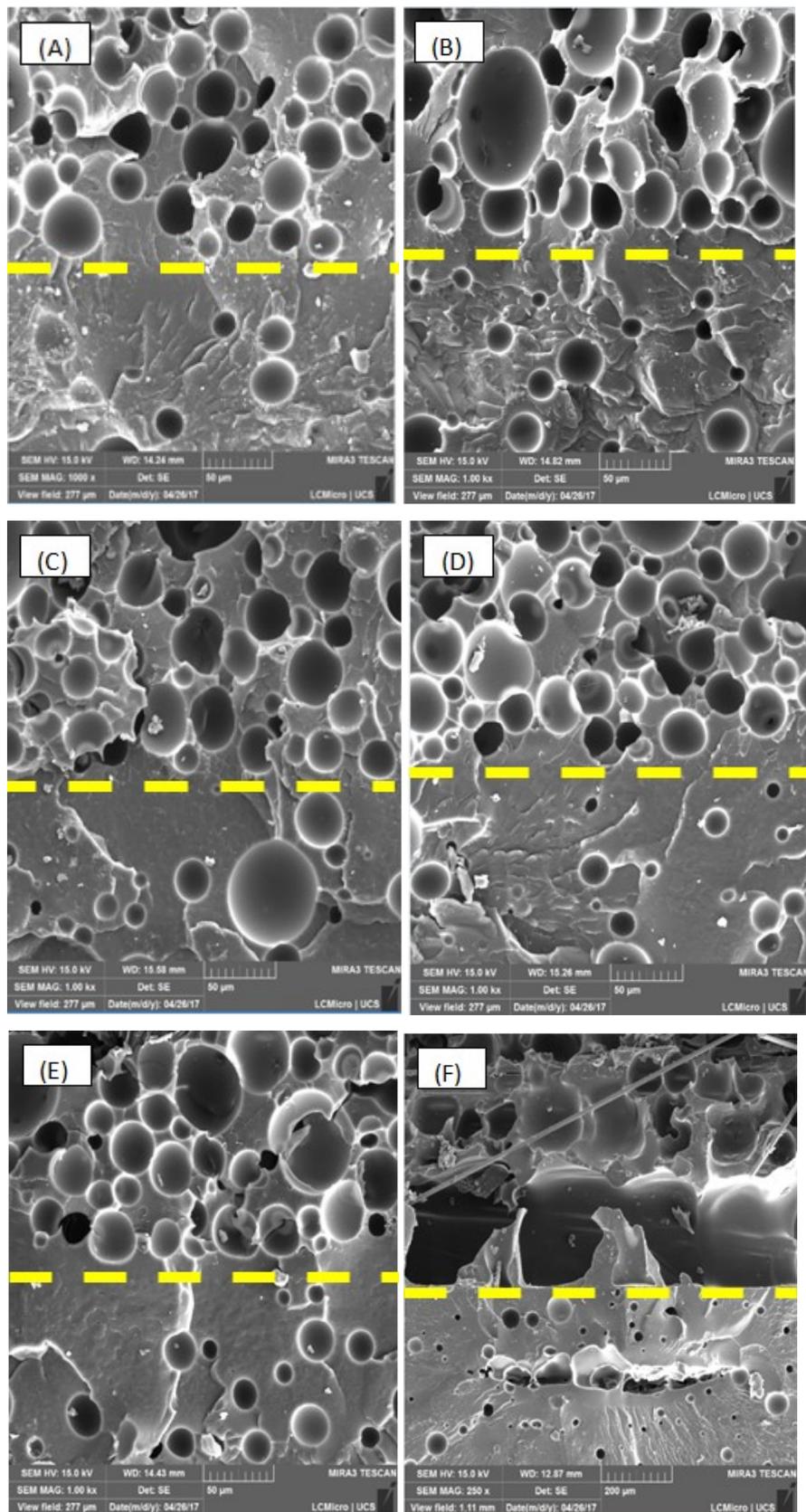
As análises de MEV foram realizadas com o intuito de verificar as diferenças morfológicas entre os processos APA e BPM.

A partir das micrografias mostradas Figura 21, é possível observar a interface entre as camadas de PUR e PUA (delimitadas pela linha amarela, tendo PUA na parte inferior e PUR na parte superior) de todas as amostras dos diferentes teores de fibra do processo APA e da amostra do processo BPM. Nas micrografias do processo APA com diferentes percentuais de fibra, não se observa diferença significativa entre elas; em todas as micrografias é possível verificar uma adesão adequada entre os dois polímeros exibidos na Figura 21 (PUA – camada inferior a linha amarela; e PUR – camada superior a linha amarela).

Na Figura 21F, onde é apresentada a micrografia da interface entre PUA e PUR do processo BPM, é possível se observar uma menor área de contato entre as camadas que aquela verificada no processo APA. Esta redução na interface entre as camadas no processo BPM é função da expansão da camada de PUR. Nos pontos onde há contato entre as camadas, não se observa problemas de adesão. Durante o processo de fratura criogênica para preparação da amostra, foi possível observar o deslocamento da camada de PUA de uma das partes, causada justamente pela redução na área de contato entre PUA e PUR.

As micrografias da Figura 21 foram obtidas utilizando o detector de elétrons secundários (SE), com tensão de 15 kV e magnificação de 1000x para as Figuras 21A a 21E e magnificação de 250x para Figura 21F.

Figura 21 – Morfologia da interface entre PUR e PUA das amostras do processo APA com as formulações (A) APA1, (B) APA2, (C) APA3, (D) APA4, (E) APA5 e amostra (F) do processo BPM.



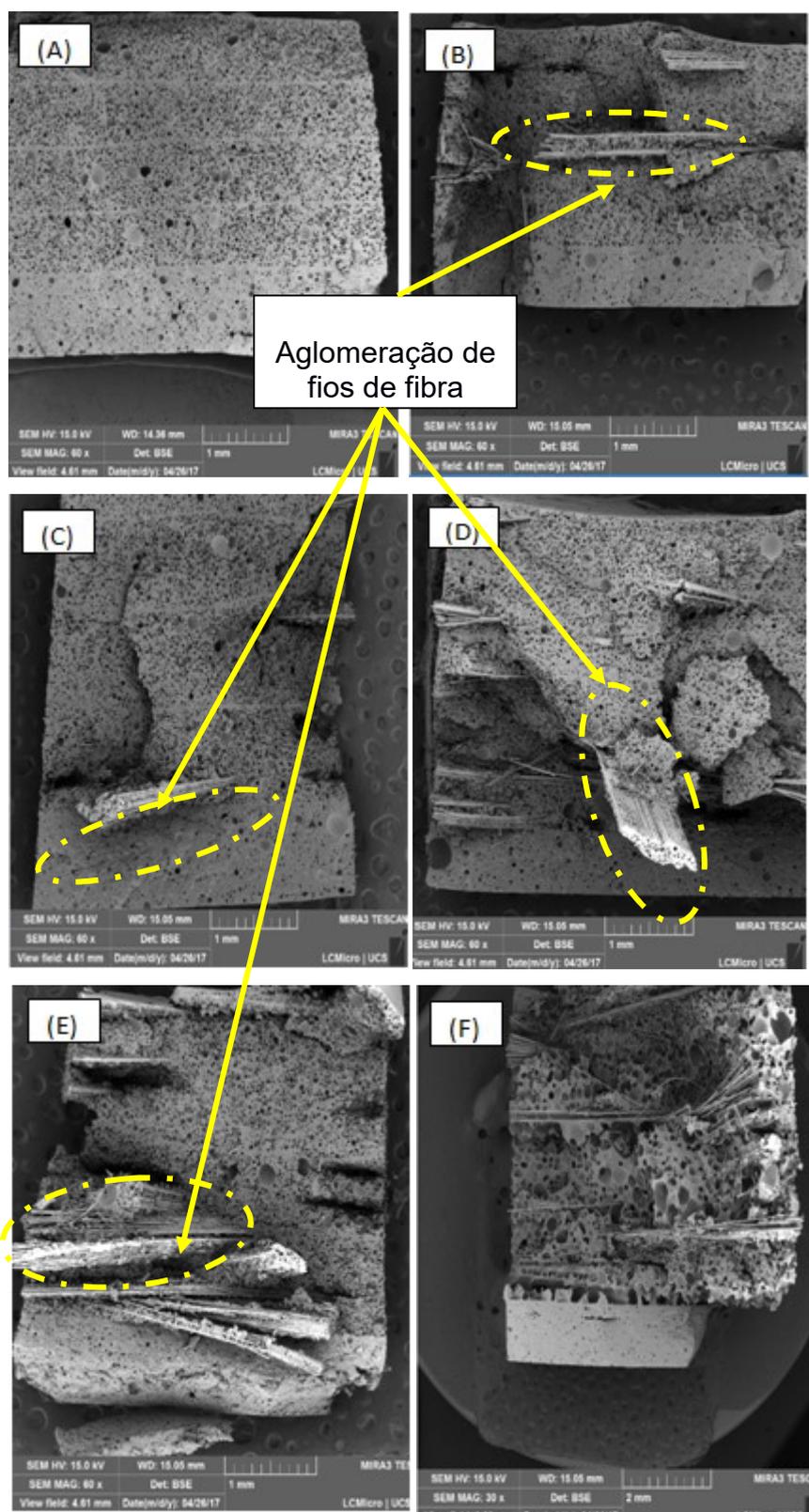
Com relação às diferenças morfológicas de cada composição e processo, é possível verificar na Figura 22, que a adição de fibra nas diferentes composições do processo APA ocorreu de forma heterogênea, principalmente nas amostras com menor quantidade de fibras (APA1 e APA2, Figuras 22A e 22B, respectivamente). Nas micrografias seguintes (APA3 e APA4, 22C e 22D, respectivamente), fica claro que os fios de *roving* não se dispersaram, possivelmente por uma distância reduzida entre o picotador e a área de deposição do material no molde. Essa dispersão heterogênea causa também um desvio padrão maior quanto às propriedades mecânicas, criando pontos onde o reforço da fibra é mais efetivo por possuir uma maior interface entre fibra/matriz maior. Assim como pontos onde ha aglomeração dos fios de fibra e por consequência aumenta da interação fibra/fibra. O mesmo fenômeno de não dispersão da fibra de vidro também aconteceu na amostra do processo BPM, porém de forma menos pronunciada (Figura 22F).

Foi possível observar também na Figura 22, referente às amostras do processo APA, que houve uma clara formação de pele entre as camadas de PUR aplicadas, fato mais evidente na amostra sem adição de fibra (APA1), observado na Figura 22A. Este evento não ocorre na amostra do processo BPM, já que nesta amostra a camada de PUR foi adicionada em uma única etapa.

Outro aspecto fundamental visto na Figura 22 foi a diferença pronunciada na porosidade das amostras. Não se observou diferença significativa entre as amostras do processo APA; contudo, a diferença entre as amostras do processo APA e processo BPM é pronunciada, indicando principalmente um tamanho de poro significativamente maior no processo BPM, resultado do tipo de equipamento de baixa pressão utilizado para aplicação contra uma aplicação por alta pressão no processo APA. Esta morfologia da amostra BPM impacta de forma significativa no comportamento mecânico do material, evidente nos resultados anteriormente apresentados. No entanto, em ambos os casos (APA e BPM) se observou uma distribuição uniforme das células. A estrutura celular também se mostra fechada, conferindo propriedades de isolamento térmico ao material (8, 43).

As micrografias da Figura 22 foram obtidas utilizando o detector de elétrons retroespalhados (BSE), com tensão de 15 kV e magnificação de 60x para as Figuras 22A a 22E e magnificação de 30x para Figura 22F.

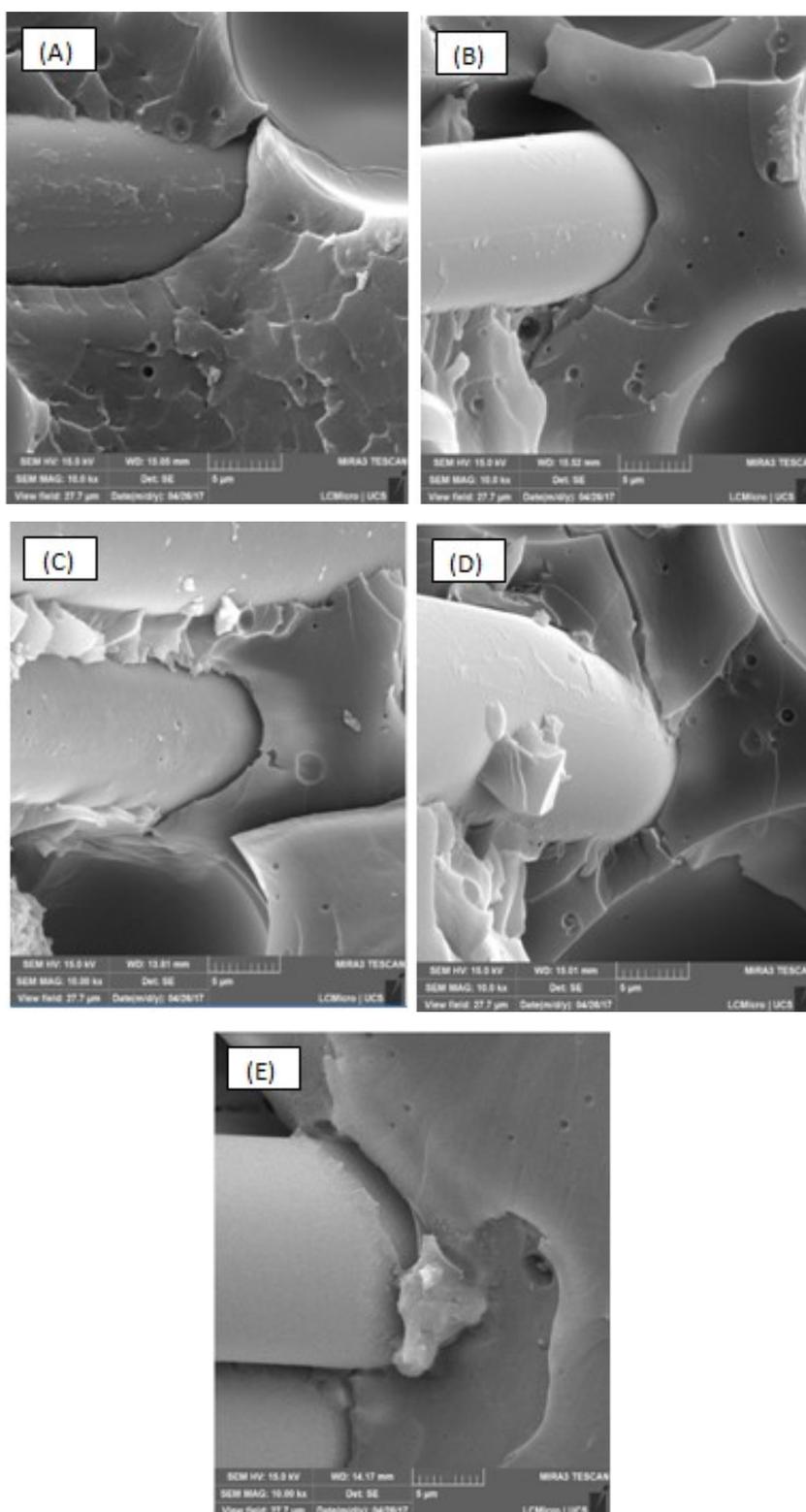
Figura 22 - Morfologia das amostras de APA (A) APA1, (B) APA2, (C) APA3, (D) APA4, (E) APA5 e amostra (F) do processo BPM.



As micrografias apresentadas na Figura 23 foram obtidas com o intuito de verificar a interação entre a fibra e a matriz. Foi possível verificar principalmente nas micrografias das amostras APA2 e APA3 (Figuras 23A e 23B, respectivamente), que existem vazios em muitas regiões de interface entre a fibra e a matriz; contudo, também é possível verificar na amostra APA5 (Figura 23D) a ausência de grandes vazios na interface entre fibra e matriz, indicando que houve a interação entre fibra e matriz. Essa interação também foi evidenciada com os resultados dos ensaios mecânicos, onde foi possível observar um acréscimo significativo em praticamente todos os resultados de ensaios mecânicos com o aumento da concentração de fibras de vidro.

As micrografias da Figura 23 foram obtidas utilizando o detector de elétrons secundários (SE), com tensão de 15 kV e magnificação de 10000x .

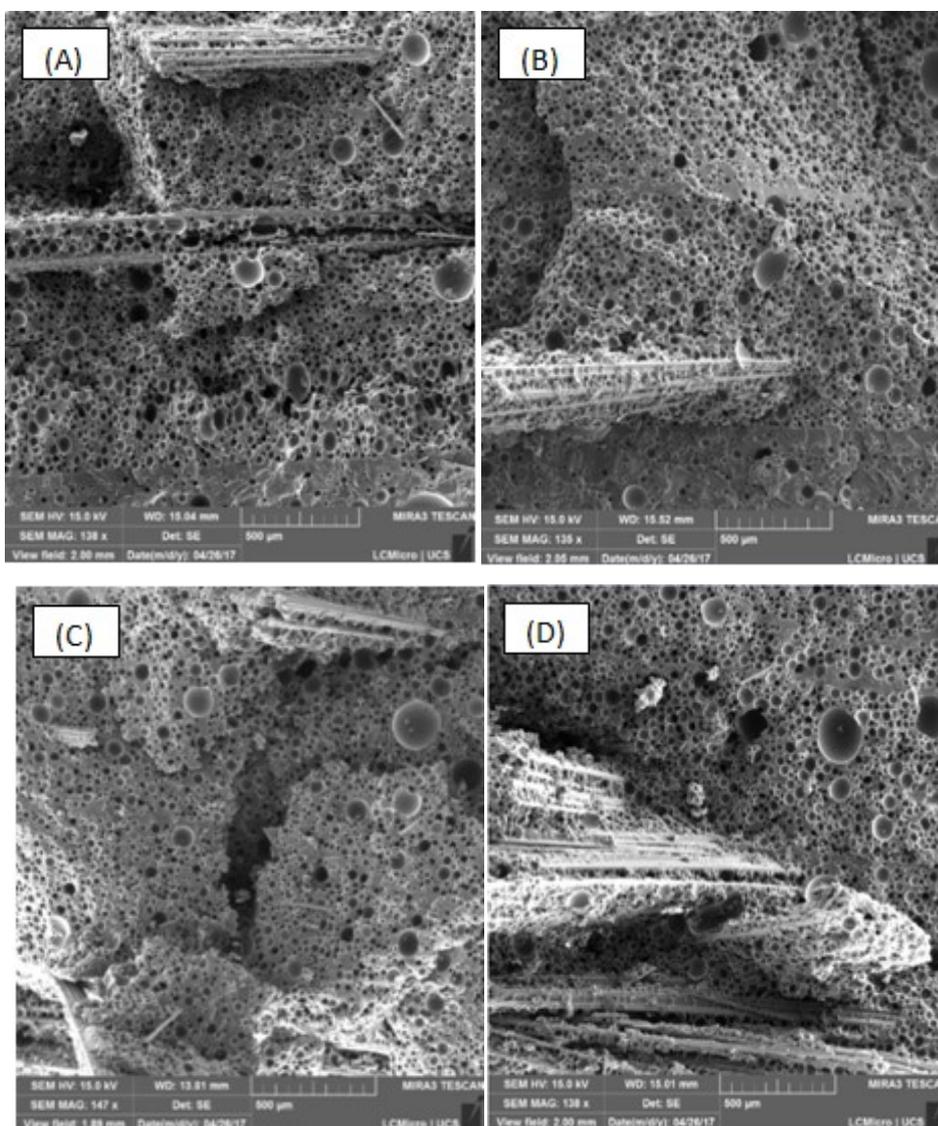
Figura 23 – Interface entre fibra e matriz das formulações (A) APA2, (B) APA3, (C) APA4, (D) APA5 e (E) BPM.



Nas micrografias da Figura 24 foi possível verificar que, após a fratura da amostra, houve material da matriz aderido diretamente sobre as fibras, indicando novamente a adesão entre ambos. Este resultado é muito semelhante ao apresentado na literatura (19), onde também são observados regiões de vazios e regiões de adesão.

As micrografias da Figura 24 foram obtidas utilizando o detector de elétrons secundários (SE), com tensão de 15 kV e magnificação de aproximadamente 140x.

Figura 24 – Morfologia das amostras das formulações (A) APA2, (B) APA3, (C) APA4 e (D) APA5.

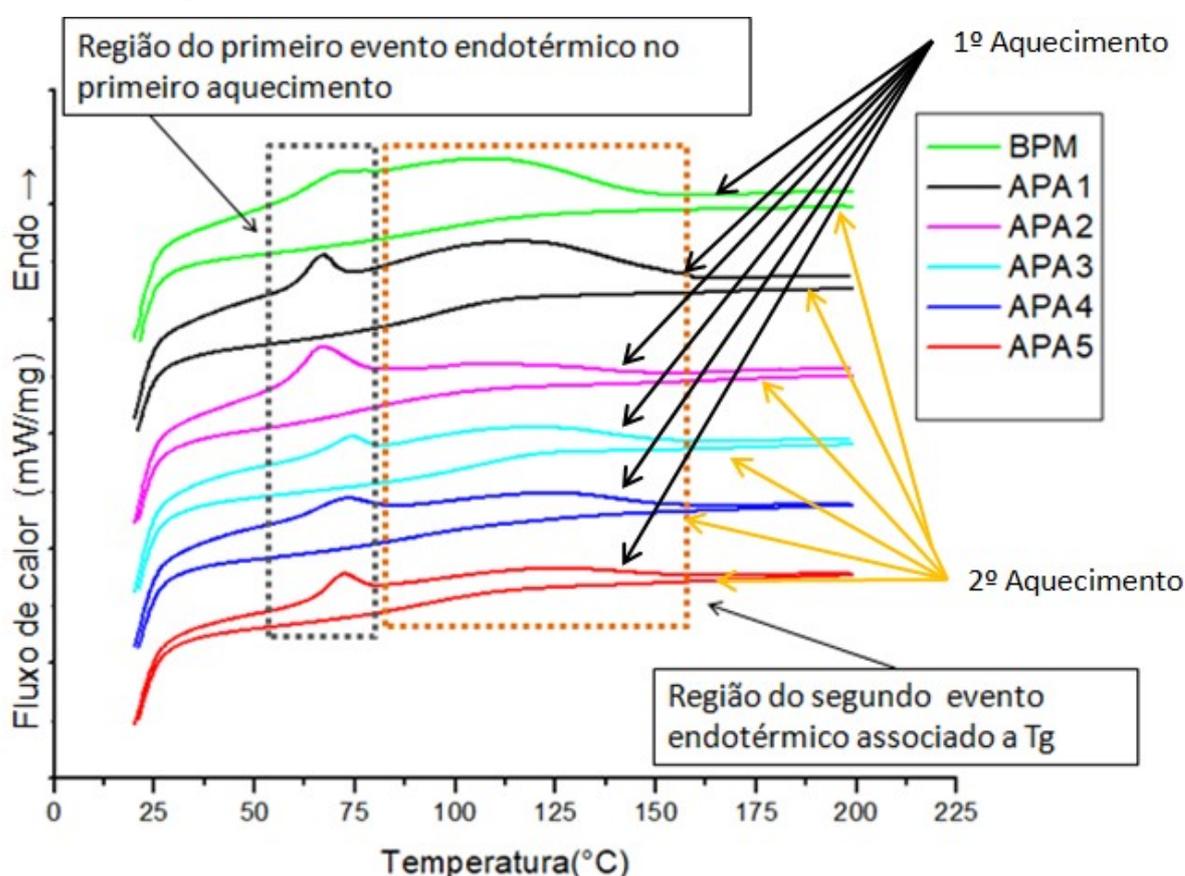


4.8 Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foram realizados ensaios calorimetria exploratória diferencial (DSC) com o objetivo de avaliar as propriedades térmicas das amostras e suas possíveis implicações para a aplicação do produto.

Na Figura 25, que apresenta o comportamento térmico das amostras durante os dois ciclos de aquecimento a qual foram submetidas, foi possível verificar dois eventos distintos durante o primeiro aquecimento e um evento durante o segundo aquecimento.

Figura 25 – Análise de DSC com dois ciclos de aquecimento.



Foi verificado que o primeiro evento observado durante o primeiro ciclo de aquecimento iniciou-se por volta de 60 °C. Este evento apresenta um pico endotérmico no primeiro aquecimento, o que não ocorre no segundo aquecimento. Este comportamento foi verificado em todas as amostras avaliadas.

No Quadro 9 são colocados os valores de temperatura T_{onset} e temperatura T_{endset} dos picos endotérmicos (primeiro evento) observados no primeiro ciclo de

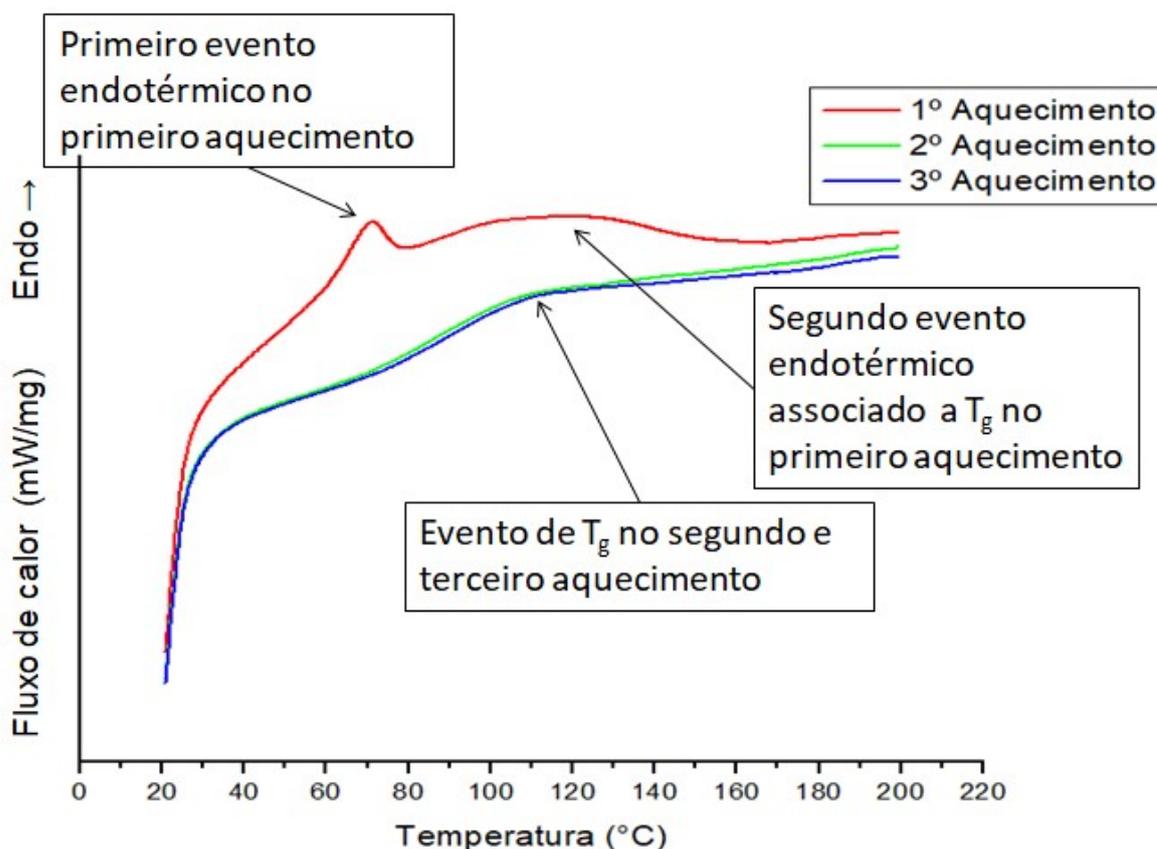
aquecimento para cada amostra. Não foi possível fazer uma correlação dos valores de entalpia (valores de entalpia não apresentados), visto que não foi possível determinar a quantidade de fibra contida em cada amostra analisada no DSC, podendo este teor de fibra ser completamente diferente do teor de fibra encontrado nas amostras analisadas para definição do teor de carga. Foi observado que a temperatura T_{onset} para a amostra APA1 (sem fibra) foi a mais baixa entre todas as amostras, podendo indicar alguma influência da adição de fibra sobre as tensões geradas na amostra.

Quadro 9 – Dados do primeiro pico endotérmico observados no primeiro ciclo de aquecimento.

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)
APA1	52,57	77,06
APA2	57,96	78,34
APA3	63,93	80,12
APA4	59,99	82,86
APA5	64,41	79,07
BPM	62,40	80,92

Também foi observado, no primeiro ciclo de aquecimento das amostras, um segundo pico endotérmico, em faixas de temperaturas maiores do que aquelas normalmente associadas à transição vítrea das amostras, iniciando por volta dos 85 °C e se estendendo até por volta dos 148 °C. Durante o segundo aquecimento foi verificado que a faixa de temperatura deste evento reduziu significativamente, iniciando por volta dos 80 °C e finalizando por volta de 110 °C, podendo desta forma associar a uma transição vítrea em toda a sua extensão. Para confirmar que não existe outro fenômeno distinto mesmo após o segundo aquecimento, foi realizado um estudo conduzido com três etapas de aquecimento (Figura 26), onde não se observou diferença significativa entre o segundo e terceiro ciclo de aquecimento, confirmando desta forma que todo o evento endotérmico observado na faixa de temperatura de 85 °C a 148 °C foi observado somente durante o primeiro aquecimento.

Figura 26 – Curvas de DSC em três ciclos de aquecimento.



A literatura mostra que a morfologia dos poliuretanos possui elevada sensibilidade à história térmica da amostra causando mudanças dos microdomínios rígidos e flexíveis e vem sendo objeto de estudo por meio de DSC desde a década de 70 (44, 45, 47, 48, 56, 57, 58).

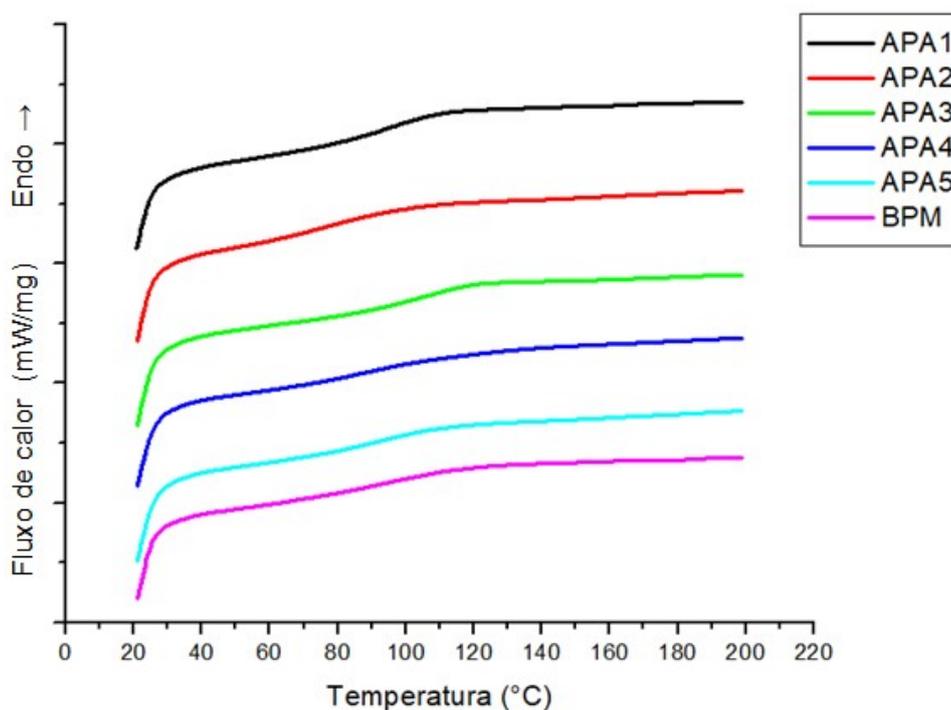
Dentre os principais pontos estudados estão transições endotérmicas localizadas em 50-80 °C e 120-190 °C. Segundo os trabalhos de *Seymour e Cooper* (56, 57) as duas transições endotérmicas correspondem à desordem de segmentos rígidos. Sendo atribuídas a interrupções na ordem de curto alcance e longo alcance, respectivamente. O formato dos picos é relacionado a distribuição de comprimentos de segmento rígido. Já *Finnigan et al.* (45), sugeriu que o evento endotérmico entre 50 e 80 °C é atribuído a uma mudança de ordenação de curto alcance dos segmentos rígidos do PUR.

Logo, como visto no estudo de *Jin et al.* (58) mais alinhado aos eventos vistos neste trabalho, e que contempla muitos aspectos trazidos pelos autores citados acima. Pode se propor que a transição entre 50 e 80 °C é causada pela relaxação

dos segmentos da cadeia PUR. A transição subsequente a transição vítrea por volta 140 °C corresponde a uma mudança de ordenação nos microdomínios de segmento rígido.

As curvas do segundo aquecimento de todas as amostras são colocadas na Figura 27. Como evento de segunda ordem, a T_g se apresenta como uma mudança da linha de base e para definição do pico da T_g foi feita pelo pico da derivada da curva original, onde o evento é mais evidente. Os dados de cada amostra são mostrados no Quadro 10 abaixo, a média da T_g entre todas as curvas é de 97,4 °C e o desvio padrão é de 4,4 °C.

Figura 27 – Análise de DSC da segunda curva de aquecimento



Quadro 10 – Temperatura de pico de T_g

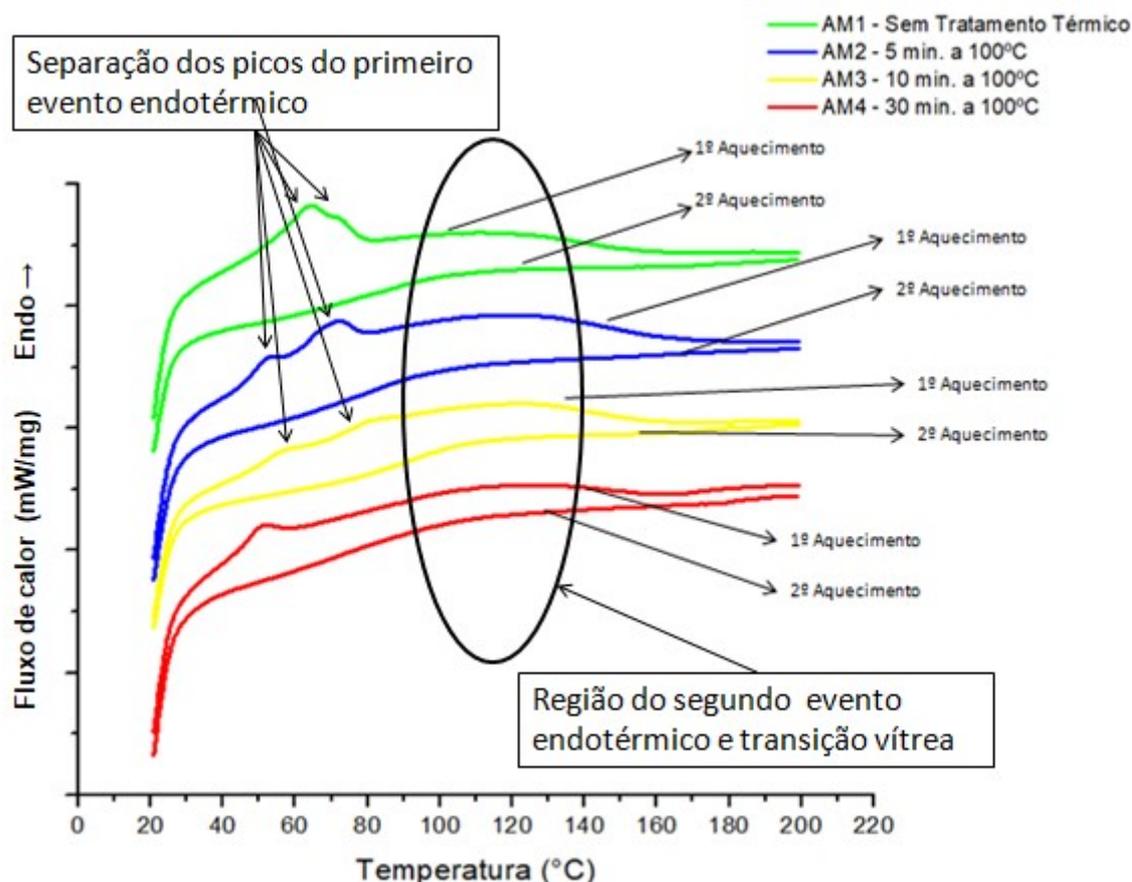
Formulação	Temperatura (°C)
APA1	95,2
APA2	95,9
APA3	103,8
APA4	92,5
APA5	95,0
BPM	102,0

Um estudo adicional foi realizado se fazendo um tratamento térmico na amostra APA2, selecionada por apresentar uma maior extensão do evento endotérmico durante o primeiro aquecimento. Este tratamento foi realizado a 100 °C durante 5, 10 e 30 minutos, com amostras retiradas da mesma porção de material. Os dados da Figura 28 mostram o primeiro e segundo aquecimento destas amostras.

Foi possível verificar que nas amostras sem tratamento térmico e com 5 e 10 minutos de tratamento térmico, apresentaram dois picos distintos de relaxação. A literatura relaciona estes picos a uma segregação dos segmentos rígido e flexível do PUR (46,47,48). A intensidade destes picos foi reduzida nas amostras com 5 e 10 minutos de tratamento térmico, como esperado. A curva com 30 minutos de tratamento térmico apresentou um comportamento diferente, onde não houve uma separação dos picos de relaxação, porém apresentou uma redução do pico se comparada com a amostra sem tratamento.

Na região onde ocorrem os eventos endotérmicos e transição vítrea, não é possível relacionar uma eliminação ou redução do evento endotérmico visto no primeiro aquecimento, indicando que o segundo evento endotérmico realmente acontece à temperatura superior a 100 °C.

Figura 28 – Análise de DSC da amostra APA2 com diferentes tratamentos térmicos.



Não foram verificados outros eventos além destes até a temperatura estudada de 200 °C, não apresentando indícios de degradação da amostra dentro da temperatura de estudo. Para atendimento aos requisitos para aplicações atualmente pretendida são necessários materiais que mantenham seu comportamento estável até a temperatura de 80 °C, sendo esta a temperatura de pintura da carroceria, podendo está etapa de pintura da carroceria já acontecer com componentes já montados.

A PUA se mostrou estável, sem nenhum evento térmico em toda a faixa de temperatura estudada.

4.9 Testes de avaliação do processo BPM e produção das amostras (Fase 4)

Os dados dos testes realizados no equipamento manual de baixa pressão foram avaliados com o objetivo de verificar viabilidade técnica e econômica. Os dados (Quadro 13) são comparados com a mesma peça que atualmente é produzida

pelo processo de *spray-up* com resina poliéster insaturada, bem como com o processo BPM discutido na secção 4.10.

Para comparação entre *Spray-up* e BPM, a formulação de poliuretano *spray* foi aplicada com a vazão máxima de fibra possível no equipamento, a qual foi, em média, equivalente a 10,09% em massa, conforme foi mostrado nos resultados de teor de carga, sendo que para este comparativo foram produzidas cinco peças. É importante considerar que o processo foi conduzido de forma manual, estando o operador no local de aplicação, exposto aos gases da aplicação e reação dos materiais, além de agregar a variabilidade na aplicação das camadas de material.

Quadro 13 – Comparativo de desempenho comparativo dos processos

Comparativo de Variáveis Quantitativas									
Descrição	Processo APA	Processo BPM	Processo <i>Spray-up</i>	Diferença APA x BPM		Diferença APA x <i>Spray-up</i>		Diferença BPM x <i>Spray-up</i>	
				Diferença Absoluta	Diferença %	Diferença Absoluta	Diferença %	Diferença Absoluta	Diferença %
Peso final da peça(kg)	7,6	10,55	14,13	-2,95	-28%	-6,53	-46%	-3,58	-25%
Custo por peça	R\$ 899,79	R\$ 1.001,70	R\$ 1.090,98	-R\$ 101,91	-10%	-R\$ 191,19	-18%	-R\$ 89,28	-8%
Espessura Média da peça (mm)	4,2	7,9	5	-3,7	-47%	-0,8	-16%	2,9	58%
Custo de matéria prima por peça	R\$ 692,85	R\$ 720,37	R\$ 574,69	-R\$ 27,52	-4%	R\$ 118,16	21%	R\$ 145,68	25%
Custo de mão de obra por peça	R\$ 206,91	R\$ 281,33	R\$ 516,29	-R\$ 74,42	-26%	-R\$ 309,38	-60%	-R\$ 234,96	-46%
Quant. de aparas por peça (kg)	0,4	1,8	2,8	-1,4	-78%	-2,4	-86%	-1	-36%
Tempo de ciclo por peça (min)	12	18	210	-6	-33%	-198	-94%	-192	-91%
Pessoas Envolvidas	5	8	17	-3	-38%	-12	-71%	-9	-53%
Eficiência produtiva do processo	80%	65%	53%	15%	23%	27%	51%	12%	23%

*Dados referentes a custo foram alterados para preservar informações da empresa

Os dados de desempenho evidenciam os ganhos do processo proposto, principalmente referente a custo, peso e tempos de processo que acabam sendo os mais sensíveis para viabilização do processo proposto. Contudo, a utilização de um processo manual acaba por não resolver instabilidades na aplicação, já existentes na aplicação de poliéster por *spray-up* e fato responsável por perdas referentes à qualidade do produto. No mais, características referentes a propriedades mecânicas e físicas serão apresentadas nos tópicos seguintes. Todavia, é relevante o ganho referente ao tempo de ciclo do processo, resultado da reação rápida do material, impactando no custo final da peça, observando o aumento do custo de matéria-prima, visto que o custo do poliuretano é superior ao da resina poliéster. A espessura da peça foi significativamente aumentada devido à aplicação ser manual e o controle preciso da camada ser difícil, também há o efeito da expansão do material e o fato de haver a necessidade de uma espessura adequada buscando atingir uma resistência mecânica mínima para aplicação.

4.10 Estudos do processo APA e produção das amostras (Fase 5)

Os dados dos testes realizados no equipamento de alta pressão foram avaliados com o objetivo de avaliar viabilidade técnica e econômica. Os dados são comparados com a mesma peça que atualmente é produzida pelo processo de *spray-up* com resina poliéster insaturada. Os dados comparativos entre os dois processos estão compilados no Quadro 13 apresentado na seção anterior para uma formulação de poliuretano *spray* APA4, visto que apresentou uma boa relação entre custo e propriedades. Para retirar os dados para o comparativo foram fabricadas cinco peças.

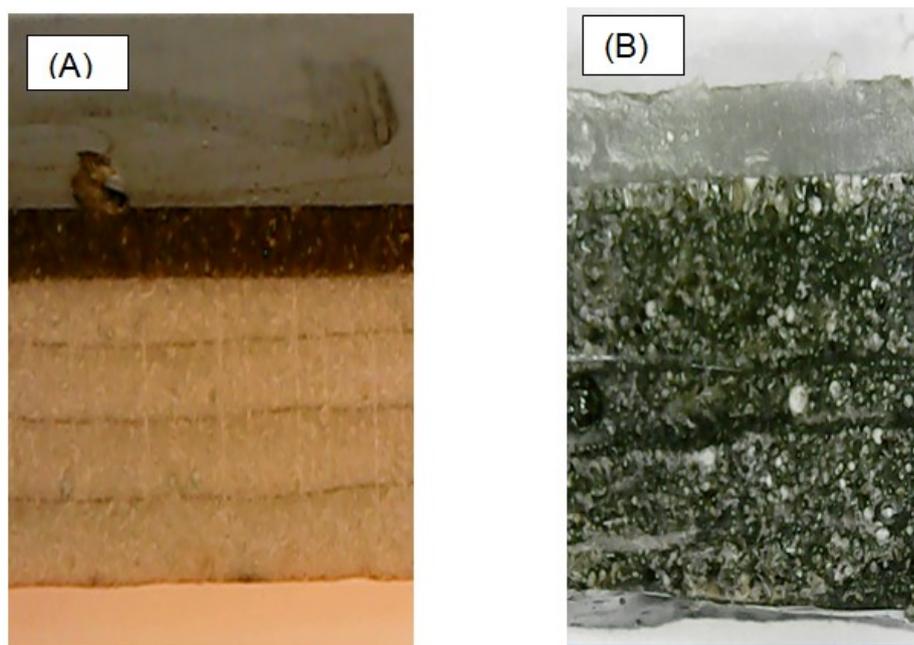
Os dados de desempenho evidenciam os ganhos do processo proposto, principalmente referente a custo, peso e tempos de processo que acabam sendo os mais sensíveis para viabilização do processo proposto. Os ganhos de densidade, função da expansão do material e a cura acelerada do mesmo são os aspectos que mais contribuem para os ganhos verificados.

No Quadro 13 também são apresentados os dados comparativos entre as duas propostas de processo, processo a alta pressão automatizado (APA) e processo a baixa pressão manual (BPM). Também observou-se que o processo APA apresentou desempenho superior em todos os aspectos estudados, além de aspectos qualitativos como estabilidade do processo, robustez do equipamento e

segurança de operação. Dados de tempo de aplicação, custos, pessoas envolvidas são muito influenciados pela automação do processo APA.

A Figura 29 apresenta o aspecto das amostras de ambos os processos. A amostra do processo APA foi feita aplicando-se diferentes camadas com espessura mínima que chega a 0,7 mm, o que possibilitou um controle maior das camadas aplicadas, frente ao processo BPM, onde a menor camada aplicada foi de 1,5 mm de PUA, e foi possível aplicar o PUR em somente uma camada; esta camada chega a 7 mm de espessura em certo ponto causado pela própria expansão do material, a qual foi mais pronunciada neste método em função do método de aplicação manual e da vazão do equipamento. Uma redução significativa da camada de PUR no processo BPM também poderia causar problemas nas propriedades mecânicas do produto final.

Figura 29 – Aspectos das amostras (A) APA e (B) BPM.



5. CONCLUSÕES

O presente trabalho identificou, desenvolveu e avaliou os processos APA e BPM como possibilidades viáveis para a substituição de processos atuais na produção de componentes de acabamento interno em carrocerias de ônibus

Foi possível verificar com os dados apresentados que a utilização de poliuretano e os processos propostos apresentaram ganho significativo quanto a tempos de processo, utilização de mão de obra, produtividade e o custo de produção frente aos tradicionais processos utilizados para a moldagem de peças em resina poliéster reforçada com fibra de vidro.

Entre as propostas de processo apresentadas, notadamente a proposta utilizando a máquina de alta pressão (APA) apresentou desempenho superior, tanto nos resultados de ensaio mecânico, quanto nos quesitos tocantes ao tempo de processo, utilização de material e utilização de mão de obra.

Estudos relacionados a densidade dos materiais indicam que os processos propostos proporcionam uma redução significativa na densidade dos materiais frente a materiais e processos tradicionais. Mesmo quando comparado com materiais de referência como PP e ABS, observa-se um valor menor de densidade. Quando comparados entre si, as duas propostas de processo (APA e BPM), as amostras fabricadas pelo processo APA apresentarem densidades superiores ao processo BPM.

Os dados de resistência ao impacto indicaram que a formulação APA 4 e APA5 (11,7 e 13,9% de fibra de vidro em massa, respectivamente) apresentaram desempenho superior as demais amostras. Da mesma forma, dados de resistência a tração também indicam um desempenho superior das amostras APA4 e APA5. Quando comparado com materiais de referência PP e ABS, apresentaram desempenho superior com relação a impacto e cerca de 20% inferior com relação a resistência à tração.

As análises de DSC demonstrando ser um material estável dentro da faixa de utilização das peças definida em até 80 °C, sendo esta a temperatura de exposição no processo de pintura da carroceria.

5.1 Contribuição do trabalho

De forma mais específica, a partir do presente trabalho, obteve-se uma tecnologia de processo que apresenta ganhos significativos quanto a qualidade do produto, maior eficiência no processo produtivo e um ambiente menos agressivo ao trabalhador, assim como uma possibilidade de redução significativa de peso na carroceria refletindo desta forma em um veículo mais eficiente no consumo de combustível.

5.2 Possibilidades para trabalhos futuros

Pontos relevantes devem ser considerados quando da continuidade deste trabalho, sendo que a utilização de maior número de amostras (replicações do processo de produção) para ensaios mecânicos, permitindo o tratamento estatístico dos resultados.

Convém para um estudo mais aprofundado em questões futuras, a calibração entre velocidade de rotação do picotador e sua respectiva vazão de fibra, permitindo desta forma um estudo mais adequado da quantidade de fibra a ser incorporada na matriz.

O estudo da distância adequada entre o cabeçote de *spray* e o molde também deve ser um ponto relevante a ser aprofundado, visto que uma distância otimizada poderia gerar uma menor aeração do material aplicado e um material com densidade superior, refletindo em melhores propriedades mecânicas.

Dentro do aspecto de dispersão de fibra na matriz polimérica, é possível melhorar a dispersão de fibra na matriz, principalmente através da utilização de um *roving* com quantidade menor de fios, podendo assim reduzir a aglomeração da fibra.

Também se apresenta de grande relevância o desenvolvimento de uma PUA alifática de forma a possuir uma maior resistência aos raios ultravioletas.

REFERÊNCIAS

1. **ARTIGO “BC: ALTA SALÁRIOS ACIMA DA PRODUTIVIDADE GERA RISCO INFLACIONÁRIO”** publicado em <http://www.valor.com.br/brasil/3065346/bc-alta-salarios-acima-da-produtividade-gera-risco-inflacionario> acessado em 12 de jun. 2015.
2. **A era das fabricas inteligentes** publicado em <http://exame.abril.com.br/revista-exame/edicoes/1068/noticias/a-fabrica-do-futuro> consultado as 17:28 acessado em 12 de jun. 2015.4
3. ORTH, Cíntia Madureira; BALDIN, Nelma; ZANOTELLI, Cladir Teresinha. Implicações do processo de fabricação do compósito plástico reforçado com fibra de vidro sobre o meio ambiente e a saúde do trabalhador: o caso da indústria automobilística. **Revista Produção Online**, v. 12, n. 2, p. 537-556, 2012.
4. CHERUKURI, Anil Kumar. **Potential Weight Saving in Buses Through Multi Material Approach**. SAE Technical Paper, 2014.
5. FIORENTINI, C.; Volpato, M.; et al. **Developments in Processing Equipment and Techniques**. Milano, Italy: 2012.
6. MANOLIS SHERMAN, Lilli. Polyurethane composites: New alternative to polyester & vinyl ester. **Plastics technology**, v. 52, n. 3, 2006..
7. CANGEMI, José Marcelo; SANTOS, AM dos; CLARO, N. S. Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil. **Química Nova na Escola**, v. 31, n. 3, p. 159-164, 2009.
8. **Química e Tecnologia de Poliuretanos** publicado em <http://www.poliuretanos.com.br/>, acessado em 17 de jun. de 2015.
9. BAYER, O. et al. A process for the production of polyurethanes and polyureas. **German Patent DRP**, v. 728981, 1937.
10. Bain&Company. **Potencial de Diversificação da Indústria Química Brasileira ,Relatorio4 – Poliuretanos e seus Intermediarios**, Disponível em: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/aep_fep/chamada_publica_FEPprospec0311_Quimicos_Relat4_Poliuretanos_e_intermediarios_v51.pdf. Acesso em: 11 jul. 2016.10.
11. SULEMAN, Shoaib et al. A comprehensive short review on polyurethane

- foam. **International Journal of Innovation and Scientific Research**, v. 12, n. 1, p. 165-169, 2014.
12. ASHIDA, Kaneyoshi. **Polyurethane and related foams: chemistry and technology**. CRC press, 2006.
 13. SZYCHER, M. **SZYCHER'S HANDBOOK OF POLYURETHANES**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2013.
 14. SANTANCHE, G. Materiais 2, Reforços. In: ABMACO – Associação Brasileira de Materiais Compósitos. Compósitos I. São Paulo: ABMACO. pp. 381-399, 2009.
 15. MULLER, Karsten; MIES, Detlef; KRAMER, Ulrich. **Processes for producing polyurethane moldings**. U.S. Patent Application n. 12/365,932, 5 fev. 2009.
 16. GARDNER, John A. **Process for making decorative automotive interior trim articles with integral in-mold coated polyurethane aromatic elastomer covering**. U.S. Patent n. 6,544,449, 8 abr. 2003.
 17. RILEY, J.; HEIDRICH, L.; et al. **NEW DEVELOPMENTS IN PUR COMPOSITE SPRAY MOLDING PUR-CSM TECHNOLOGY FOR MULTIPLE PROCESSES Chopped Fiber PUR-CSM Technology**. Leverkusen, DE: 2010.
 18. DIENA,P. BERTUCELLI, L. BOTTAZZI, M.; **Confidential Report; Polyurethane systems for composite structural parts**: Correggio. Dow Chemical, Italy. 2012.
 19. KUPPINGER, J. et al. Influence of fibre length and concentration on the mechanical properties of long glass fibre reinforced polyurethane. **J of Plastics Technology**, v. 5, p. 205-227, 2010.
 20. KUPPINGER, J. et al. Influence of processing conditions, fiber contents and fiber lengths on fiber orientation in the polyurethane fiber spraying process. **J of Plastics Technologies**, v. 6, p. 44-65, 2011.
 21. DIFFO, Patrick; WULF, Peter; BREUER, Michael. Computation of the Coupled Dynamics of Fibers in a Spray. **PAMM**, v. 10, n. 1, p. 725-726, 2010.
 22. ROGERS, William et al. In-mould gel-coating of polymer composites: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 70, p. 282-291, 2014.
 23. TODD GOMEZ, P. C. S.; WINFREY, John; PRIMEAUX II, Dudley J. OLD COAT, NEW THREADS.
 24. TEKALUR, Srinivasan Arjun; SHUKLA, Arun; SHIVAKUMAR, Kunigal. Blast resistance of polyurea based layered composite materials. **Composite Structures**, v. 84, n. 3, p. 271-281, 2008.
 25. SCHLICHTER, Mark E.; BARTON, Mark S. **Polyurea/polyurethane edge**

- coating and process for making.** U.S. Patent n. 5,534,295, 9 jul. 1996.
26. GUPTA, Laxmi C.; DHULDHOYA, Ashish. **Polyurea coating compositions.** U.S. Patent n. 7,001,948, 21 fev. 2006.
27. BROWN, William R.; WIGGINS, Paul L.; LEE, John Y. **Formulations for reaction injection molding and for spray systems.** U.S. Patent n. 8,143,365, 27 mar. 2012.
28. PARDINI, Luiz C.; LEVY NETO, Flaminio. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia.** Edição. Ed. Edgard Blucher. São Paulo, 2006.
29. DELAHAYE, N. et al. Characterization of unsaturated polyester resin cured with styrene. *Journal of applied polymer science*, v. 67, n. 4, p. 695-703, 1998.
30. HARADA, Júlio; WIEBECK, Hélio. **Plásticos de Engenharia-Tecnologia e Aplicações.** Ed. Artliber Ltda. São Paulo, SP, 2005.
31. YUHAZRI, Mohd; SIHOMBING, Haeryip. A comparison process between vacuum infusion and hand lay-up method toward kenaf/polyester composite. In: **International Journal of Basic & Applied Sciences. Vol: 10 Issue.** 2010.
32. STRONG, A. Brent. **Fundamentals of composites manufacturing: materials, methods and applications.** Society of Manufacturing Engineers, 2008.
33. ASTM D4274. *ASTM International: West Conshohocken*, 2016.
34. ASTM D6979. *ASTM International: West Conshohocken*, 2013.
35. ASTM D5155. *ASTM International: West Conshohocken*, 2001.
36. ASTM D445. *ASTM International: West Conshohocken*, 2017.
37. ASTM D792. *ASTM International: West Conshohocken*, 2013.
38. ASTM D5630. *ASTM International: West Conshohocken*, 2013.
39. ASTM D790. *ASTM International: West Conshohocken*, 2015.
40. ASTM D 256. *ASTM International: West Conshohocken*, 2010.
41. ASTM D638. *ASTM International: West Conshohocken*, 2014.
42. TAO, Zhaozeng et al. Fabrication of long glass fiber reinforced polyacetal composites: mechanical performance, microstructures, and isothermal crystallization kinetics. **Polymer Composites**, v. 36, n. 10, p. 1826-1839, 2015.
43. SONNENSCHNEIN, Mark F. **Polyurethanes : Science, Technology, Markets, and Trends** / Mark F. Sonnenschein, PhD, the Dow Chemical Company, Midland, Michigan, USA. Ed. John Wiley & Sons, Inc. pp 255 – 287. 2015.
44. HESKETH, T. R.; VAN BOGART, J. W. C.; COOPER, Stuart L. Differential scanning calorimetry analysis of morphological changes in segmented

- elastomers. **Polymer Engineering & Science**, v. 20, n. 3, p. 190-197, 1980.
45. FINNIGAN, Bradley et al. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates. **Polymer**, v. 45, n. 7, p. 2249-2260, 2004..
46. FIORIO, Rudinei. Síntese e caracterização de poliuretano termoplástico contendo POSS via extrusão reativa. 2011.; Tese de doutorado; Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais; Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. 2011.
47. KOBERSTEIN, J. T.; GALAMBOS, A. F.; LEUNG, L. M. Compression-molded polyurethane block copolymers. 1. Microdomain morphology and thermomechanical properties. **Macromolecules**, v. 25, n. 23, p. 6195-6204, 1992.
48. KOBERSTEIN, Jeffrey T.; GALAMBOS, Adam F. Multiple melting in segmented polyurethane block copolymers. **Macromolecules**, v. 25, n. 21, p. 5618-5624, 1992.
49. CALLISTER, W.D. (2002) *Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução*. 5ª edição, São Paulo: Editora LTC,
50. BLEDZKI, A. K., ZHANG, W. & CHATE, A. (2001) *Composites Science. And Technology*, 61, p.2405.
51. VENTURA, Ana Mafalda F.M.. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **C.Tecn. Mat.**, Lisboa , v. 21, n. 3-4, p. 10-19, jul. 2009 .
52. SAINT-MICHEL, Fabrice et al. Mechanical properties of high density polyurethane foams: I. Effect of the density. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 15, p. 2700-2708, 2006.
53. NIGAM, I.; NIGAM, D.; MATHUR, G. N. Effect of rubber content of ABS on properties of PC/ABS blends. I. Rheological, mechanical, and thermal properties. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 44, n. 5, p. 815-832, 2005.
54. ROCKENBROUGH, J. R.; SURESH, Subra; WIENECKE, H. A. Deformation of metal-matrix composites with continuous fibers: geometrical effects of fiber distribution and shape. **Acta metallurgica et materialia**, v. 39, n. 5, p. 735-752, 1991.
55. FU, Shao-Yun et al. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and

- particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 39, n. 6, p. 933-961, 2008.
56. SEYMOUR, Robert W.; COOPER, Stuart L. DSC studies of polyurethane block polymers. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters**, v. 9, n. 9, p. 689-694, 1971.
57. SEYMOUR, Robert W.; COOPER, Stuart L. Thermal analysis of polyurethane block polymers. **Macromolecules**, v. 6, n. 1, p. 48-53, 1973.
58. JIN, J.; SONG, M.; YAO, K. J. A MTDSC analysis of phase transition in polyurethane–organoclay nanocomposites. **Thermochimica acta**, v. 447, n. 2, p. 202-208, 2006.

APÊNDICE A

1 Etapas de desenvolvimento

Dada a necessidade de busca por alternativa aos processos tradicionais, a proposta inicial foi estudada e dividida em etapas onde foram definidos os seguintes pontos:

1 – Estudos de viabilidade técnica:

Levantamento dos requisitos para o processo proposto, sendo definidos como variáveis quantitativas.

Prospecção de fornecedores de matéria-prima, apresentação da proposta de processo. Estudo de formulações de matéria-prima. Avaliação inicial de viabilidade econômica e assinatura de contrato de desenvolvimento.

2 – Testes iniciais de formulação de matéria-prima:

Estudo inicial de formulações de matéria-prima.

Estudos de reatividades, tixotropia.

Características de acabamento e dureza da poliuréia.

Análise de viabilidade técnica e econômica.

3 – Testes de processamento e produção de compósito.

Teste inicial de produção do compósito em equipamento manual de baixa pressão

Ajuste de comprimento de fibra de vidro.

Ajuste de tixotropia.

Estudos de odor.

4 – Estudos de processamento em equipamento manual de baixa pressão.

Estudo de tempos de processo em equipamento manual.

Estudo de condições de processamento.

Ensaio mecânicos de amostras em processo manual.

Ensaio de densidade e teor de fibra em equipamento manual.

5 – Estudos de processamento equipamento automático de alta pressão.

Estudo de tempos de processo em equipamento de alta pressão.

Estudo de condições de processamento.

Ensaio mecânicos de amostras em processo de alta pressão.

Ensaio de densidade e teor de fibra em equipamento de alta pressão.

O presente trabalho tem como foco as fases quatro e cinco, apresentadas acima, onde se encontram os dados técnicos mais relevantes. Dados de propriedades também são comparados entre a fase quatro (equipamento de baixa pressão) e fase cinco (equipamento de alta pressão), visando orientar a tomada de decisão na futura fase de implantação do projeto.

2 Testes de processamento e produção do compósito (Fase3)

Depois de transcorridas as duas primeiras fases do projeto, onde foram realizados a formulação inicial dos materiais e primeiros testes de reatividade, foi realizado o primeiro estudo em escala industrial, visto que não foram encontradas alternativas para a produção do compósito em escala laboratorial. Esta etapa serviu como avaliação do comportamento dos materiais e possíveis necessidades de ajuste no processo e matéria-prima. Nesta etapa foram utilizados dois equipamentos de *spray* de poliuretano de baixa pressão, ambos da marca Graco, sendo um do modelo HVR com pistola Probler acoplado com picotador de fibra de vidro, utilizado para aplicação de PUR, e outro do modelo EXP2 com pistola Fusion para aplicação de PUA.

As avaliações foram conduzidas com os materiais citados no item 3.1 e conforme definido no Quadro 1 do item 3.3, de maneira a avaliar o comportamento dos mesmos.

Durante a produção das amostras foram observadas situações onde ajustes foram necessários. As observações referentes a estas situações foram:

- Escorrimento do PUR e PUA nas paredes do molde, causando problemas de acabamento e espessura de parede.
- Má compactação entre matriz e fibra de vidro, causando baixa resistência mecânica.
- Excesso de pontas de fibra de vidro na parte interna da peça moldada, dificultando o manuseio e montagem.
- Camada de PUA muito espessa.

Como correções aos itens citados acima, foram ajustados a tixotropia e redução do tempo de reação, buscando eliminar o escorrimento nas paredes do

molde e problemas de acabamento. Também foi definido a redução do tamanho de fibra de 18 mm para 7 mm, com o objetivo de obter uma melhor compactação do material e melhorar o aspecto interno da peça, reduzindo a quantidade de pontas de fibra. A pistola de aplicação de PUA teve sua câmara de mistura alterada com o objetivo de reduzir a vazão e conseqüentemente a camada aplicada, considerando que PUA é o material mais impactante no custo de matéria-prima.