



Estudo Cinético e Otimização de Compósitos Poliméricos Pultrudados via CFD

Luiz Fernando Giovanelli

Marcelle Vilar da Ascensão Nóbrega

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Verônica Maria de Araujo Calado, Doutor

Prof. Evaristo Chalbaud Biscaia Junior, Doutor

Lizandro de Sousa Santos, Doutorando

Janeiro de 2011

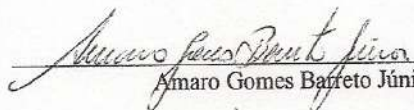
ESTUDO CINÉTICO E OTIMIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS PULTRUDADOS VIA CFD

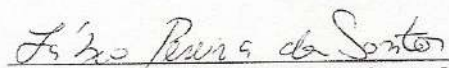
Luiz Fernando Giovanelli

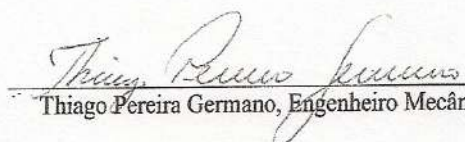
Marcelle Vilar da Ascensão Nóbrega

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Graduação de Engenharia Química.

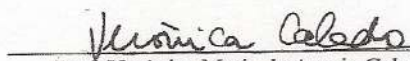
Aprovado por:

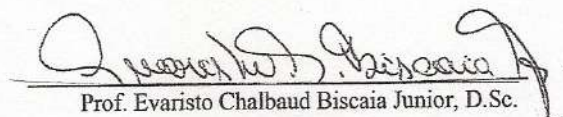

Amaro Gomes Baifeto Júnior, D.Sc.

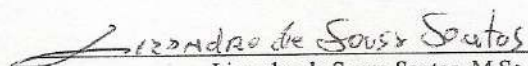

Fábio Pereira dos Santos, M.Sc.


Thiago Pereira Germano, Engenheiro Mecânico

Orientado por:


Prof. Verônica Maria de Araujo Calado, D.Sc.


Prof. Evaristo Chalbaud Biscaia Junior, D.Sc.


Lizandro de Sousa Santos, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Janeiro de 2011

Giovanelli, Luiz Fernando.

Nóbrega, Marcelle Vilar da Ascensão Nóbrega.

Estudo cinético e otimização de compósitos poliméricos pultrudados via CFD/ Luiz Fernando Giovanelli e Marcelle Vilar da Ascensão Nóbrega. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

ix, 72 p.; il.

(Projeto Final) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: Verônica Maria de Araujo Calado, Evaristo Chalbaud Biscaia Junior e Lizandro de Souza Santos.

1. Pultrusão. 2. Compósitos Poliméricos. 3. CFD. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Verônica Maria de Araujo Calado, Evaristo Chalbaud Biscaia Junior e Lizandro de Sousa Santos. I. Estudo cinético e otimização de compósitos poliméricos pultrudados via CFD.

Dedicamos este trabalho a todos os que o tornaram possível:

Aos nossos pais pelo encorajamento, incentivo e apoio durante todo tempo de
formação.

Aos nossos orientadores pelo auxílio, disponibilidade de tempo e material, sempre
com uma simpatia contagiante.

Aos amigos, especialmente aos do laboratório e os de turma, pela ajuda e suporte.

“O sonho

Sonhe com aquilo que você quer ser,
porque você possui apenas uma vida
e nela só se tem uma chance
de fazer aquilo que quer.

Tenha felicidade bastante para fazê-la doce.
Dificuldades para fazê-la forte.
Tristeza para fazê-la humana.
E esperança suficiente para fazê-la feliz.

As pessoas mais felizes não tem as melhores coisas.
Elas sabem fazer o melhor das oportunidades
que aparecem em seus caminhos.

A felicidade aparece para aqueles que choram.
Para aqueles que se machucam
Para aqueles que buscam e tentam sempre.
E para aqueles que reconhecem
a importância das pessoas que passaram por suas vidas.”

Clarice Lispector

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradecemos a Deus pela finalização com sucesso de mais uma etapa de nossas vidas.

As nossas famílias, pelo acompanhamento e apoio, pela compreensão de que um universitário em fim de curso não tem tempo nem para respirar, e pelo stress que isso gerava a todos. Pela ajuda em decisões importantes e suporte ao longo de toda vida. Esperamos ter recompensado todo esforço a nós concedidos.

Aos nossos orientadores, pela ajuda e tempo por nós dedicados. Pelas sugestões pelo acompanhamento contínuo ao longo de nossa vida acadêmica, pela experiência, amizade e sabedoria. Por ter acreditado em nossa capacidade para a realização deste trabalho.

Aos nossos colegas de faculdade, que nos acompanharam por cinco anos e que, se a vida nos permitir, ainda terão nossa companhia por muito mais tempo. Em especial a Marta, Michel, Tiago, Vinícius e Ivo. Obrigado por terem crescido conosco!

Aos nossos amigos, relegados a segundo plano devido a caminhos de vida distintos, mas que nunca deixaram de estar ao nosso lado. Especialmente: Vanessa, Carol, Dayana, Taís e Millena; Carla, Daniel, Marcos Paulo, Louise, Júlia e Paulo.

Aos nossos amigos queridos do INCQS/Fiocruz que nos ajudam até hoje, e nos proporcionaram dois anos de convívio maravilhoso, permitindo nosso crescimento tanto pessoal quanto profissional. Um beijo para a Kátia, Juju, Lísia, Silvana, Ju Matera, Jaylei (O Fernando manda um abraço!).

Aos amigos queridos amigos do Laboratório de Análises Térmicas no LADEQ, que nos ajudaram com o projeto e compartilharam de momentos especiais em nossas vidas. Em especial para a querida Rosana, o futuro engenheiro químico Rodolfo, Andrea, Saulo e a famosa Maria que alegra nossos dias com seu “bom dia meninos”.

A empresa Cogumelo pela disponibilidade em visitas técnicas e material para este trabalho.

A banca examinadora por aceitar o convite e pela disponibilidade de avaliar este trabalho.

A todos que mencionamos, agradecemos por acreditarem em nosso potencial, em nossa profissão, em nossas ideias.

Sem vocês nada disso seria possível.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como partes dos requisitos necessários para obtenção do grau de Graduação de Engenharia Química.

ESTUDO CINÉTICO E OTIMIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS PULTRUDADOS VIA CFD

Luiz Fernando Giovanelli
Marcelle Vilar da Ascensão Nóbrega

Janeiro, 2011.

Orientadores: Prof. Verônica Maria de Araujo Calado, Doutor
Prof. Evaristo Chalbaud Biscaia Junior, Doutor
Lizandro de Sousa Santos, Doutorando

Resumo

Compósitos são materiais de moldagem estrutural, constituídos por uma fase contínua polimérica, matriz, e por uma fase descontínua, elemento de reforço. Além desses constituintes, aditivos também podem estar incorporados ao material, tais como corantes, agentes catalíticos, retardadores de chama, etc. Um dos processos de fabricação de materiais compósitos é a pultrusão, que consiste em puxar um feixe de fibras através de um banho de resina e então por um molde aquecido, onde ocorre a reação de cura. O desafio associado a esse processo corresponde à produção de um material que atenda a expectativas estruturais desejadas, de acordo com a aplicação, com o menor custo de produção. A cinética de cura da resina poliéster aqui estudada foi determinada pela calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os parâmetros do modelo da cinética de cura da resina foram estimados por um programa de estimação de parâmetros, escrito em linguagem Fortran, tendo como entrada dados de taxa de calor e de tempo, decorrentes das análises térmicas realizadas. As equações diferenciais, provenientes do balanço de energia no sistema e do modelo da cinética de cura, foram resolvidas pela abordagem de fluidodinâmica computacional (CFD), tendo como objetivo simular o processo de pultrusão e posteriormente otimizá-lo. O uso de CFD para essa finalidade é ainda pouco explorado. Informações sobre a distribuição de temperatura e de grau de cura do material durante o percurso ao longo do molde são assim obtidas. De modo a minimizar custos e maximizar a qualidade do material, um cálculo de otimização foi implementado no processo, o qual consiste em encontrar o ponto operacional ótimo equivalente à taxa mínima de energia utilizada para produzir o material.

ÍNDICE

Capítulo I.....	1
Introdução	1
1.1. Visão Geral.....	1
1.2. Objetivos	3
Capítulo II	4
Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 Resina.....	4
2.2 Reação de Cura.....	6
2.3 Pultrusão.....	9
2.4 Modelo Matemático	13
2.5 Simulação Computacional.....	15
2.6 Otimização do Processo de Pultrusão	17
Capítulo III.....	21
Metodologia	21
3.1 Parceria.....	21
3.2 Análises Experimentais	21
3.3 Estimação dos Parâmetros do Modelo Cinético.....	23
3.4 Fluidodinâmica Computacional	26
3.6. Etapa de Otimização.....	31
Capítulo IV.....	36
Discussão e Resultados	36
4.1. Resultados Experimentais	36
4.2. Parâmetros Cinéticos.....	44
4.3. Simulação do Processo de Pultrusão	47
4.4. Otimização do Processo de Pultrusão	54
Capítulo V	61
Conclusão.....	61
Capítulo VI.....	62
Referências Bibliográficas	62
Apêndice A.....	68
Métodos dos elementos finitos.....	68

Apêndice B.....	71
Métodos de exame de partículas	71

1.1. Visão Geral

Compósitos são materiais de moldagem estrutural, constituídos por duas ou mais fases macroscópicas e com propriedades mecânicas iguais ou melhores que as de cada componente isolado. Os compósitos poliméricos são constituídos por uma fase contínua polimérica, matriz, e uma fase descontínua, o elemento de reforço. Normalmente o elemento de reforço é formado por fibra de vidro, aramida ou de carbono dependendo da aplicação final. Além desses constituintes, podem-se incorporar aditivos ao material, como corantes, agentes catalíticos, retardadores de chama, etc. A fabricação do compósito polimérico é o resultado do processo de cura da resina. A cura se caracteriza pela reação de polimerização da resina sobre o reforço utilizado, conferindo resistência mecânica ao material, bem como alterações físicas significativas, como variações de massa específica e viscosidade (MEYER, 1985).

Compósitos poliméricos têm muitas vantagens sobre os materiais metálicos; são leves, apresentam alta resistência à corrosão, baixo custo de manufatura e seu uso vem crescendo sobremaneira no mundo e no Brasil para as mais variadas aplicações (CONTANT *et al.*, 2004).

Compósitos poliméricos são usados na fabricação de peças para diversos setores industriais, em particular para as indústrias naval, automobilística, eletrônica, construção civil e aeroespacial. Atualmente, o emprego de materiais compósitos de matriz polimérica como reforço em estruturas nas indústrias do petróleo e aeronáutica tem se tornado uma prática industrial comum (BANK e GENTRY, 2001).

Existem diferentes processos de fabricação de compósitos como por exemplo: autoclave, enrolamento filamentar, RTM (*Resin Transfer Molding*), pultrusão, etc. Neste trabalho, estuda-se o processo de pultrusão que se baseia na produção contínua de materiais de seção transversal uniforme das mais diversas geometrias, o que lhe oferece vantagens como alta produtividade e baixo custo.

No processo de pultrusão, fibras são saturadas em um tanque com resinas e continuamente puxadas através de um molde aquecido, onde ocorre o processo de cura. Geralmente o molde é aquecido por resistências elétricas acopladas em sua superfície e possui uma cavidade interna na qual o material é moldado. O calor, proveniente das resistências elétricas, aquece o material e ativa a reação de cura (reação de polimerização da resina). O esquema do processo é representado conforme mostra a Figura 1.1. As características do compósito pultrudado, com uniformidade da seção do perfil, dispersão da resina, distribuição e alinhamento das fibras resultam em compósitos de ótima qualidade.

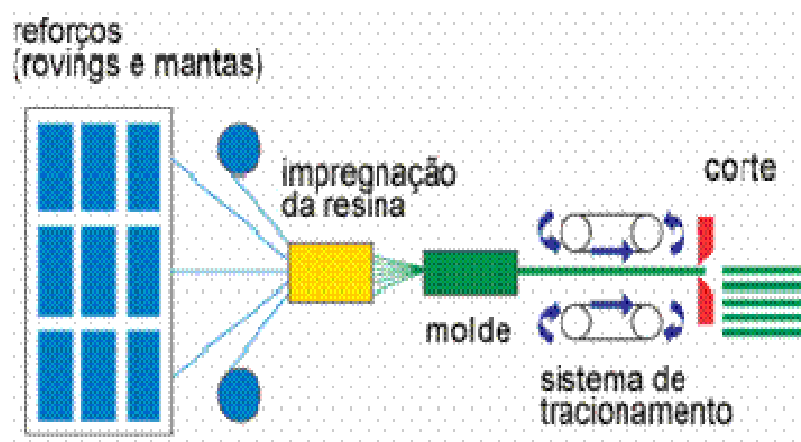


Figura 1.1. Esquema do equipamento de pultrusão.

O desafio associado a esse processo corresponde à produção de um material que atenda a expectativas estruturais desejadas, de acordo com a aplicação, com o menor custo de produção. Para essa questão ser atendida o processo deve ser conduzido dentro de uma faixa operacional, como por exemplo, a temperatura não pode ser muito elevada, pois a liberação de calor pela reação de cura, exotérmica, pode degradar a resina. Ao mesmo tempo um valor baixo pode ser insuficiente para ativar a reação.

O uso da simulação computacional no processo de pultrusão vem crescendo, tendo como principal objetivo ajustar as variáveis de processo. Para tal, faz-se uso de um modelo matemático constituído de equações diferenciais parciais que descrevem o fenômeno em estudo (estudo térmico e cinético), com soluções baseadas em métodos numéricos. Assim, obtêm-se dados a respeito da distribuição de temperatura, bem como o grau de cura da resina ao longo do molde estudado.

A otimização do processo de pultrusão visa a obtenção das melhores variáveis de processo para a produção de um compósito com grau de cura e propriedades desejadas, tais como: velocidade de puxamento do compósito pultrudado; taxa de calor fornecida aos aquecedores; posição dos aquecedores. Deve-se atentar que essas variáveis devem estar dentro de valores operacionais aceitáveis e que visam a minimização de gasto energético utilizado nos aquecedores, uma das utilidades mais caras em uma indústria química, aumentando assim o lucro. Normalmente, as variáveis ajustáveis para a otimização do processo são a velocidade operacional e a temperatura do sistema de aquecimento do molde (PAGANO *et al.*, 2006, COELHO e CALADO, 2002, SRINIVASAGUPTA *et al.*, 2003).

1.2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram:

Determinar os parâmetros do modelo cinético autocatalítico mais utilizado na literatura para descrever a reação de cura de uma resina utilizada por uma empresa nacional, localizada no Rio de Janeiro.

Realizar a simulação do processo de pultrusão, utilizando o modelo determinado da cinética de cura e um programa de CFD, permitindo a obtenção de informações sobre a distribuição de temperatura e da evolução da cura do material durante o percurso pelo molde.

Otimizar o processo de pultrusão visando a redução do consumo de energia. O problema é então representado por uma função objetivo, a qual representa o custo a ser minimizado, incluindo um limite mínimo de grau de cura a ser obtido no final da reação.

Portanto a fim de prever ou evitar problemas no compósito pultrudado final, a simulação e a otimização computacionais do processo são ferramentas auxiliares com o intuito de substituir a atividade experimental exaustiva na busca por um ponto ótimo.

Capítulo II

Revisão Bibliográfica

2.1 Resina

O método mais usual de se classificar os polímeros é de acordo com seu comportamento térmico e mecânico. De acordo com MANO (1985), as características de fusão são a base da classificação dos polímeros em termorrígidos e termoplásticos.

Os termoplásticos são polímeros de cadeias longas e lineares ou ramificadas, permitindo sua moldagem por aquecimento. Esses possuem ligações químicas fracas (van der Waals) as quais, sob aquecimento, são rompidas facilmente permitindo maior movimentação das cadeias poliméricas garantindo características de reprocessabilidade e de reciclagem.

Os termorrígidos ao serem aquecidos assumem estrutura tridimensional formadas por ligações cruzadas covalentes cujo rompimento se dá somente com a introdução de elevada quantidade de energia, com a consequente degradação do polímero, tornando-se insolúveis e infusíveis. Sendo assim, tais materiais são de difícil reciclagem após terem adquirido sua forma final.

Uma matriz polimérica pode ser formada por resinas termoplásticas (acrílico, nylon e poliestireno) ou termorrígidas (poliéster isoftálica, fenólica e epóxi). Embora resinas termorrígidas sejam frágeis a temperaturas ambientes e não possam ser remodeladas por meio de aquecimento, ao contrário dos termoplásticos, elas possuem alta resistência à tração, excelente resistência química e a solventes, estabilidade térmica e dimensional e boa resistência à fluência e excelentes propriedades de fadiga. Além disso, as resinas termorrígidas são mais facilmente processadas em virtude de sua baixa viscosidade. Por esses motivos, as resinas termorrígidas são preferencialmente utilizadas para fabricação de compósitos poliméricos (CALADO e ADVANI, 2000).

As resinas utilizadas neste trabalho foram as isoftálicas pertencentes ao grupo das resinas poliésteres, conforme mostra a Figura 2.1.

As resinas isoftálicas são resinas poliésteres insaturadas e uma das mais utilizadas na construção civil devido ao seu bom desempenho com excelentes

propriedades mecânicas e químicas (GORNINSKI, 2002). As resinas isoftálicas originam-se de um diácido, ácido isoftálico, ilustrado na Figura 2.2.

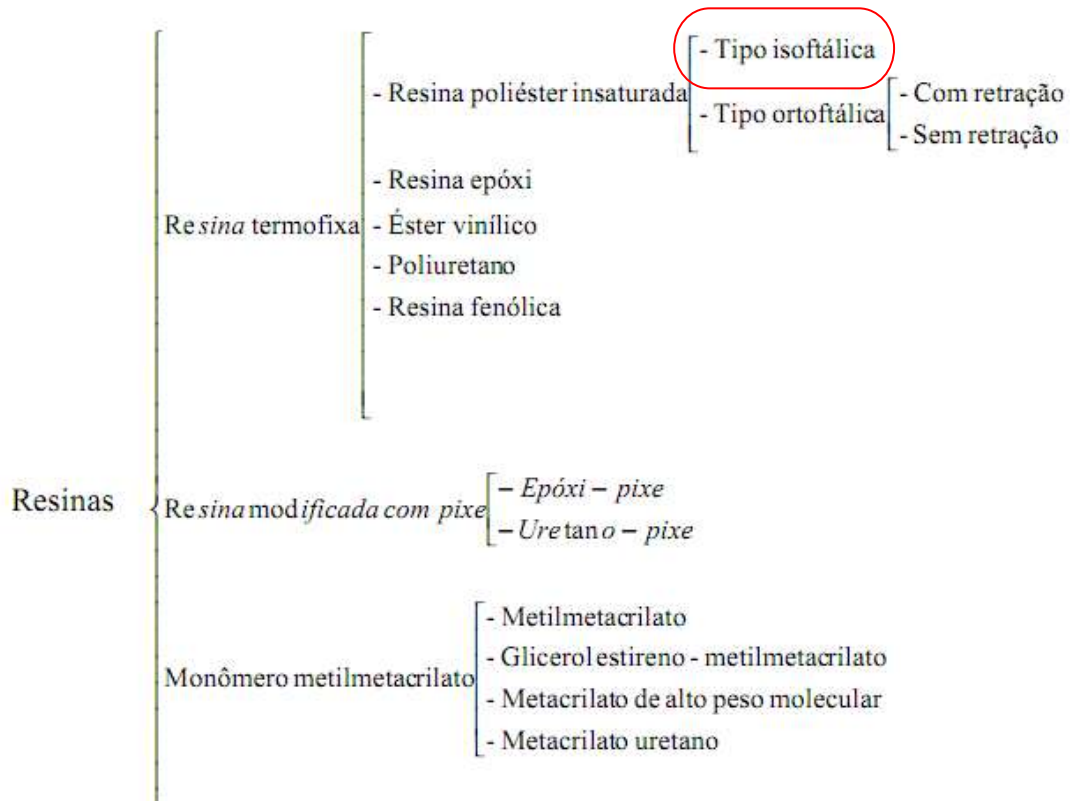


Figura 2.1. Classificação das resinas.

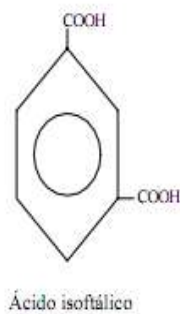


Figura 2.2. Estrutura molecular do ácido isoftálico.

Os grupos funcionais carboxila em posição meta não interfere acentuadamente no crescimento da cadeia polimérica; com isso é possível obter um produto com maior resistência mecânica. O alto peso confere ao polímero baixa sensibilidade à água e alta resistência química (GORNINSKI, 2002). A Figura 2.3 apresenta a configuração da resina poliéster insaturada isoftálica.

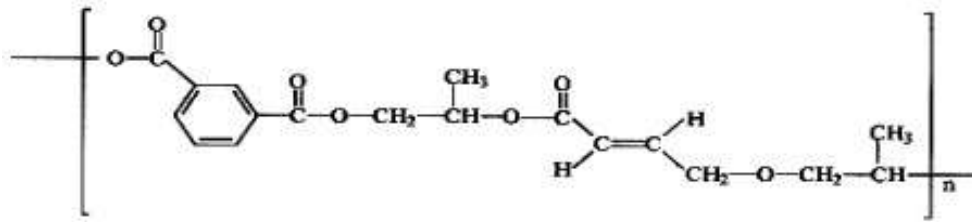


Figura 2.3. Configuração da resina poliéster insaturada isoftálica.

2.2 Reação de Cura

Polimerização é o processo no qual unidades de monômero são ligadas por meio de reação química para formar cadeias longas. São essas cadeias longas, lineares, ramificadas ou cruzadas, que destacam os polímeros de outras espécies químicas e lhes conferem suas propriedades especiais (FOGLER, 2008).

A reação de polimerização, também chamada de cura, das resinas termorrígidas envolve modificações do estado líquido de baixa massa molar para sólido com alta massa molar. Em virtude da reação de cura ser exotérmica, o calor gerado pela mesma contribui para o aumento da temperatura média do meio reacional (STROLLER, 2005).

Existem duas abordagens para a cinética de cura: fenomenológica (nível macroscópico) e mecanicista (nível microscópico), a qual sugere uma cinética que considera cada reação elementar durante o processo. Conforme CALADO e ADVANI (2000), raramente os modelos mecanicistas são utilizados para modelar a cinética de cura de resinas termorrígidas devido à maior dificuldade de implementação.

Uma vez que os modelos macroscópicos, descritos neste trabalho, são empíricos não há uma descrição clara das reações elementares ocorridas durante a cura. Esses modelos são baseados na seguinte equação (PRICE *et al.* 1979, MA *et al.* 1985):

$$\boxed{r_a = K(T)f(\alpha)}$$
(2.1)

em que r_a = taxa de reação; T = temperatura; α = grau de cura e $f(\alpha)$ = função que representa a influência da resina reagida, a qual é determinada para cada sistema resina-fibra. $K(T)$ = constante reacional definida pela equação de Arrhenius, dada por:

$$K(T) = K_o e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (2.2)$$

em que: K_o = fator pré-exponencial; R = constante dos gases; E_a = energia de ativação.

A Equação 2.3 corresponde a um modelo autocatalítico, usado para representar a cinética das resinas isoftálicas:

$$f(\alpha) = (1 - K'(T)\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (2.3)$$

em que: $(m + n)$ = representa a ordem da reação; K' = descrita pela equação de Arrhenius; $f(\alpha)$ varia conforme o tipo de resina e das condições experimentais.

Não se encontram na literatura valores convergentes para os parâmetros cinéticos do modelo autocatalítico. Como forma de validação do modelo cinético, pode-se medir experimentalmente o grau de cura da resina em função do tempo e da temperatura (CARLONE *et al.*, 2006). A técnica mais empregada para medição dos parâmetros cinéticos é o calorímetro diferencial de varredura (DSC, Differential Scanning Calorimeter), o qual consiste no monitoramento do grau de cura através do calor gerado durante a reação. A suposição de que o calor gerado por uma reação química é proporcional a extensão da cura, permite determinar os parâmetros cinéticos a partir da análise das curvas de DSC obtidas nos modos isotérmicos ou não isotérmicos.

Neste trabalho os parâmetros cinéticos do modelo autocatalítico foram determinados pela estimação não linear, pelo princípio da máxima verossimilhança, usando o programa presente em PAGANO (2008), em linguagem Fortran.

Como a reação de cura de resinas termorrígidas é exotérmica, os modelos mais usuais consideram que o grau de cura pode ser relacionado ao calor (entalpia) liberado durante a reação. Logo, a seguinte relação é utilizada:

$$\alpha \cong \frac{\Delta H(t)}{\Delta H_T} \quad (2.4)$$

em que: $\Delta H(t)$ = entalpia em um instante específico da reação; ΔH_T = entalpia total (ou calor total de reação) no final da reação de cura; ou seja, quando $\alpha = \alpha_{\max}$ (grau de cura máximo), a taxa de reação pode, então, ser representada pela seguinte equação:

$$\boxed{\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_T} \frac{dH(t)}{dt} = r_a} \quad (2.5)$$

Para a medição da taxa cinética, representada pela Equação 2.5, mede-se a taxa de calor da reação, $\dot{Q} = \frac{dQ}{dt}$, fornecida pelo DSC.

A entalpia total da reação, ΔH_T , é calculada por meio da área abaixo da curva. Matematicamente, temos:

$$\boxed{\Delta H_T = \frac{1}{m_e} \int_0^{t_f} \frac{dQ}{dt} dt} \quad (2.6)$$

em que: m_e = Massa utilizada no experimento; t_f = Instante final de reação.

O grau de cura em determinado tempo é definido como sendo a razão entre a entalpia em um tempo t , ΔH_t , e a entalpia total de reação, ΔH_T .

$$\boxed{\alpha(t) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_T} = \frac{1}{m_e \Delta H_T} \int_0^t \frac{dQ}{dt} dt} \quad (2.7)$$

Consequentemente,

$$\boxed{\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{m_e \Delta H_T} \frac{dQ}{dt}} \quad (2.8)$$

A Equação 2.8 mostra que a taxa de cura varia proporcionalmente à taxa de calor liberado pela reação, indicando como os efeitos térmicos e cinéticos estão relacionados (CALADO E ADVANI, 2000)

2.3 Pultrusão

O processo de pultrusão é um processo contínuo por meio do qual materiais compósitos com perfil de seção transversal constante são fabricados. Características como uniformidade da seção do perfil, distribuição e alinhamento das fibras conferem ao compósito ótima qualidade final. Dessa forma, os materiais compósitos possuem bom valor comercial além de apresentar altas taxas de produção (TREVOR, 2000).

Os primeiros trabalhos sobre pultrusão foram publicados nos EUA na década de 50 por Goldsworthy com a construção de uma pultrusora vertical. Ao final da mesma década, diferentes tipos de perfil estavam sendo produzidos. Nos anos 70, começaram a surgir aplicações diretas na área de engenharia, com a utilização de compósitos pultrudados. Nos anos 80, surgiram as primeiras aplicações na indústria civil e nos anos 90 os primeiros perfis de grande porte, ampliando o campo de utilização de materiais pultrudados (KERSTING, 2004).

A pultrusão consiste em um processo contínuo automatizado para produção de compósitos. Nela, fibras e mantas de fibra, organizadas em uma série de rolos e carretéis, são puxadas através de uma seção de impregnação em um banho de resinas termorrígidas, já com os devidos aditivos (aceleradores, catalisadores, corantes, dentre outros), Figura 2.4, seguindo para uma seção de pré-conformação, onde o excesso de resina é removido. Sistemas de guias permitem posicionar as fibras conforme a Figura 2.5, já impregnadas, de modo que entrem de maneira organizada para serem moldadas na cavidade do molde aquecido, Figura 2.6, onde ocorrerá a reação de cura da resina (KERSTING, 2004).

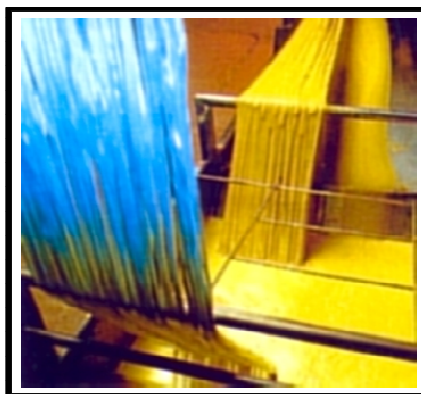


Figura 2.4. Impregnação das fibras em tanque de resina.



Figura 2.5. Guias de direcionamento das fibras.



Figura 2.6. Moldes de pultrusão com cavidades de diferentes geometrias.

Para a construção de um molde de pultrusão, deve-se utilizar um material com alta condutividade térmica, tal como aço-carbono. Geralmente, resistências elétricas são posicionadas na superfície externa do molde para aquecer o material; porém, o sistema de aquecimento também pode ser baseado a vapor, banho de óleo, etc., e ainda possuir seções de pré-aquecimento e resfriamento (SRINIVASAGUPTA, 2003).

Os compósitos pultrudados são passíveis de adquirir diversas formas e tamanhos, como representado na Figura 2.7. A última seção de um equipamento de pultrusão é o sistema de tração, que puxa o compósito pultrudado até a seção de corte.

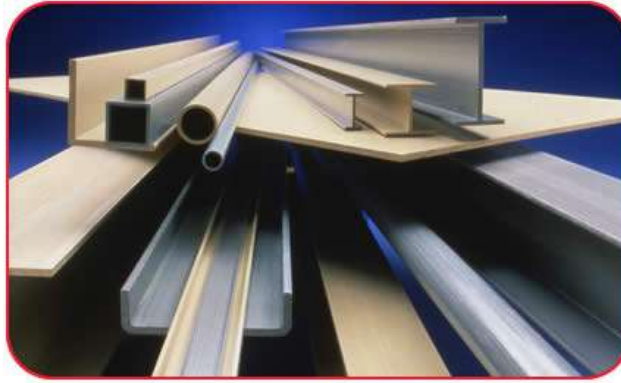


Figura 2.7. Perfis pultrudados.

As propriedades físicas e químicas dos compósitos, tais como resistência térmica e elétrica, rigidez, relação tensão-deformação, resistência a elevados níveis de temperatura, resistência a corrosão, propriedades elétricas, flamabilidade e condutividade térmica, dependem principalmente do tipo de resina que compõe a matriz polimérica (VIEIRA, 2008).

A principal função das fibras é suportar os esforços mecânicos sobre o material. Na pultrusão, as fibras em *roving* são alinhadas conferindo resistência na direção longitudinal. As mantas são utilizadas para aumentar a resistência e a rigidez transversal do material e, também, têm como função proteger as fibras de danos em sua superfície e auxiliar a adesão com a matriz polimérica. Normalmente as fibras mais utilizadas para o processo de pultrusão são feitas de vidro, carbono e poliéster (KERSTING, 2004). As características desejáveis para a maioria das fibras são elevada resistência mecânica e baixa massa específica (ALMEIDA, 2004).

A Figura 2.8 mostra um equipamento de pultrusão.

As variáveis de operação com maior relevância no processo de pultrusão são a velocidade de operação e a temperatura. A velocidade é geralmente configurada em torno de um intervalo entre 0,1 a 1,0 m/min; no entanto, esse intervalo varia de acordo com o sistema reacional.

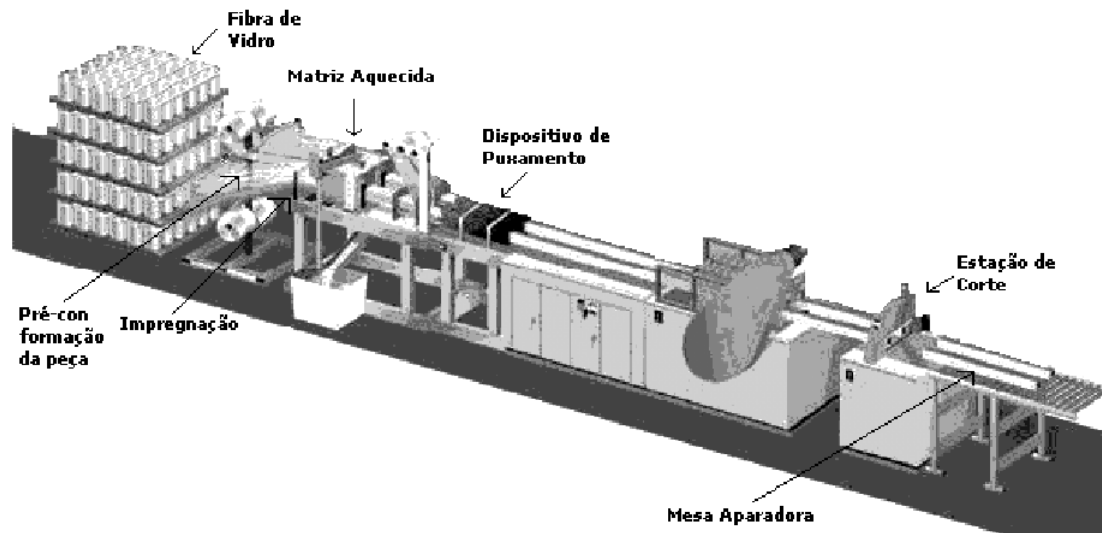


Figura 2.8. Desenho esquemático de uma máquina de pultrusão e etapas envolvidas no processo de funcionamento.

Valores baixos de velocidade requerem pouca energia para curar o material, já que o tempo de residência no molde é maior, porém representam uma baixa taxa de produção de compósito polimérico. Em contrapartida, valores de velocidade muito elevados necessitam de um maior fluxo de calor para que ocorra a cura completa da resina dentro do molde resultando em uma maior taxa de produção de material. Porém, maior é o valor da temperatura que também não pode exceder o valor limite de degradação da resina.

Logo, deve-se evitar o superaquecimento do material já que há calor liberado pela reação de cura da resina e também devido à baixa condutividade térmica do compósito retendo calor (BAI et al, 2008). Em contrapartida, valores muito baixos de temperatura não ativam a reação de polimerização. Dessa maneira, verifica-se a conexão existente entre temperatura e velocidade de puxamento.

Os defeitos mais importantes, os quais interferem na estrutura, são formação de bolhas, trincas, fissuras e cura insuficiente. Além da influência da temperatura e da velocidade, esses defeitos são originados de diferentes fatores, como fração volumétrica da fibra, tipo de resina e aditivos (ALMEIDA, 2004).

2.4 Modelo Matemático

O processo de pultrusão requer conhecimentos sobre os fenômenos de transporte envolvidos; ou seja, necessita-se a utilização de modelos matemáticos que descrevam o comportamento do processo.

A Equação 2.9 define o balanço de energia do compósito no molde pela lei da conservação de energia a um pequeno elemento de volume (BIRD, 2002):

$$\boxed{\nabla \left(\rho_c C_{p_c} u T \right) + \frac{d}{dt} \left(\rho_c C_{p_c} T \right) = \nabla \cdot \left(k_c \nabla T \right) + \Gamma} \quad (2.9)$$

em que: ∇ = operador gradiente; $\nabla \cdot$ = operador divergente; ρ_c = densidade do compósito; C_{p_c} = capacidade térmica do compósito; u = velocidade; T = temperatura; k_c = condutividade térmica do compósito; Γ = termo de geração de energia.

O lado esquerdo da equação acima apresenta a componente relacionada ao transporte de energia convectivo somado ao termo de acúmulo. O lado direito representa o mecanismo condutivo de transporte de energia acrescido do termo de geração de energia Γ decorrente da reação exotérmica de cura. Dessa forma, a taxa de produção de compósito fica definida como:

$$\boxed{\Gamma = C a_o \frac{dH(t)}{dt}} \quad (2.10)$$

em que: $C a_o$ = concentração inicial de resina.

Como a variação de entalpia do meio reacional é equivalente à variação de grau de cura:

$$\boxed{\Gamma = C a_o \frac{dH(t)}{dt} = C a_o (1 - \phi) \Delta H_T r_a} \quad (2.11)$$

A definição de fração volumétrica de fibra, ϕ , é dada pela Equação 2.12:

$$\boxed{\phi = \frac{V_f}{V_f + V_r}} \quad (2.12)$$

sendo: V_r = volume de resina; V_f = volume de fibra

Esse termo é adicionado à Equação 2.11 devido à geração de energia ser decorrente somente da cinética de cura da resina, conforme descrito pelo modelo considerado neste estudo.

O balanço de energia correspondente à região do molde é descrito pela equação seguinte:

$$\nabla \cdot (k \nabla T) = q \quad (2.13)$$

sendo: q = fonte de calor; k = condutividade térmica do molde.

As propriedades físicas do compósito, como densidade, condutividade térmica e capacidade térmica, variam diretamente com a temperatura e indiretamente com o grau de cura e com o teor de resina do compósito. Existem muitas maneiras de calcular as propriedades do material compósito de acordo com as propriedades da fibra e da resina. O equacionamento do mesmo deve ser adequado uma vez que essas propriedades são dependentes da temperatura e do grau de cura os quais variam ao longo do molde.

CARLONE *et al.* (2006), SANTIAGO *et al.* (2003) e PAGANO *et al.* (2008) definem as regras de mistura mais comuns:

$$\rho_c = \phi_r \rho_r + \phi_f \rho_f \quad (2.14)$$

$$\frac{1}{k_c} = \phi_r \frac{1}{k_r} + \phi_f \frac{1}{k_f} \quad (2.15)$$

$$\rho_c C p_c = \rho_r \phi_r C p_r + \rho_f \phi_f C p_f \quad (2.16)$$

em que: índice c = material compósito.

Logo a modelagem matemática do processo de pultrusão é resumida abaixo:

Transferência de calor no compósito:

$$\nabla(\rho_c C_{pc} u T) + \frac{d}{dt}(\rho_c C_{pc} T) = \nabla(k_c \nabla T) + C a_0 (1 - \phi) \Delta H_i r_a$$

Transferência de calor no molde:

$$\nabla(k\nabla T) = q$$

Cinética de cura:

$$r_a = K(T)f(\alpha)$$

$$f(\alpha) = (1 - K'(T)\alpha^m)(1 - \alpha)^n$$

Propriedades físicas:

$$\rho_c = \frac{1}{\frac{\omega}{\rho_f} + \frac{(1-\omega)}{\rho_r}}$$

$$k_c = \frac{1}{\frac{\omega}{k_f} + \frac{(1-\omega)}{k_r}}$$

$$c_{p_c} = \phi.c_{pf} + (1-\phi)c_{pr}$$

2.5 Simulação Computacional

Existem diferentes trabalhos referentes à simulação do processo de pultrusão os quais seguem três linhas de análise: modelagem matemática, equação da cinética de cura e metodologia numérica.

Os métodos numéricos são utilizados para solucionar equações e sistemas de equações diferenciais transformando-as em equações algébricas de fácil resolução. Há diferentes técnicas para a resolução dessas equações, sendo a principal discrepância associada à forma com que as incógnitas são aproximadas e ao procedimento de discretização.

Os métodos mais comumente utilizados para resolução de equações diferenciais e até mesmo para os problemas de pultrusão são: métodos de diferenças finitas (MDF), de volumes finitos (MVF) e de elementos finitos (MEF).

A maneira de solucionar um sistema 3D com geração de calor leva a muitas dificuldades; normalmente são adotadas simplificações na modelagem matemática. Um dos primeiros trabalhos a utilizar soluções numéricas no comportamento térmico e cinético do processo foi PRICE *et al.* (1979).

AYLWARD *et al.* 1985 e LANGAN 1986 obtiveram resultados que demonstram predominância da condução de calor na direção transversal e transporte convectivo de calor na direção de tração da fibra, implicando em um modelo 2D para descrever o processo de pultrusão de compósitos com geometrias simétricas. Dessa forma, a Equação 2.9 é simplificada gerando a Equação 2.17 que leva em conta o transporte de calor por condução, predominantemente na direção transversal, e transporte convectivo de calor na direção de tração da fibra (x) :

$$\boxed{\frac{d}{dx}(\rho_c C_{pc} u_x T) = \frac{d}{dx} \left(k_c \frac{dT}{dx} \right) + \Gamma} \quad (2.17)$$

Outros trabalhos, como TULIG (1985), analisaram diferentes condições de contorno, utilizando molde adiabático e troca de calor com o ambiente obtendo resultados que garantem economia de energia significativa por meio do isolamento do molde.

HAN *et al.* (1986) em seu estudo correlacionaram dados experimentais com modelos matemáticos, propondo um modelo cinético de segunda ordem. Sua modelagem envolveu equações de transporte de energia e de massa, utilizando o método das diferenças finitas em um volume de controle limitado de um compósito cilíndrico:

$$\boxed{u_x \frac{dT}{dx} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(k_c \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Ca_o (1 - \phi) \Delta H_T r_a} \quad (2.18)$$

$$\boxed{u_x \frac{d\alpha}{dx} = r_a} \quad (2.19)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$\boxed{T(x=0) = T_o} \quad \boxed{T(r=R) = T_w} \quad \boxed{\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{r=0} = 0} \quad (2.20)$$

$$\boxed{\alpha(x=0) = 0}$$

Dada a elevada condutividade térmica do material do molde metálico, a temperatura na superfície do mesmo é considerada igual à temperatura de contato com o compósito. Dessa forma, as condições de contorno utilizadas levam em consideração a temperatura na interface de contato: $T_w = T(x)$.

SANTIAGO *et al.* (2003) comparou a distribuição de temperatura do compósito com seção transversal cilíndrica aos resultados experimentais medidos por HUNTER *et al.* (1986), o que se mostrou adequado para a simulação do processo devido à proximidade dos valores encontrados com os experimentais.

A Figura 2.9 mostra o perfil de temperatura típico do processo e do grau de cura do compósito ao longo do molde. Uma vez que a reação de cura da resina tem caráter exotérmico, a temperatura no centro da mesma pode ultrapassar a da superfície.

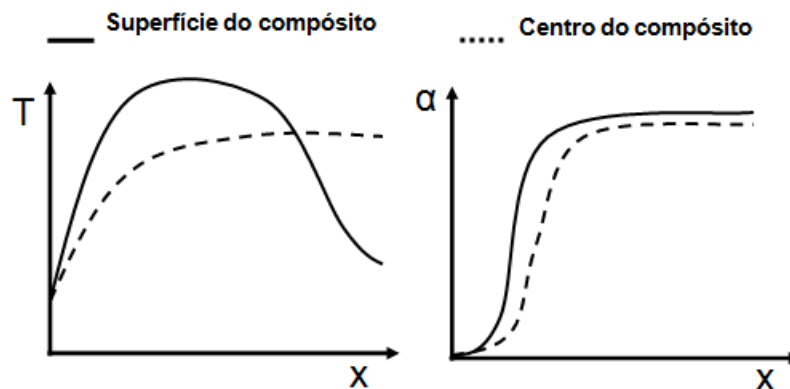


Figura 2.9. Perfil térmico e cinético do processo de pultrusão em função da direção de puxamento (x) de tração da fibra.

2.6 Otimização do Processo de Pultrusão

Existem poucos trabalhos a respeito da otimização do processo de pultrusão. Eles visam metodologias com objetivo de determinar o perfil de temperatura de acordo com as condições ótimas do processo, como minimizar custo com energia, aumentar a produção com o aumento da velocidade de puxamento ou melhorar a qualidade do produto final.

A otimização matematicamente falando é a minimização ou maximização de uma função objetivo com ou sem restrições sobre suas variáveis:

$$\min_{x \in R^n} S(x) \tag{2.21}$$

sujeito a: $h_j(x) = 0, j = 1, 2, \dots, m$

$$g_j(x) \leq 0, j = 1, 2, \dots, p$$

em que: $S(x)$ = função objetivo; x = a variável de projeto; $h(x)$ e $g(x)$ = restrições do problema; m e p = número de restrições de igualdade e desigualdade.

Os algoritmos de otimização são iterativos, ou seja, necessitam de estimativa inicial das variáveis de decisão com seguido cálculo da função objetivo em questão, por uma sequência de estimativas até a determinação da solução ótima. Não existe uma metodologia padrão para a solução de todos os problemas. Ela deve ser escolhida de acordo com os tipos de variáveis, função objetivo e restrições do sistema.

LI *et al.* (2001) desenvolveram uma metodologia para otimizar o processo de pultrusão baseada no cálculo dos valores das temperaturas nas placas de aquecimento que resultasse na produção de um compósito com distribuição uniforme de cura ao final do molde aquecido. Essa uniformidade do grau de cura era mensurada por meio do desvio quadrático médio dos valores de grau de cura do compósito, na seção de saída do molde, de acordo com a equação a seguir:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^n (\alpha_i - \alpha^*)^2}{n_p} \quad (2.22)$$

sendo: α^* é o grau de cura desejado; n_p é o número de pontos de discretização.

A otimização consiste na minimização dessa função objetivo por meio de diferentes temperaturas do molde, que são as variáveis chaves nesse caso. Para tal, fez-se uso do método *Steepest Descent* (NOCEDAL, 2000), que é um método determinístico o qual computa a derivada primeira da função objetivo, em que, a cada iteração, valores da temperatura dos aquecedores são estimados e o problema é simulado, obtendo-se o valor do grau de cura e da função objetivo. A repetição desse procedimento é realizada até que se encontre o valor mínimo da função, ou seja, o conjunto de valores de temperatura que resulta em um material compósito uniformemente curado.

COELHO e CALADO (2002) propuseram um procedimento que utilizava a seguinte função objetivo para otimizar o processo de produção de um compósito cilíndrico, sujeito a $\alpha_{\min} \leq \alpha \leq \alpha_{\max}$ e $T_{\min} \leq T \leq T_{\max}$.

$$F = \pi R_c^2 v_z \rho P_p - Q P_e \quad (2.23)$$

em que: R_c é o raio do compósito; P_p é o preço de material por massa de compósito produzido; P_e é o preço de energia utilizada.

O primeiro termo representa a receita do processo, enquanto o seguinte está diretamente relacionado com o custo energético para a produção do compósito. SRINIVASAGUPTA *et al.* (2003) e COELHO e CALADO (2002) consideraram que o custo de energia utilizado no puxamento do compósito é desprezível perante o custo de energia térmica.

O cálculo do custo de energia foi baseado na quantificação da taxa de calor supondo-a predominante na direção radial, indicado na Equação 2.24.

$$Q = \int_{z=0}^{z=L} k 2\pi R_c \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=R_c} dz \quad (2.24)$$

sujeito a: $\alpha_{\min} \leq \alpha \leq \alpha_{\max}$, $T_{\min} \leq T \leq T_{\max}$ e $v_{z\min} \leq v_z \leq v_{z\max}$.

A metodologia de otimização utilizada por COELHO e CALADO (2002) consiste no método *Simulated Annealing*, em que há a maximização da função objetivo, ou seja, maximização do lucro, variando-se a velocidade de puxamento e temperaturas em três regiões do molde, conforme indicado na Figura 2.10.

A construção do perfil de temperatura do compósito é obtido por meio da interpolação linear dos valores obtidos a cada iteração do algoritmo. O sistema de equações diferenciais parciais é resolvido pelo método de elementos finitos obtendo assim o grau de cura e o valor da função objetivo.

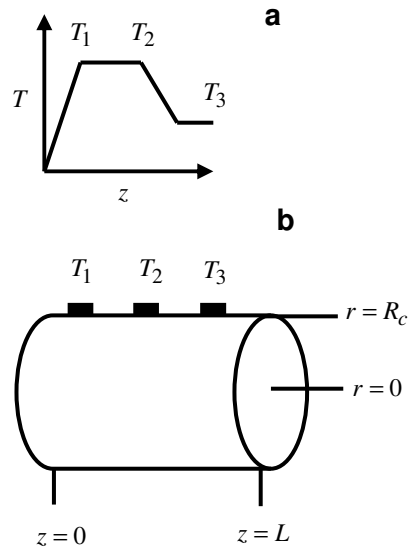


Figura 2.10. Proposta dos aquecedores distribuídos internamente no molde: (a) perfil de temperatura, (b) molde com três regiões de aquecimento.

Há muitos trabalhos que abordam o estudo computacional do processo de pultrusão, porém poucos são os que abordam a otimização desse sistema. Para SRINIVASAGUPTA *et al.* (2003), o controle de temperatura é facilitado ao utilizar um único aquecedor cobrindo grande extensão do molde. Em contrapartida, a utilização de vários aquecedores torna-se viável economicamente, porém requer um controle mais eficiente sobre o mesmo.

3.1 Parceria

Durante a realização deste trabalho, foi formada uma parceria com a fábrica Cogumelo, situada em Campo Grande, RJ. Nessa parceria, foram realizadas visitas técnicas e coletados dados correspondentes à produção, como perfil de temperatura, dimensões do molde e parâmetros operacionais, como velocidade de puxamento, por meio do qual foi possível a simulação e a otimização do processo de pultrusão. Foram também fornecidas as resinas isoftálicas estudadas, que são a matriz do material compósito em questão.

3.2 Análises Experimentais

Como já mencionada, a técnica mais empregada para medição dos parâmetros cinéticos é a calorimetria diferencial de varredura (DSC), a qual consiste no monitoramento do grau de cura por meio do calor gerado durante a reação.

No DSC, é medida a variação de entalpia entre o material em estudo, sendo usada uma amostra inerte como referência ou padrão. Essa análise pode ser realizada com um programa de aquecimento ou resfriamento com velocidade de variação de temperatura programável ou ainda operar em modo isotérmico.

A Figura 3.1 mostra o compartimento da amostra (A) e referência (R) com fontes de aquecimento individuais, em que a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos, que são como termômetros resistivos e aquecedores.

O registro da curva do DSC é expresso em termos de taxa de calor (mW) versus temperatura (°C) ou tempo (min). As áreas sob os picos serão proporcionais às variações de entalpia que ocorrem com a variação de temperatura (SOARES *et al.*, 2001).

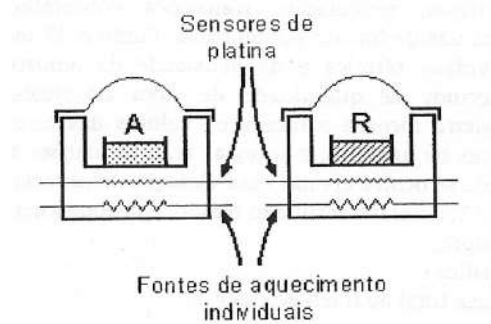


Figura 3.1. Esquema do compartimento da amostra do DSC.

Neste trabalho foi utilizado um calorímetro diferencial de varredura PYRIS Diamond DSC, da Perkin Elmer, operado no modo não isotérmico, operando a quatro taxas diferentes de aquecimento: 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min.

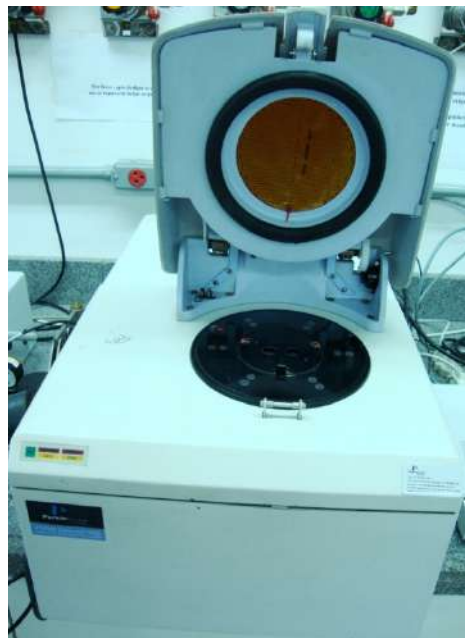


Figura 3.2. DSC utilizado, PYRIS Diamond DSC, da Perkin Elmer.

Outra técnica também realizada foi a análise dinâmica-mecânica (DMA), que é um método termoanalítico desenvolvido para a caracterização do comportamento mecânico de um material quando submetido a forças dinâmicas (frequência – carga oscilante) a um programa controlado de temperatura. Consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal de baixa amplitude, ao compósito medindo-se a deformação sofrida por ele ou a tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência ou de temperatura (SOARES *et al.*, 2001).

Comportamento de endurecimento e amolecimento de polímeros, transições vítreas, transições de segunda ordem em geral e caracterização de ligações cruzadas em cadeias poliméricas podem ser caracterizadas por esse método termoanalítico.

No DMA modelo 7e da Perkin Elmer, foi utilizada a flexão de três pontos, no qual a amostra é suportada nas duas extremidades, enquanto um terceiro ponto central aplica uma força de cima para baixo, no caso de 300 mN de força dinâmica e 330 mN de força estática, a um frequência de 1 Hz. A faixa de temperatura no programa de aquecimento foi de 0 a 200°C, a uma taxa de 3°C/min.



Figura 3.3. A) DMA modelo 7e da Perkin Elmer; B) Detalhe da flexão de três pontos.

3.3 Estimação dos Parâmetros do Modelo Cinético

Os parâmetros cinéticos do modelo cinético autocatalítico – energia de ativação, fator de frequência e a ordem de reação – foram determinados pela estimação não linear, pelo princípio da máxima verossimilhança, usando o programa presente em PAGANO, 2008, em linguagem Fortran.

Nesse programa, utilizaram-se dados experimentais de entalpia e de taxa de entalpia, obtidos no calorímetro DSC, no modo não isotérmico, operando a quatro taxas diferentes de aquecimento: 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min. O grau de cura, α , está relacionado à entalpia dada pelo termograma, $\Delta H(t)$ e à entalpia da reação, ΔH_T , como já formulado.

O modelo cinético proposto por KAMAL e SOUROUR, 1973, Equação 3.1, foi adotado no trabalho.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (3.1)$$

em que: $k_1 = A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}}$; $k_2 = A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}$.

A Equação 3.1 pode ser modificada em termos das seguintes variáveis adimensionais:

$$t' = \frac{t}{\tau}$$

$$\sigma_i = \frac{E_i}{RT}$$

$$\Theta = \frac{T - T_0}{T_0}$$

sendo: T_0 = Temperatura de referência; τ = Tempo de integração de referência.

Com essas transformações, o modelo cinético de cura torna-se:

$$r(\alpha, \Theta) = \frac{d\alpha}{dt'} = \tau \left[A_1 e^{\left(\frac{\Theta \sigma_1}{1+\Theta}\right)} + A_2 e^{\left(\frac{\Theta \sigma_2}{1+\Theta}\right)} \alpha^m \right] (1 - \alpha)^n \quad (3.2)$$

Devido à alta correlação entre os parâmetros A_i e σ_i ($i = 1, 2$), a sua estimação pela minimização da função erro quadrático é obtida com dificuldade. SCHWAAB e PINTO, 2007, propuseram uma definição para a temperatura de referência a qual

permite que os parâmetros da Equação de Arrhenius sejam estimados sem correlação entre os mesmos e com menor erro relativo, levando a um melhoramento na estimação dos parâmetros. Dessa forma, a Equação 3.2 torna-se:

$$r(\alpha, \theta) = \frac{d\alpha}{dt'} = \left[e^{(\xi_1 + \frac{\theta\sigma_1}{1+\theta})} + e^{(\xi_2 + \frac{\theta\sigma_2}{1+\theta})} \alpha^m \right] (1 - \alpha)^n, \text{ com } \alpha(0) = 0. \quad (3.3)$$

O modelo adotado aqui contém seis parâmetros a serem estimados. Os parâmetros adimensionais são relacionados com os dimensionais pelas seguintes equações:

$$E_i = \sigma_i RT$$

$$A_i = \frac{(e^{\xi_i + \sigma_i})}{\tau}$$

Para determinar os parâmetros cinéticos, esse programa utiliza um algoritmo de otimização “método dos enxames”, baseado no comportamento de grupos de animais. Essa metodologia será explicada adiante quando tratarmos do método de otimização do processo de pultrusão. Nesse método, utiliza-se uma abordagem diferencial-algébrica com o balanço de energia sendo uma restrição. Com isso, uma nova equação diferencial foi inserida no sistema, descrevendo a dependência entre a taxa cinética de cura e a taxa de calor liberado na reação, mostrada na Equação 3.4.

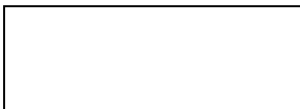
$$\eta \frac{d\alpha}{dt'} - \dot{q} = 0 \quad (3.4)$$

em que: η = Calor total adimensional da reação; \dot{q} = Taxa de calor liberada adimensional.

$$\eta = \frac{(-\Delta H_T)}{c_p T_0}$$

$$\dot{q} = \frac{\dot{Q}_T}{m_p c_p T_0}$$

Esse sistema algébrico-diferencial é constituído pelas Equações 3.3, 3.4 e por:



$$\alpha(t') = 1 - e^{-\lambda \beta(t')} \quad , \text{ com } \beta(0) = 0 . \quad (3.5)$$

em que: λ = Parâmetro ajustável; $\beta(t')$ = Variável de estado modificada.

A Equação 3.5 consiste na restrição do grau de cura pertencer ao intervalo [0,1].

O sistema foi resolvido por DASSL,1989. Nesse método, uma medida direta da taxa de calor liberada pela reação em sua forma adimensional, \dot{q} , foi considerada como a variável a ser ajustada na função objetivo, Equação 3.6. O valor do calor total da reação será estimado juntamente com os parâmetros cinéticos. Esse procedimento reduz a estimação dos erros uma vez que a função objetivo é diretamente associada à taxa de calor liberada.

$$f = \sum_{i=1}^{N_{exp}} (q_{estimado}^i - q_{exp}^i)^2 \quad (3.6)$$

3.4 Fluidodinâmica Computacional

Para facilitar a etapa de simulação, utilizou-se um código CFD (Computer Fluid Dynamics) em vez da concentração de esforços na programação de métodos numéricos para simulação do processo (MALISKA, 2004). Códigos CFD são estruturados em torno de algoritmos que tratam escoamento de fluidos, transferência de calor e reações químicas. Esses códigos são bastante eficientes e englobam uma grande área de aplicabilidade industrial. A utilização desse pacote computacional para o estudo do problema de pultrusão se justifica principalmente pela elevada capacidade de simular problemas que englobam transporte de calor acoplado a reações químicas em geometrias irregulares.

ANSYS CFX foi o software utilizado neste trabalho para simular o processo de pultrusão. Ele é baseado no método EbFVM (Element-based Finite Volume Methods) (MALISKA, 2004). Esse método é de volumes finitos que se assemelha ao método de elementos finitos na definição dos elementos e respectivas funções de forma para as interpolações no interior do elemento.

O CFX é um pacote computacional com grandes ferramentas para desenho de estruturas (*Design Modeller*), geração de malhas (*CFX Mesh*), cálculo numérico (*CFX SOLVER*) e pós-visualização dos resultados (*CFX POST*).

As etapas realizadas no simulador foram:

- Desenho da estrutura do molde;
- Definição das regiões (entrada e saída, aquecedores) e geração da malha;
- Definição das condições de contorno, parâmetros e equações;
- Execução do cálculo;
- Visualização dos resultados.

Desenho da estrutura do molde e definição das regiões e geração da malha

Por meio do software Ansys Workbench, desenha-se a estrutura do molde, dimensão da peça (perfil pultrudado), posição e dimensão dos aquecedores de acordo com o molde estudado da fábrica Cogumelo. A Figura 3.4 abaixo indica a estrutura desenhada do sistema molde-aquecedores-compósito.

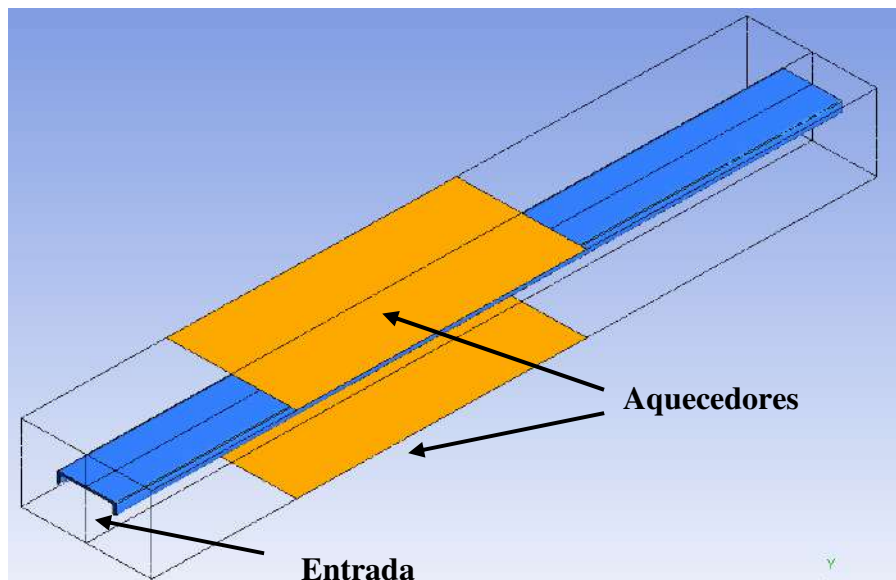


Figura 3.4. Desenho da estrutura (cavidade de geometria “C”).

A Figura 3.4 ilustra um molde de aço com dois aquecedores de seção retangular: um na parte superior e outro na inferior, tendo a geometria estudada um formado em “C”.

Tendo desenhada a estrutura do sistema de pultrusão, define-se em seguida a estrutura da malha pelo programa CFX Mesh, no qual é possível realizar um refinamento da malha em regiões que requerem um cálculo mais detalhado das equações de transporte. As malhas geradas no programa possuem tetraedros, prismas e pirâmides, sendo definida então como uma discretização não estruturada, onde não possui volumes de controle quebrados nas fronteiras do sistema. Esse tipo de discretização é muito utilizado para geometrias irregulares com contornos e saliências (MALISKA, 2004). A Figura 3.5 mostra o grau de refinamento da malha utilizado nas posteriores simulação e otimização do processo de pultrusão.

Essa malha foi obtida por meio de variação no grau de refinamento da mesma até o momento no qual não há variação significativa nos resultados da simulação, poupando esforço computacional.

Definição das condições de contorno e parâmetros

As condições de contorno e modelagem matemática são definidas no programa CFX PRE. Aí, são especificadas todas as propriedades físico-químicas de todos os materiais envolvidos no processo de pultrusão do compósito, como por exemplo: massa específica e capacidade térmica da resina, fração volumétrica da fibra e parâmetros cinéticos adquiridos no pacote computacional de estimação de parâmetros, ESTIMA. Estabelecido o cenário, a etapa de cálculo pode ser iniciada.

Execução do cálculo

Para a execução dos cálculos, utiliza-se o programa CFX SOLVER, principal programa do pacote ANSYS CFX, onde são definidas as técnicas numéricas de solução. Os resultados são obtidos da seguinte forma:

(a) O sistema de equações diferenciais é integrado sobre todos os volumes de controle da malha gerada. Esse procedimento é equivalente a aplicar a lei de conservação para cada volume separadamente.

(b) As equações diferenciais são transformadas em um sistema de equações algébricas e resolvidas iterativamente. O processo iterativo é requerido devido às não-linearidades das equações diferenciais. Para cada iteração, um erro, ou resíduo, é quantificado como medida da conservação global da propriedade transportada. A proximidade da solução final com a solução exata depende de uma série de fatores, tais como, tamanho e formato da malha e valores dos resíduos. No CFXTM, o resíduo (RMS) é obtido pelo cálculo da raiz quadrada da média dos resíduos de cada elemento no domínio de cálculo. No CFX-PRE, pode-se definir o limite mínimo do valor do RMS para a convergência de cálculo.

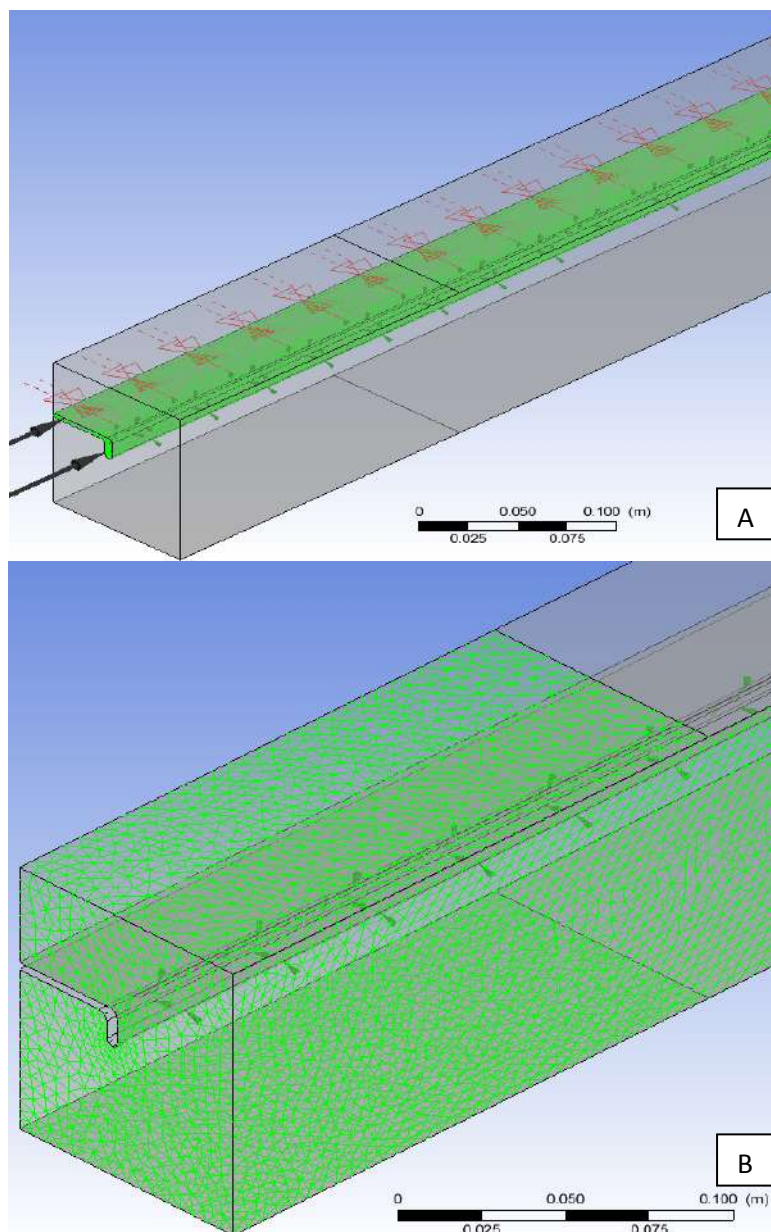


Figura 3.5. Grau de refinamento da malha. **A)** Compósito; **B)** Molde.

Visualização dos resultados

A visualização dos resultados é realizada por meio do programa CFX POST, no qual é possível verificar, dentre outros comportamentos, os perfis de temperatura e de cura ao longo do molde e exportar esses dados para outros programas de visualização gráfica.

3.5. Modelagem Matemática e Discretização das Equações

O problema estudado é descrito pelas equações abaixo, uma vez que considerou-se uma representação tridimensional, estacionário, com termo de geração de energia.

Região limitada pelo compósito:

$$\nabla(\rho_c C_{p_c} u_i T) = \nabla(k_c \nabla T) + Ca_o (1 - \phi) \Delta H_T r_a \quad (3.7)$$

$$\nabla(u_i \alpha) = K(T) f(\alpha) = r_a \quad (3.8)$$

Onde: $f(\alpha) = (1 - K'(T)\alpha^m)(1 - \alpha)^n$ é a equação que representa a cinética de reação da mistura composta de resina isoftálica e fibra de vidro;

Região limitada pelo molde:

$$\nabla(k \nabla T) = q \quad (3.9)$$

As condições de contorno, configuradas no CFX PRE, são:

$$k \nabla T = \sum_{i=1}^n q_i \quad \text{nos aquecedores}$$

$$k \nabla T = 0 \quad \text{na superfície do molde}$$

$\alpha = 0$ e $T = T_o$ na entrada da cavidade do molde.

Uma solução numérica é obtida integrando-se as equações em cada volume elementar. O método de volumes finitos utilizado, presente no trabalho SANTOS, 2009, está detalhado no Apêndice A.

3.6. Etapa de Otimização

A energia mínima necessária para realizar a cura do compósito dentro das especificações desejadas será calculada neste trabalho.

A potência de cada aquecedor, q_i , $i = 1, n$, onde há n aquecedores é dependente dos objetivos do processo, representado por uma ou mais funções objetivos. Nessa otimização, as variáveis de decisão são representadas pela variável q_i e a função objetivo que descreve a energia desprendida pelos aquecedores está representada pela Equação 3.10.

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^n A_i q_i \quad (3.10)$$

sujeita às seguintes restrições:

$$\alpha \geq \alpha_{\min}$$

$$q_{\min} \leq q \leq q_{\max}$$

Onde: α_{\min} , q_{\min} e q_{\max} são o grau de cura mínimo, taxa mínima de calor, taxa máxima de calor.

As restrições $g(\alpha) = \alpha_{\min} - \alpha$ são incorporadas na função objetivo por meio das funções penalidades quadráticas (HIMMENBLAU, 2001):

$$F = \sum_{i=1}^n A_i q_i + P(\alpha, \xi) \quad (3.11)$$

Onde $P(\alpha, \xi) = \xi \max[g(\alpha), 0]^2$. Portanto, quando $g(\alpha) > 0$, ou seja, o grau de cura α for menor que o grau de cura mínimo, α_{\min} , a função objetivo F_{obj} é penalizada. Com efeito, a função penalidade segue as seguintes condições:

$$P(\alpha, \xi) \geq 0, \forall \alpha$$

$$P(\alpha, \xi) = 0 \text{ para todo } \alpha \text{ viável, ou seja, } \alpha \geq \alpha_{\min}.$$

De acordo com a formulação do problema, para calcular $g(\alpha)$ é preciso resolver o sistema de equações diferenciais que representam o modelo de modo a calcular o valor do grau de cura. O método de otimização utilizado para minimizar a função objetivo é a Técnica de Enxames de Partículas. Nesse método, os valores de q_i são estimados a cada iteração dentro do intervalo de restrições. Considerando-se o molde representado na Figura 3.6.

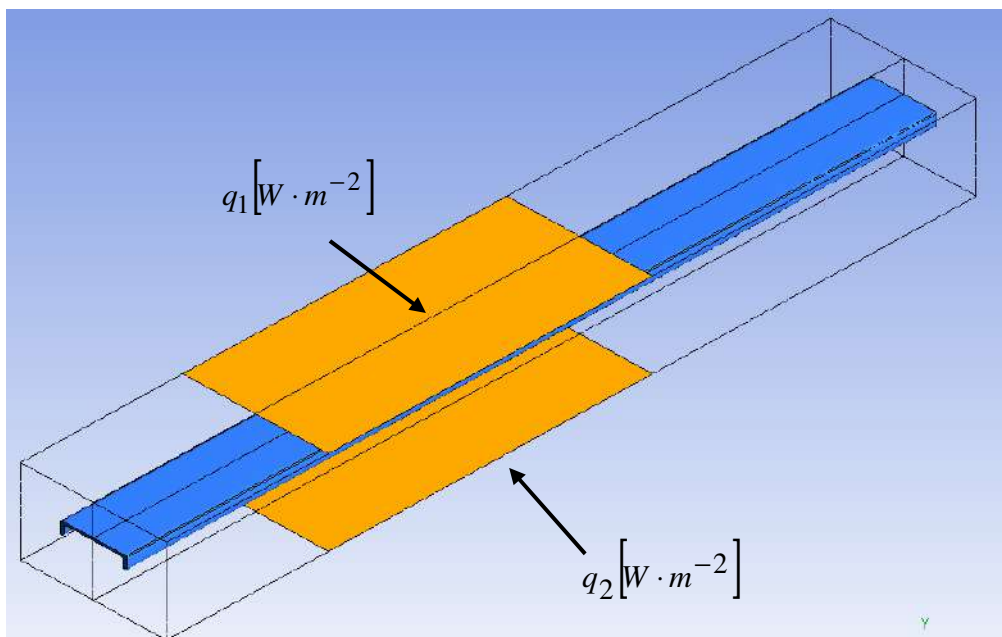


Figura 3.6. Molde de pultrusão com dois aquecedores.

Logo, o problema em estudo apresenta duas variáveis de decisão para minimizar a função objetivo relacionada ao gasto energético dos aquecedores. O quadro abaixo apresenta a formulação geral do problema de otimização:

$$F_{\min} = \min \left\{ \sum_{i=1}^n q_i + P(\alpha, \xi) \right\}$$

$$g(\alpha) = \alpha_{\min} - \alpha$$

$$q_{\min} \leq q \leq q_{\max}$$

$$P(\alpha, \xi) = \xi \max[g(\alpha), 0]^2$$

$$\nabla(\rho_c C_{p_c} uT) = \nabla(k_c \nabla T) + Ca_o (1 - \phi) \Delta H_i r_a$$

$$\nabla(k \nabla T) = 0$$

$$r_a = K(T) f(\alpha) = \nabla(u \alpha)$$

$$f(\alpha) = (1 - K(T) \alpha^m)(1 - \alpha)^n$$

$$k \nabla T = \sum_{i=1}^n q_i \text{ nas regiões de aquecimento.}$$

$$k \nabla T = 0 \text{ na superfície do molde.}$$

$$\alpha = 0 \text{ e } T = T_o \text{ na entrada da cavidade do molde.}$$

3.6.1. Técnica de Enxames de Partículas

A Técnica de Enxames de Partículas é um algoritmo baseado no comportamento de organismos sociais, como um enxame de abelhas ou cardumes de peixes, em que cada elemento da população (partícula) modifica sua posição com o tempo. Cada partícula se movimenta de acordo com a posição das demais partículas, levando em consideração sua melhor posição e melhor posição do conjunto de todas as partículas (SCHWAAB *et al.*, 2008). Dessa maneira, a cada iteração do algoritmo, o melhor valor encontrado pelas partículas (função-objetivo) é gravado. Como se trata de um método estocástico, não é garantido que o algoritmo encontre o mesmo valor ótimo, porém, quanto maior o número de partículas, maior a probabilidade de se encontrar um valor próximo ao ponto ótimo. Para maior detalhamento do método, ver Apêndice B.

Na otimização abordada onde as variáveis de decisão são os fluxos térmicos dos aquecedores, utilizaremos a técnica presente em SANTOS, 2009 a qual acopla a Técnica de Enxames ao CFX.

3.6.2. Interface de Comunicação do CFX com a Técnica de Enxames de Partículas

A estratégia de otimização baseia-se em aliar um pacote CFD, ANSYS CFX, a Técnica de Enxames de Partículas. Esse acoplamento mostrou-se necessário visto que o CFX não disponibiliza um pacote de otimização. Para isso, foi implementado um programa capaz de realizar essa interface de comunicação, escrito na linguagem de programação Fortran 90.

Esse software primeiro carrega um arquivo, gerado no CFX-PRE, o qual possui as informações que contêm as variáveis da simulação. Depois, esse arquivo é modificado pela substituição dos valores antigos da variável de decisão do problema, por novos valores estimados pelo algoritmo de otimização. Assim, o CFX SOVER é iniciado com o arquivo .def modificado para realizar os cálculos. Ao final da simulação, o software lê os valores das variáveis calculadas, os quais se encontram em um arquivo de saída, e as transfere para o algoritmo de otimização realizar os cálculos da função objetivo e restrições. Essa sequência de cálculo se repete por um determinado número máximo de iterações, configurado no algoritmo da Técnica de Enxames. O fluxograma que resume a estratégia de otimização sugerida pode ser visualizado na Figura 3.7.

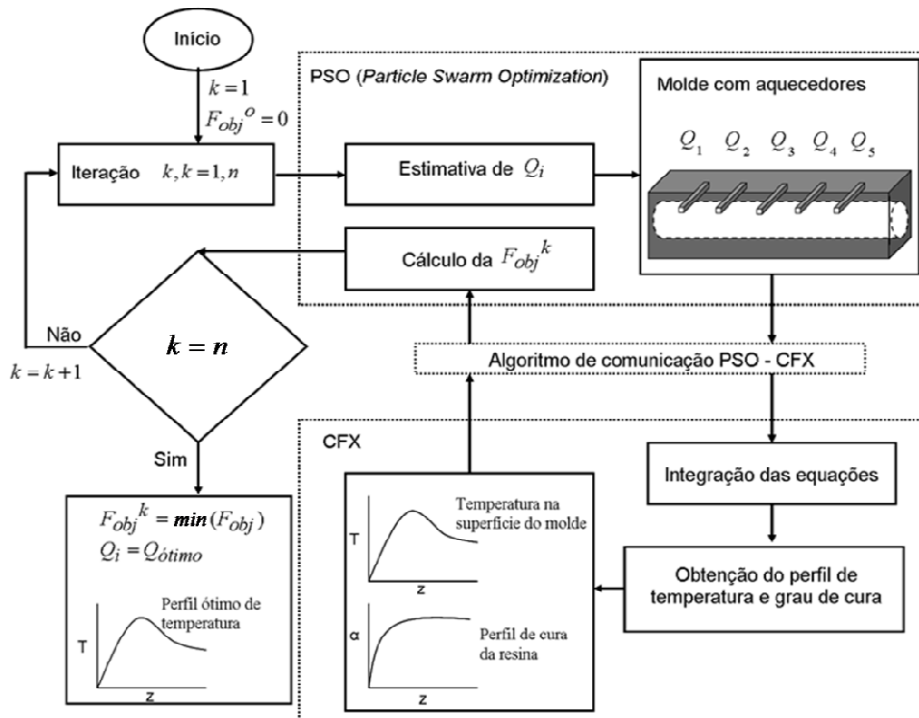


Figura 3.7. Esquema da interface de comunicação Técnica de Enxames – CFX.

4.1. Resultados Experimentais

A fim de monitorar o grau de cura da reação pelo calor liberado, utilizou-se a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura, DSC. As Figuras 4.1 a 4.4 mostram as varreduras de temperatura realizadas para quatro valores de taxas de aquecimento.

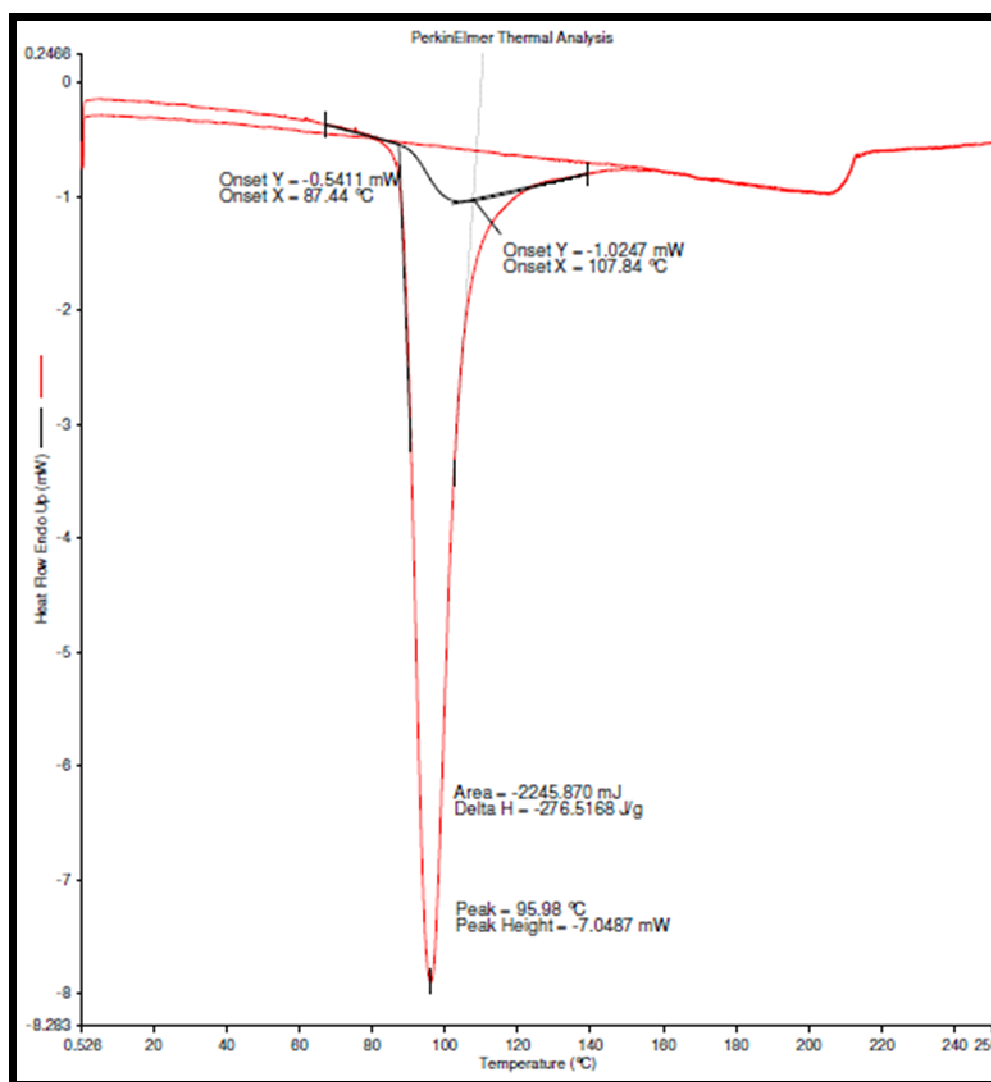


Figura 4.1. Análise do DSC da resina a 2°C/min, com delta de entalpia de -276,5 J/g.

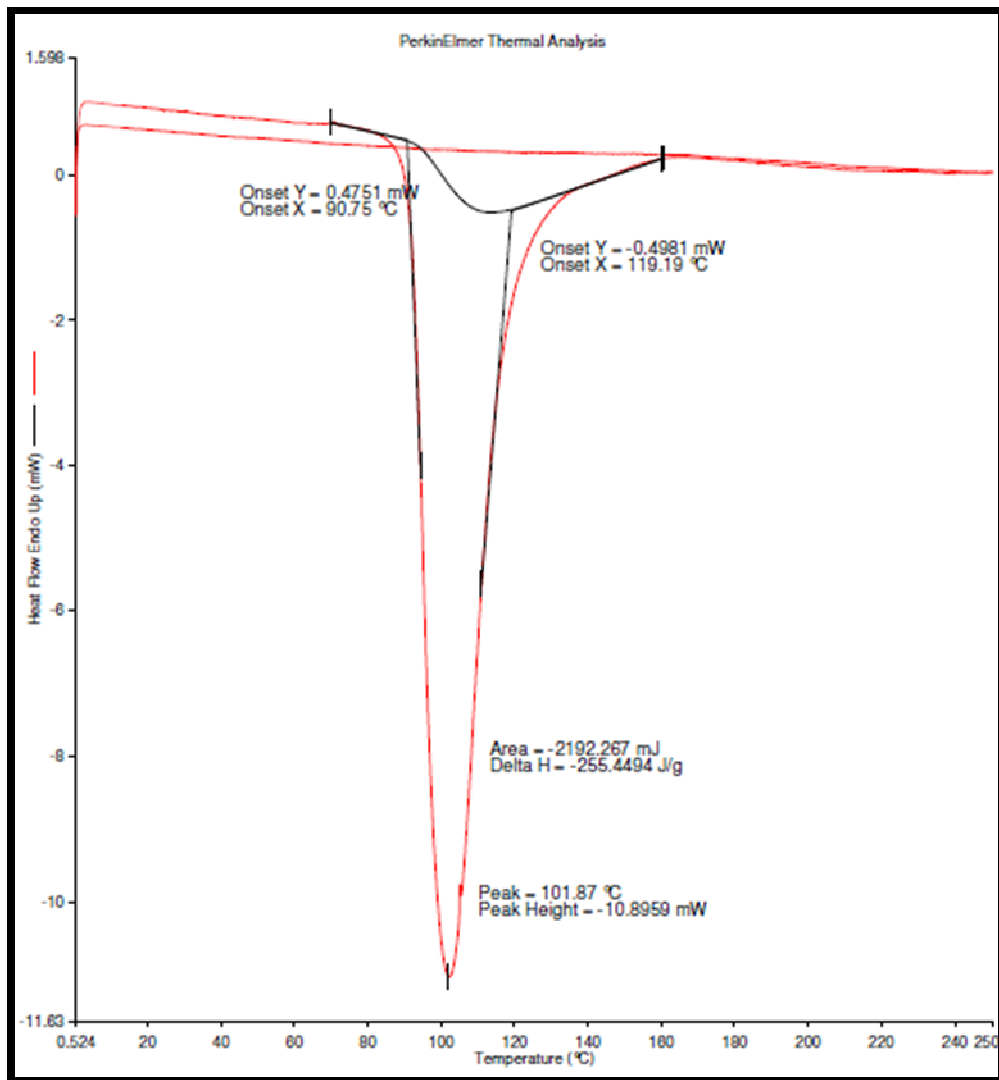


Figura 4.2. Análise do DSC da resina a 5°C/min, com delta de entalpia de -255,4 J/g.

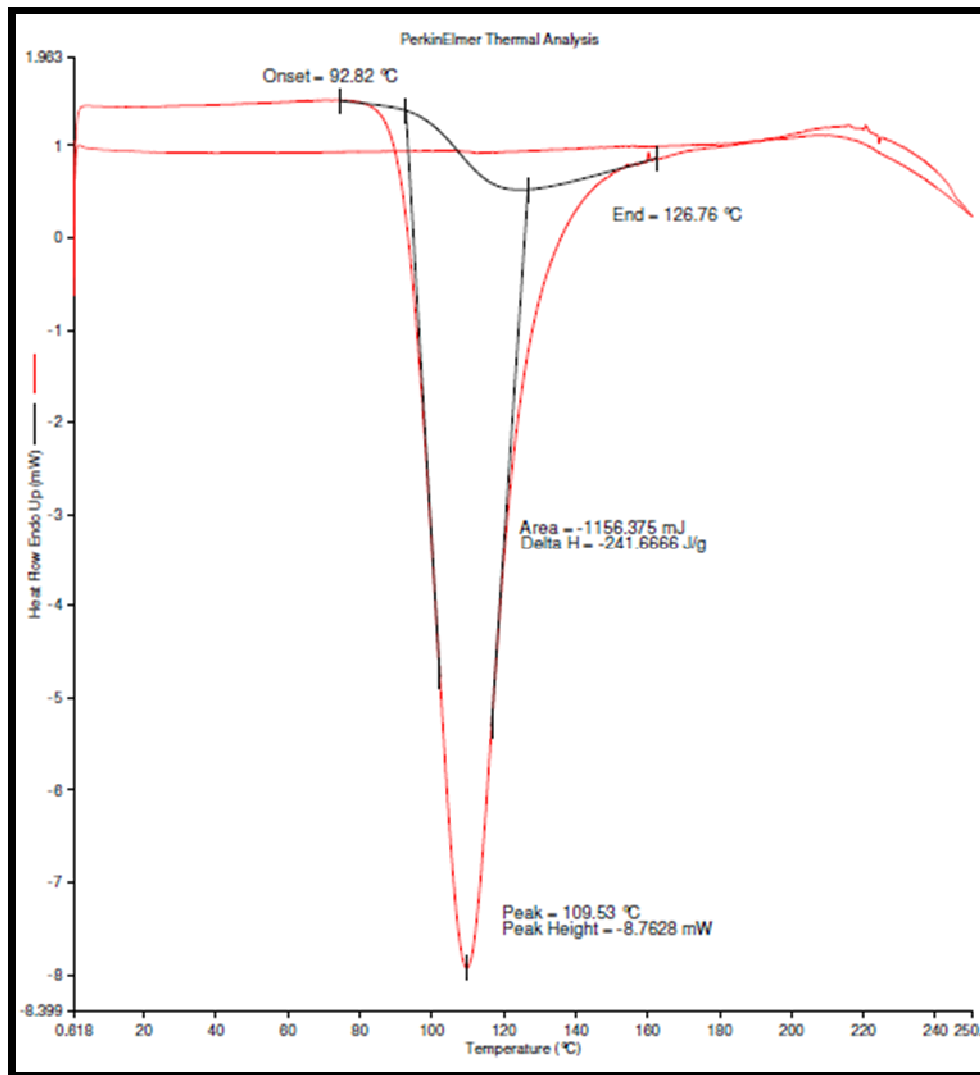


Figura 4.3. Análise do DSC da resina a 10°C/min, com delta de entalpia de -241,7 J/g.

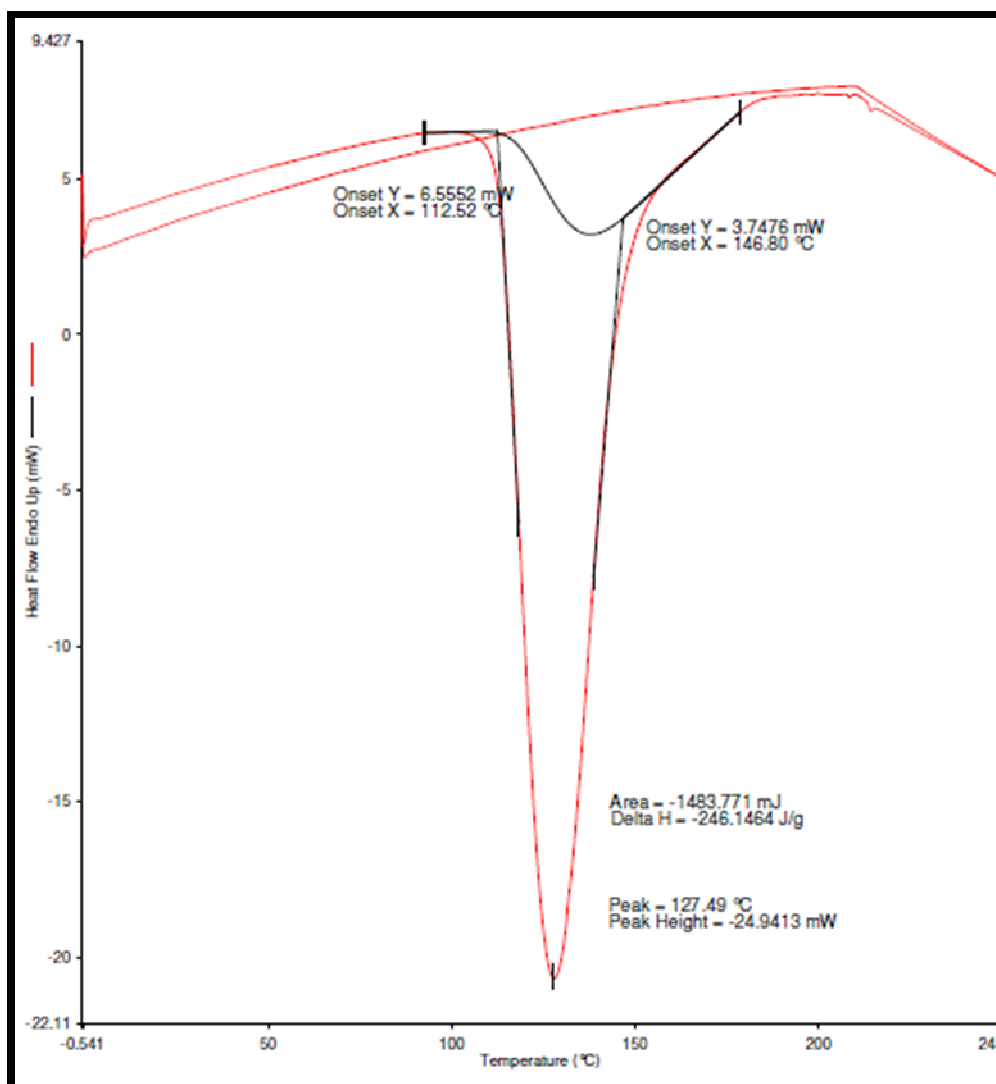


Figura 4.4. Análise do DSC da resina a 20°C/min, com delta de entalpia de -246,1 J/g.

Observa-se, pelas curvas geradas pelo DSC, que a reação de cura da resina é exotérmica, cuja entalpia está diretamente relacionada à área do pico apresentado. Os picos com cavidades para cima, dos termogramas, para as reações de cura da resina evidenciam a exotermicidade da reação.

As análises de DSC representadas nas Figuras 4.1 a 4.4 apresentaram comportamentos inesperados quanto ao perfil da curva, indicando um possível erro experimental. Logo foram realizadas novas análises que deram origem as curvas presentes nas Figuras 4.5 a 4.8.

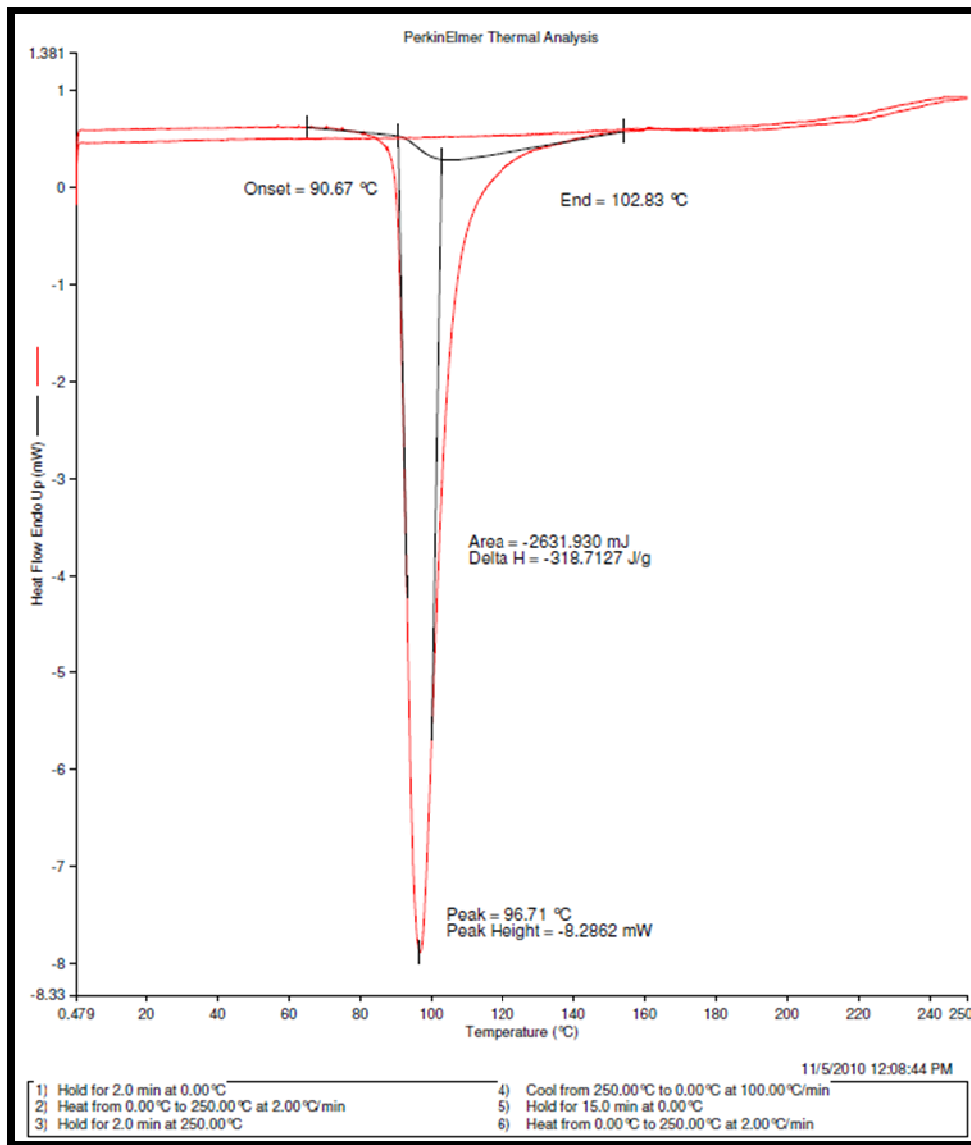


Figura 4.5. Segunda análise do DSC da resina a 2°C/min, com delta de entalpia de -319J/g.

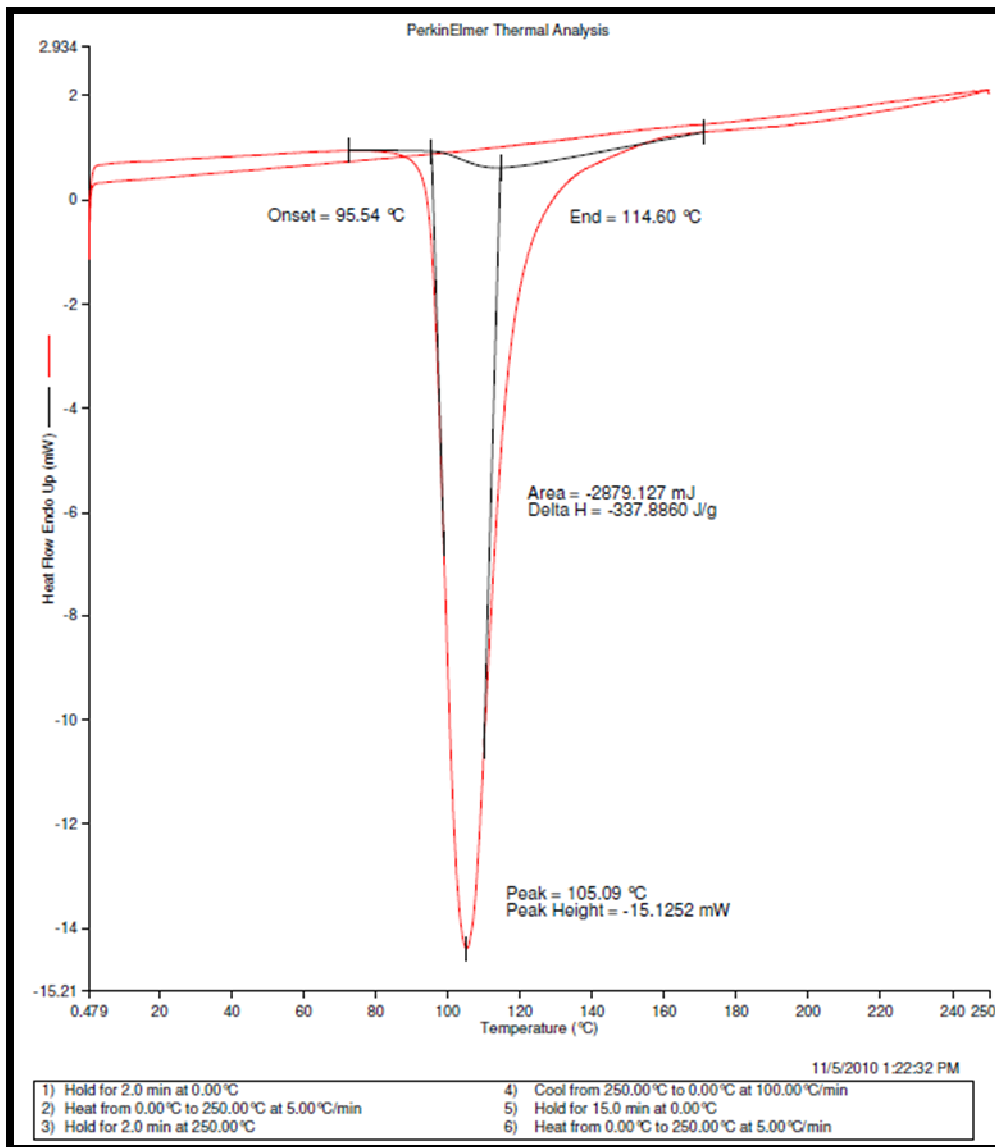


Figura 4.6. Segunda análise do DSC da resina a 5°C/min, com delta de entalpia de -338J/g.

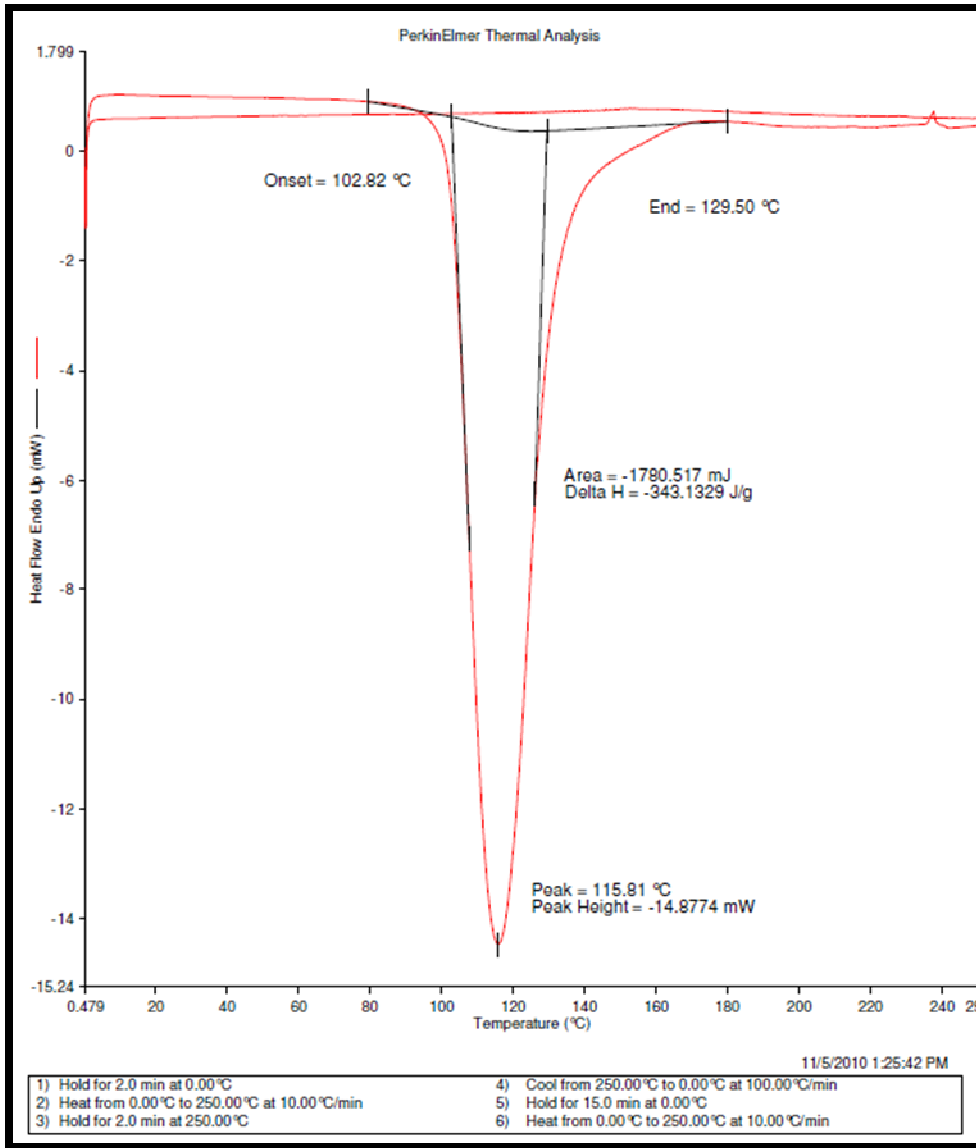


Figura 4.7. Segunda análise do DSC da resina a 10°C/min, com delta de entalpia de -343J/g.

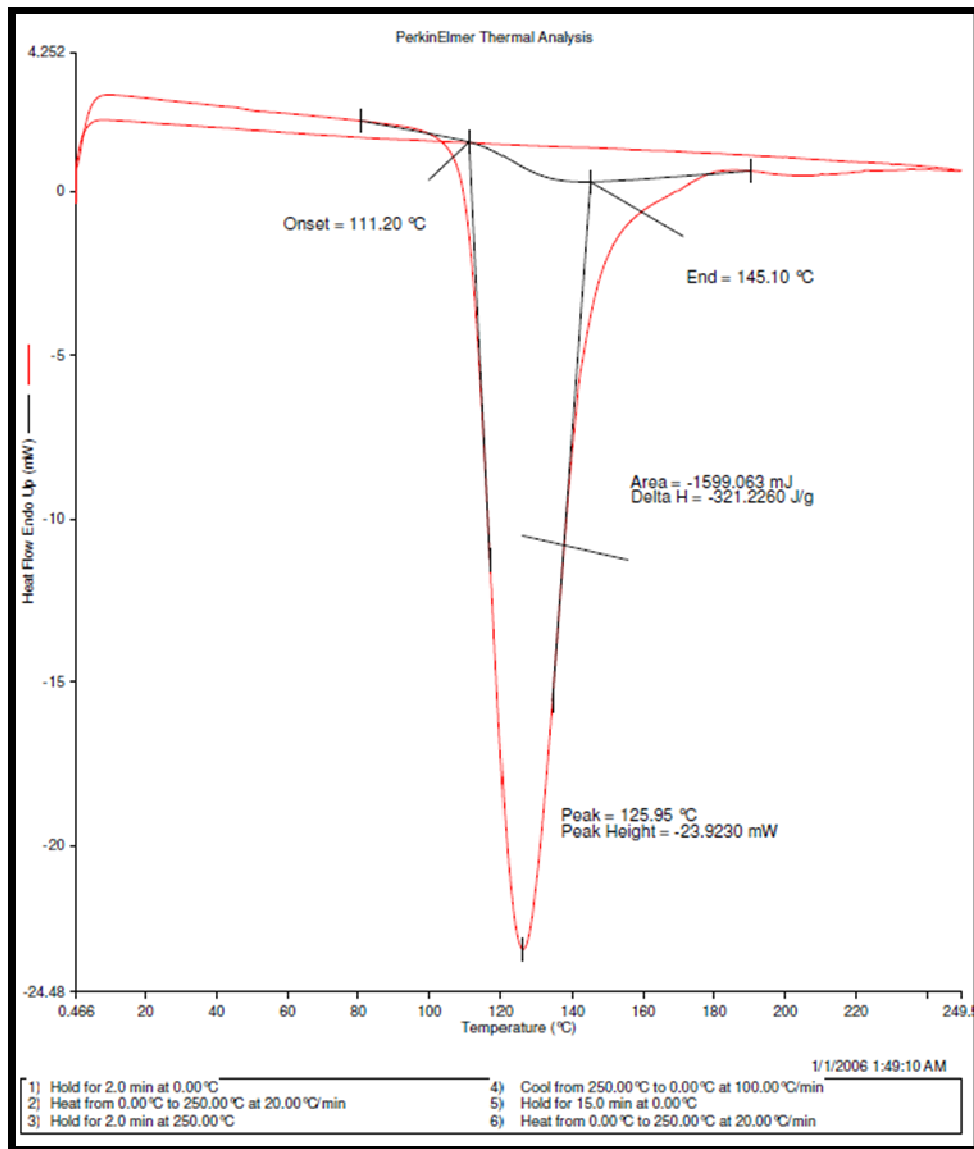


Figura 4.8. Segunda análise do DSC da resina a 20°C/min, com delta de entalpia de - 321J/g.

No gráfico de resultados do DMA, conforme mostra a Figura 4.9, podem-se observar o módulo de armazenamento, $E' = 1,305 \times 10^8$ Pa, e a $\tan \delta = 0,265$. Com a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento, obtemos o $\tan \delta$; dessa forma, temos que o módulo de perda é $3,458 \times 10^7$ Pa.

A temperatura de transição vítrea pode ser detectada pelo pico da curva de $\tan \delta$ versus temperatura, ou seja, 150,8°C. Nela, ocorrem transformações em nível molecular, relacionadas a um movimento significativo das cadeias

moleculares.

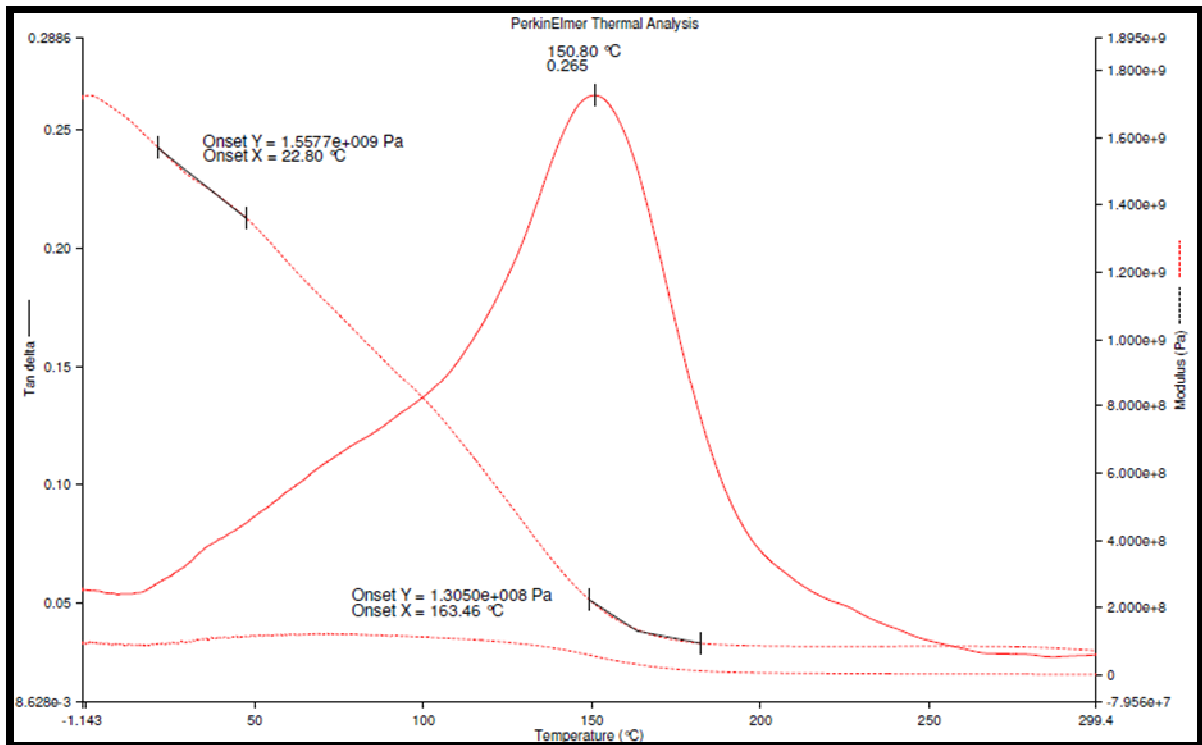


Figura 4.9. Análise do DSC da resina a 20°C/min, com delta de entalpia de -321J/g.

4.2. Parâmetros Cinéticos

A partir da análise das curvas térmicas do DSC, coletaram-se os dados de taxa de calor, que por seguinte foram utilizados como entrada no programa de estimação de parâmetros do modelo autocatalítico da resina.

Esse programa visa minimizar o erro quadrático entre a curva experimental e a estimada, encontrando assim os parâmetros ótimos, onde o valor da função objetivo é mínimo.

Ao utilizar os dados das curvas presentes nas Figuras 4.5 a 4.8 obteve-se a seguinte estimação, presente na Figura 4.10. A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos, onde os parâmetros E1 e E2 estão relacionados à energia de ativação da reação de cura, m e n estão relacionados à ordem da reação e A1 e A2 são os fatores pré-exponenciais.

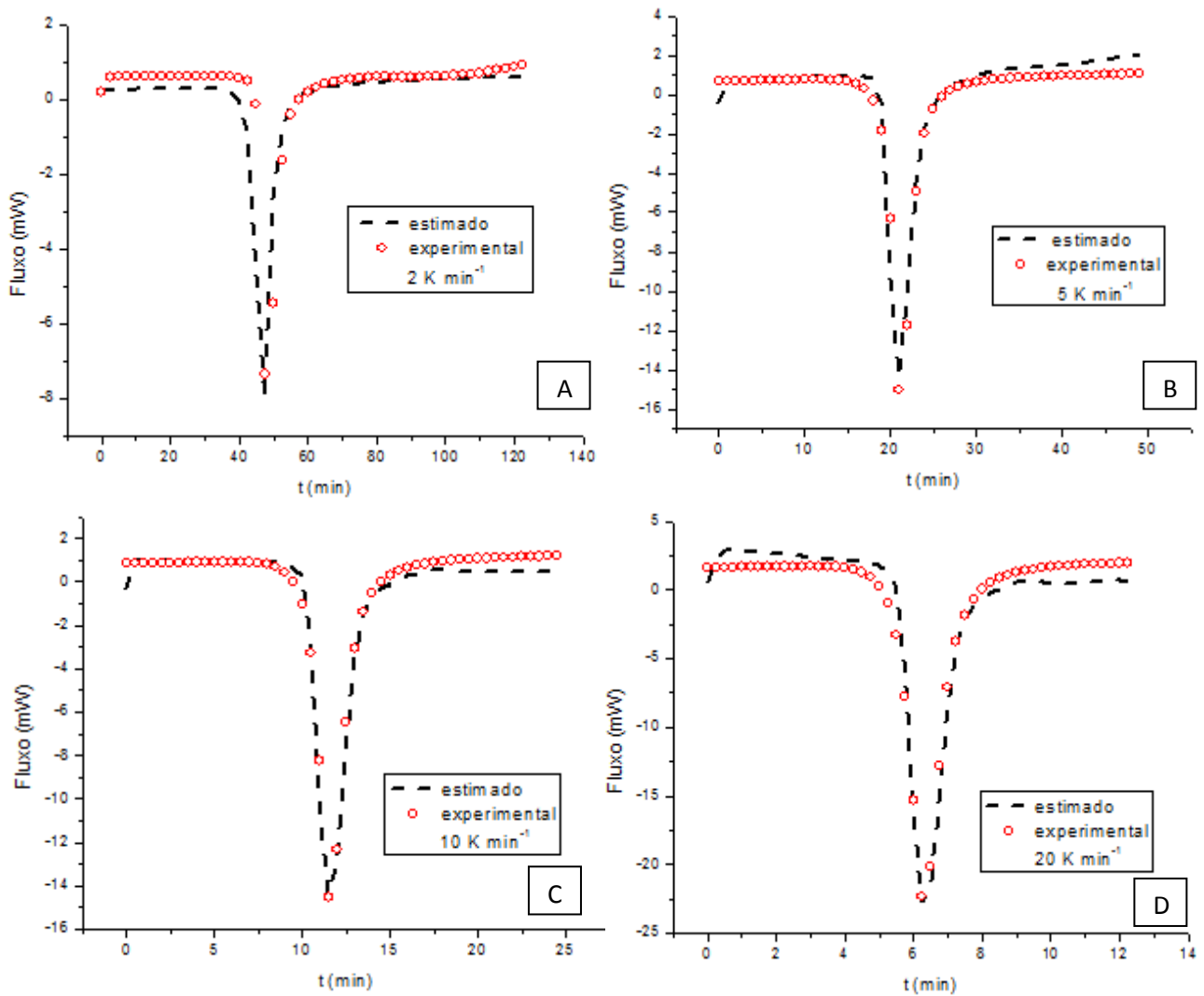


Figura 4.10. Estimação dos parâmetros cinéticos. A partir da segunda análise no DSC, a uma taxa de aquecimento de:

A) 2K/min B) 5K/min C) 10K/min D) 20K/min.

Tabela 4.1. Parâmetros cinéticos estimados a partir da segunda análise do DSC.

Parâmetros	Valor
E1	124,62 kJ/mol
E2	48,03 kJ/mol
A1	$0,11730368 \cdot 10^{+17} \text{ min}^{-1}$
A2	$0,14467746 \cdot 10^{+08} \text{ min}^{-1}$
m	1,52
n	2,20
DH	-384,25 kJ/kg
Função Objetivo	10,5859

Com esses valores, foi simulado o processo de pultrusão, porém não houve convergência no método utilizado no CFX. Como o método de estimação é não

determinístico, há a possibilidade de encontrar um valor mínimo matematicamente possível, no entanto fisicamente inviável.

Logo, escolheu-se utilizar a primeira análise do DSC, devido à falta de tempo para realizar uma nova estimativa de parâmetros cinéticos. Dessa forma, obteve-se um novo mínimo da função objetivo.

Ao utilizar os dados das curvas presentes nas Figuras 4.1 a 4.4, obteve-se a seguinte estimativa dos parâmetros cinéticos apresentada na Figura 4.11 e na Tabela 4.2.

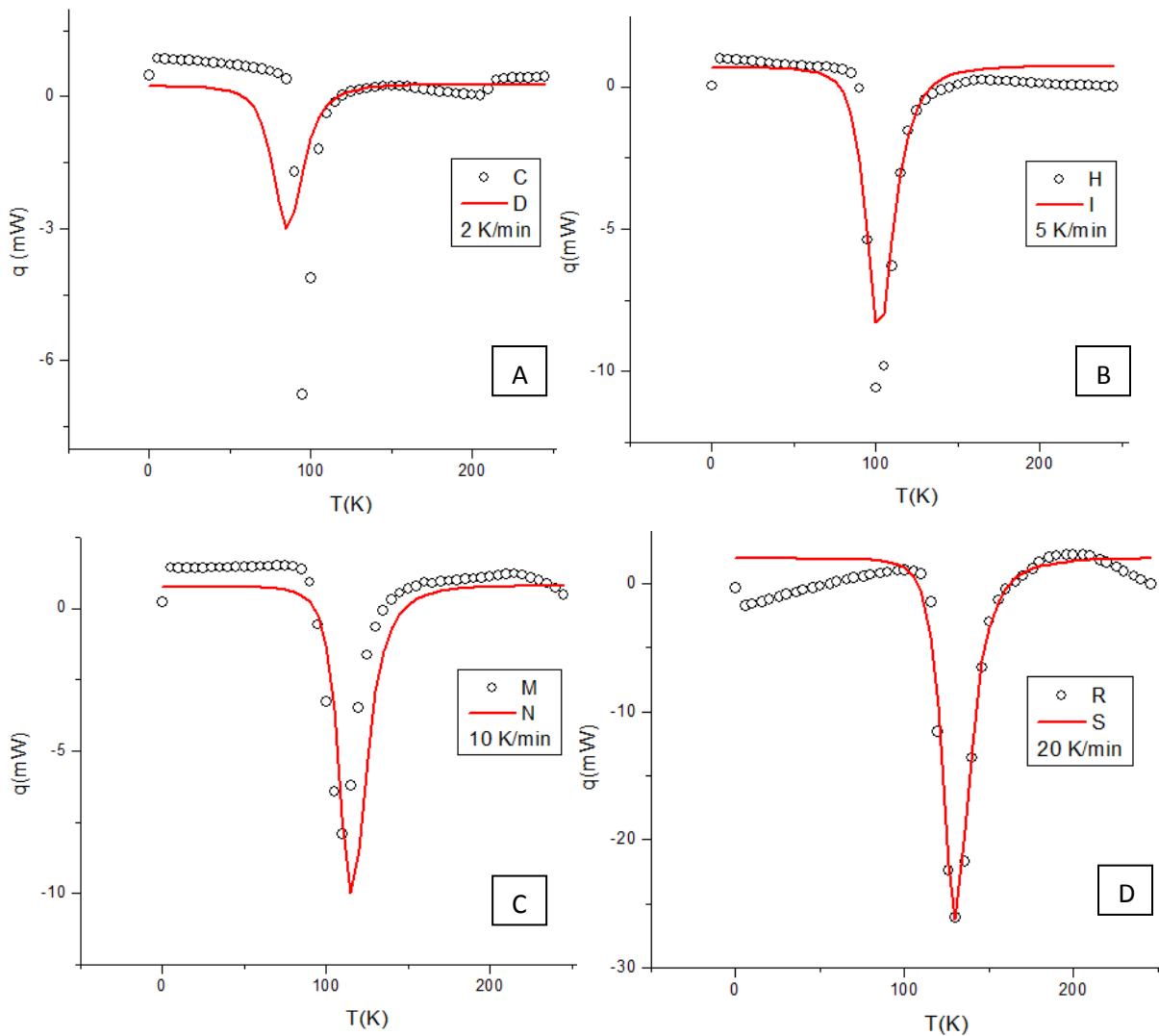


Figura 4.11. Estimativa dos parâmetros cinéticos. A partir da primeira análise no DSC a uma taxa de aquecimento de:

B) 2K/min B) 5K/min C) 10K/min D) 20K/min.

Tabela 4.2. Parâmetros cinéticos estimados a partir da primeira análise do DSC.

Parâmetros	Valor
E1	5,5243 kJ/mol
E2	64,3909 kJ/mol
A1	$0,1113055 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$
A2	$0,1282885 \cdot 10^{+10} \text{ min}^{-1}$
m	0,10043639E+01
n	0,19819287E+01
DH	-342,98 kJ/kg
Função Objetivo	16,701277

4.3. Simulação do Processo de Pultrusão

A geometria estudada no processo de pultrusão para produção de compósito polimérico foi a de uma seção transversal em formato de um “C”, conforme mostra a Figura 4.12 e 4.14.

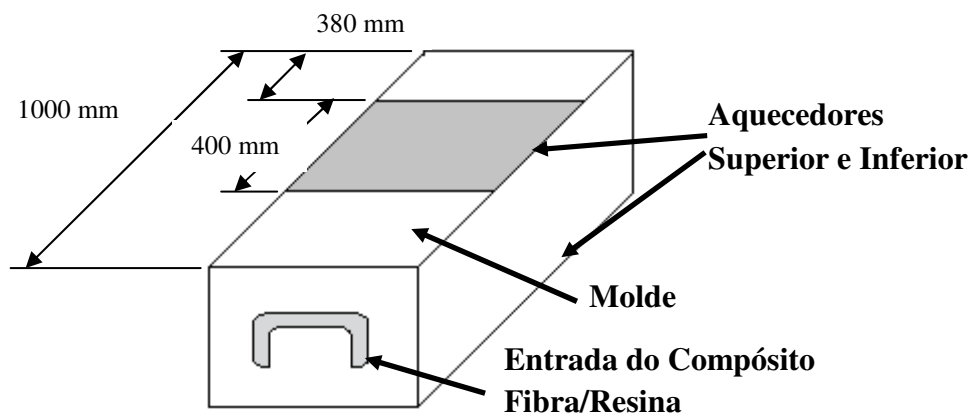


Figura 4.12. Dimensões do molde de pultrusão estudado.

O molde da Figura 4.12 é constituído por dois aquecedores, sendo um na superfície superior e outro na inferior. O compósito estudado, de seção “C”, possui as dimensões conforme mostra a Figura 4.13.

Os parâmetros físicos do problema, referentes à resina poliéster e fibra de vidro, são descritos nas Tabelas 4.3, onde os dados foram obtidos pela empresa e pelos artigos HAN *et al* 1986 e IDICULA *et al* 2006.

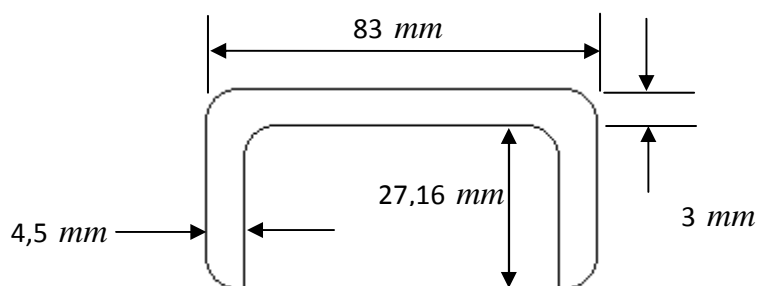


Figura 4.13. Dimensões do compósito com seção transversal de geometria “C”.

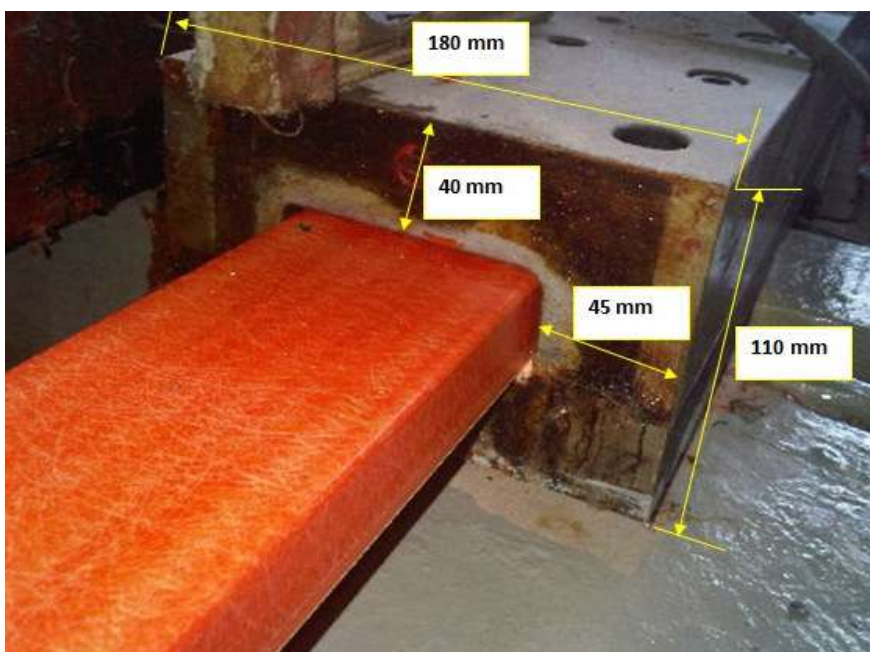


Figura 4.14. Dimensões da área transversal de geometria “C” do molde da empresa parceira.

Com o objetivo de avaliar e validar a simulação do processo de pultrusão utilizando o Ansys CFX, compararam-se os resultados obtidos com os resultados obtidos na prática pela empresa parceira. Para tal, simulou-se o processo com as mesmas condições de operação, com o fluxo de calor de 17361 W/m^2 , o que corresponde a uma potência de 2500 W, e avaliaram-se os resultados do perfil de temperatura e de grau de cura do processo simulado.

O molde dimensionado anteriormente foi construído no ANSYS WORKBENCH e foi utilizada, para a simulação, uma malha de cálculo com 798574 elementos tetraédricos, tendo 162616 nós.

Tabela 4.3. Parâmetros físicos.

Propriedade	Valor
Fração volumétrica de fibra ϕ	0,4
Densidade da resina ρ_r	1190 kg · m⁻³
Densidade da fibra ρ_f	2560 kg · m⁻³
Condutibilidade térmica da resina k_r	0,181 (J/m.s)
Condutibilidade térmica da fibra k_f	1,04 (J/m.s)
Capacidade térmica da resina C_{pr}	1408 (J/kg.K)
Capacidade térmica da fibra C_{pf}	640 (J/kg.K)
Temperatura de entrada T_o	298 K
Concentração mássica de resina na entrada C_{ao}	1100 kg · m⁻³
Calor de reação ΔH_r	-342.98 (J/g)

Segundo estudos (SANTOS 2009, HAN *et al* 1986, SANTIAGO *et al.* 2003), a velocidade interfere no perfil de temperaturas de forma que quanto maior esse valor, maior a temperatura necessária para curar o material. Devido a dificuldades numéricas para resolver o modelo no CFX, foi utilizada a velocidade de puxamento de 6 mm.s⁻¹, em vez do valor experimental de 11 mm.s⁻¹ da empresa parceira. Esse valor foi escolhido baseando-se em valores utilizados na maioria dos trabalhos que abordam a simulação desse processo. Com essa consideração, espera-se que ao comparar o perfil térmico obtido numericamente com o experimental, visualize-se um deslocamento da curva de temperatura em função do comprimento do molde, assim como do perfil de cura. Logo, nosso objetivo maior é interpretar o comportamento físico do problema e avaliar se os resultados numéricos condizem com a interpretação experimental e descrita na literatura de compósitos poliméricos.

A Figura 4.15 ilustra o perfil de temperaturas do molde de pultrusão simulado.

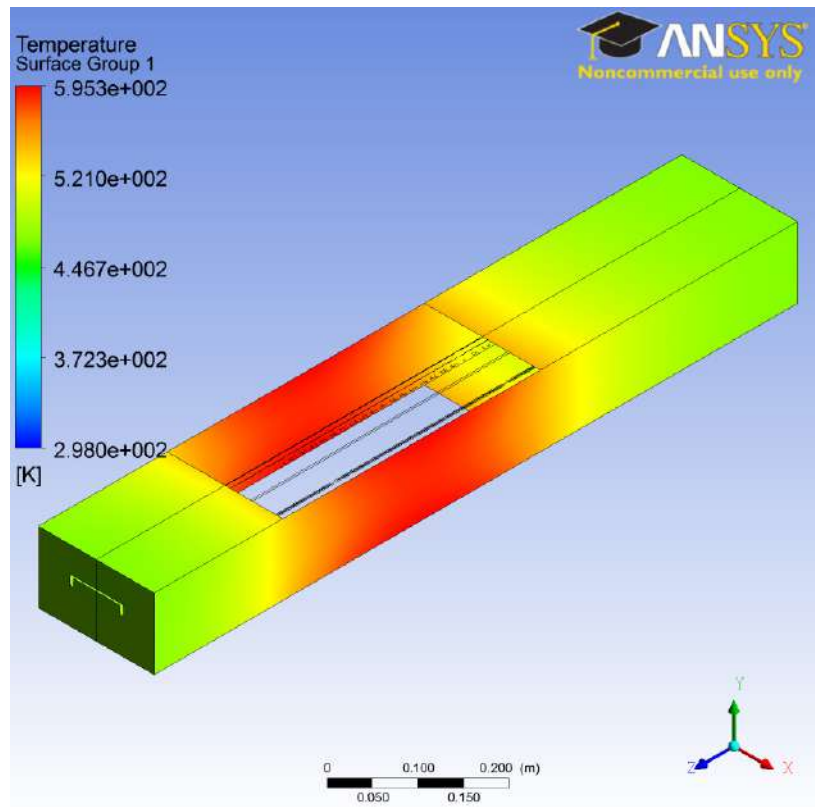


Figura 4.15. Perfil de temperatura do molde na velocidade de $6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pode-se verificar que ao longo do molde a peça possui praticamente temperatura constante, próximo a 440 K, com exceção da zona de aquecimento, a qual apresenta a maior temperatura, em torno de 590K.

A Figura 4.16 apresenta o perfil de temperaturas no compósito. Verifica-se que a temperatura na superfície do compósito apresenta comportamento similar ao do molde, porém com uma temperatura máxima inferior.

Na Figura 4.17, pode-se observar o comportamento do perfil de temperaturas no centro do compósito ao longo do molde e dessa forma compará-lo com o perfil experimental fornecido pela empresa parceira.

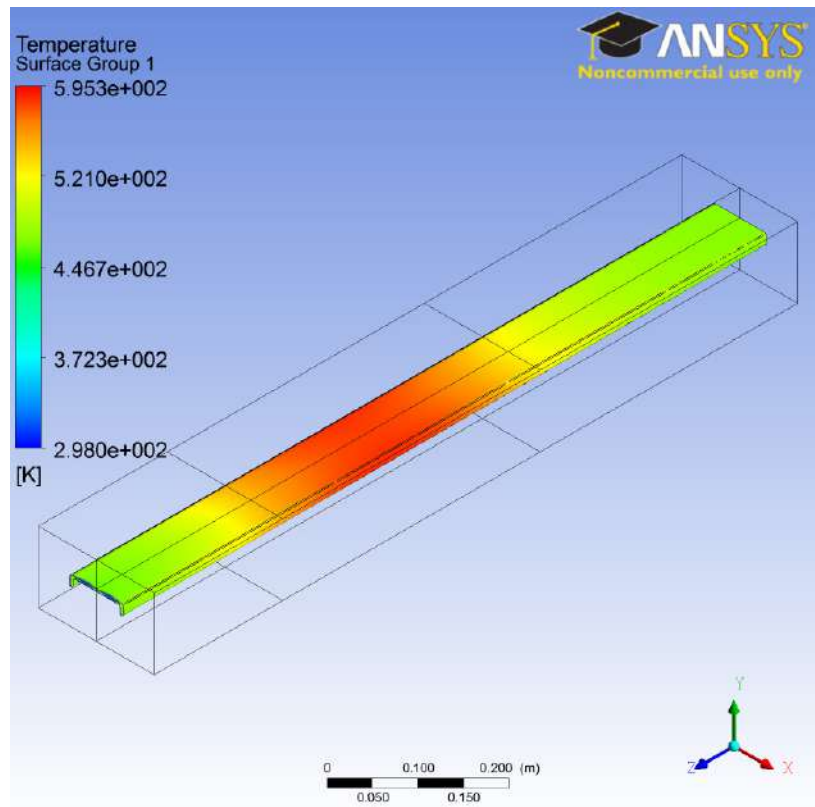


Figura 4.16. Perfil de temperatura na superfície do compósito na velocidade de $6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

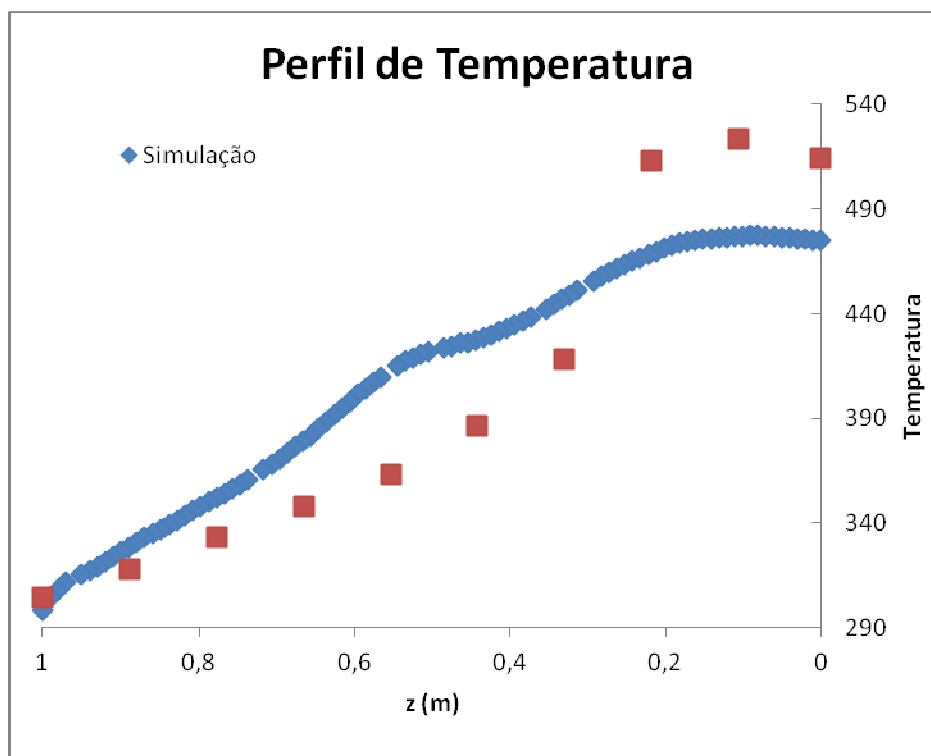


Figura 4.17. Perfil de temperatura no centro do compósito na velocidade de $6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Observa-se que o perfil de temperatura calculado apresenta a mesma tendência que o perfil obtido pela empresa: com elevação da temperatura até um valor máximo, de aproximadamente 475K próximo à saída do molde, porém no perfil da empresa houve decréscimo mais significativo de temperatura após o pico. A diferença do valor da velocidade, mencionada anteriormente, pode ter ocorrido devido a uma má estimativa dos parâmetros cinéticos do modelo autocatalítico, dado que a função objetivo pode apresentar múltiplos mínimos locais, levando a um resultado que não seja o mínimo global da função-objetivo. Além disso, pode haver erro na obtenção da curva experimental devido a erros esperados de medição.

O pico de temperatura ocorre onde a reação libera maior quantidade de calor aquecendo o material. Por consequência, o grau de cura é mais acentuado nessa região.

Na Figura 4.18, observa-se o perfil de cura do compósito ao longo do molde. A resina entra no molde com grau de cura nulo e à medida em que é puxada a reação de cura ocorre, atingindo 99,8% de conversão ao final do molde. Conforme observado, a resina inicia sua cura nas laterais superiores do molde e se pronuncia mais na região do maior aquecimento do mesmo, observado na Figura 4.17.

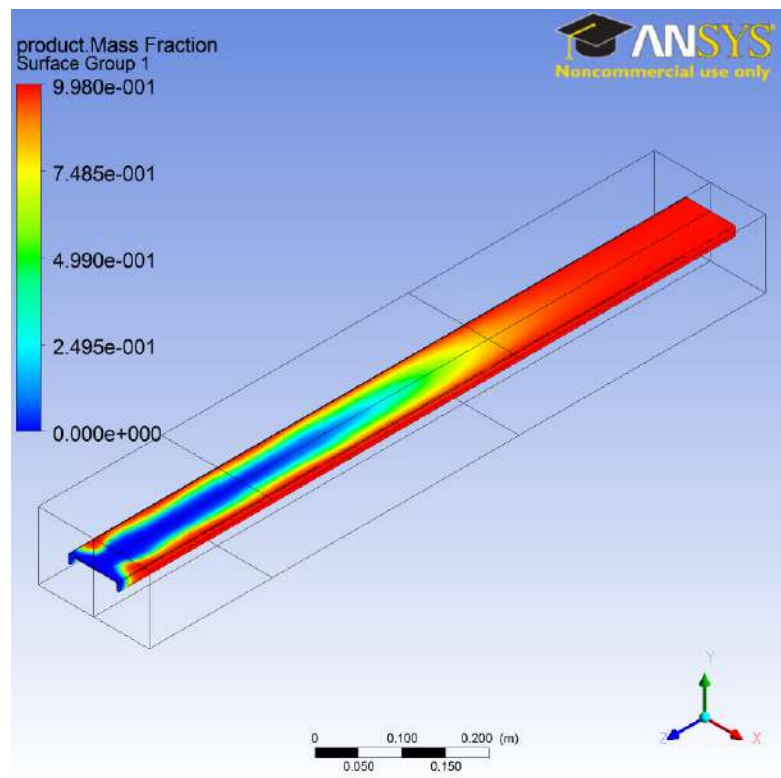


Figura 4.18. Grau de cura do na velocidade de $6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

A Figura 4.19 mostra planos perpendiculares ao eixo longitudinal do compósito, indicando o perfil de cura nos mesmos. Os resultados revelaram que a resina entra no molde com grau de cura nulo e, enquanto o compósito é puxado, a cura ocorre preferencialmente nas extremidades do mesmo. Tal resultado pode ser explicado pela geometria irregular da peça, a qual dificulta a cura uniforme da resina. No entanto, na região de saída, a resina estava uniformemente curada.

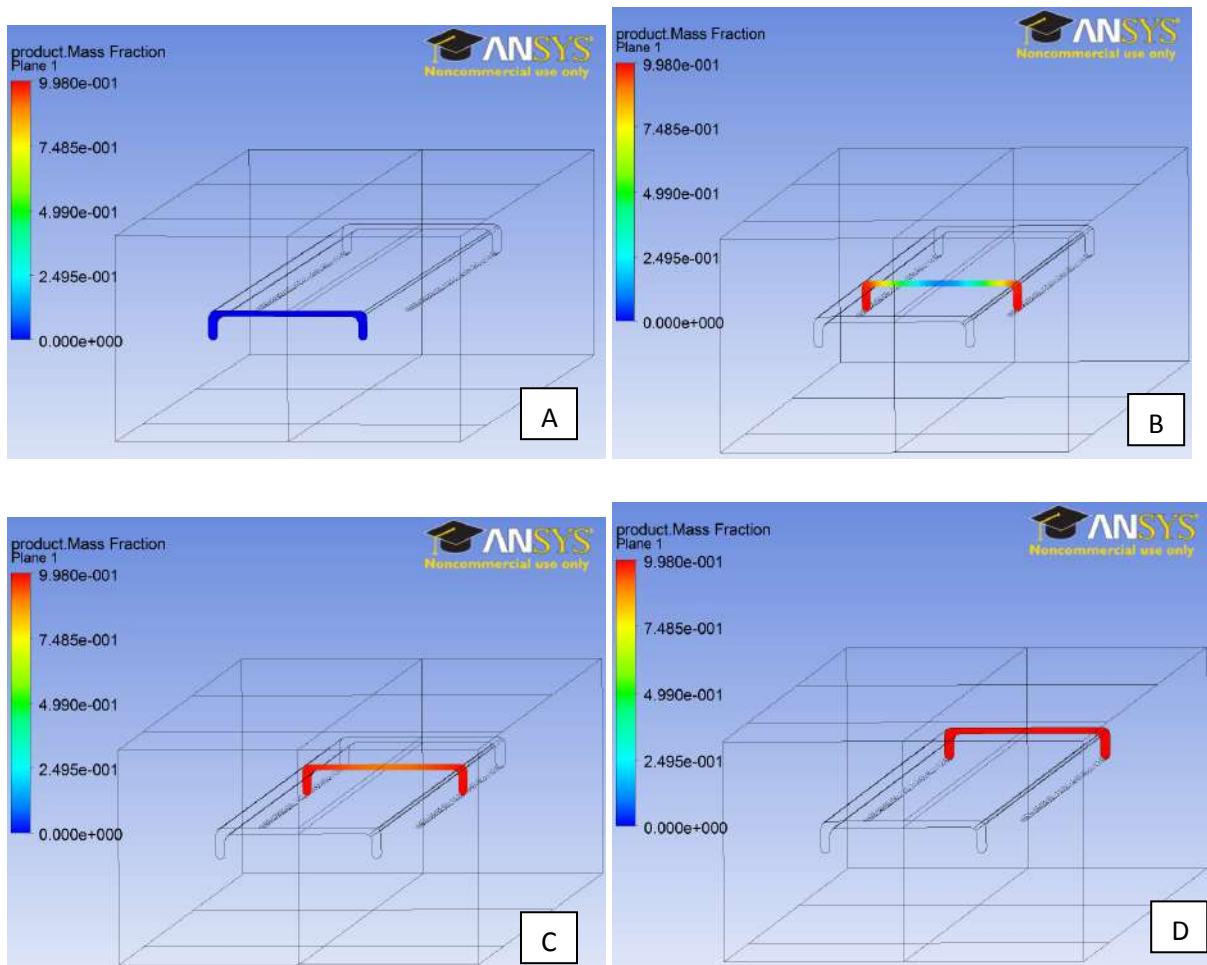


Figura 4.19. Perfil de cura na velocidade de $6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$: A) 100cm, entrada do compósito no molde; B) 60cm; C) 30cm; D) 0cm, saída do molde.

Na Figura 4.20, mostra-se o perfil de cura no centro do compósito ao longo do molde. Observa-se que há uma tendência de cura mais pronunciada no estágio final da passagem do material pelo molde, onde a região apresenta maior aquecimento, conforme observado pelo perfil de temperaturas na Figura 4.17.

A otimização desse processo será abordada no próximo tópico, onde se fará uma comparação com os resultados obtidos nessa simulação. Essa otimização visa calcular a

taxa de aquecimento mínima de cada aquecedor suficiente para curar a resina de forma gradual até um grau de cura mínimo desejado, obtendo assim uma economia de energia.

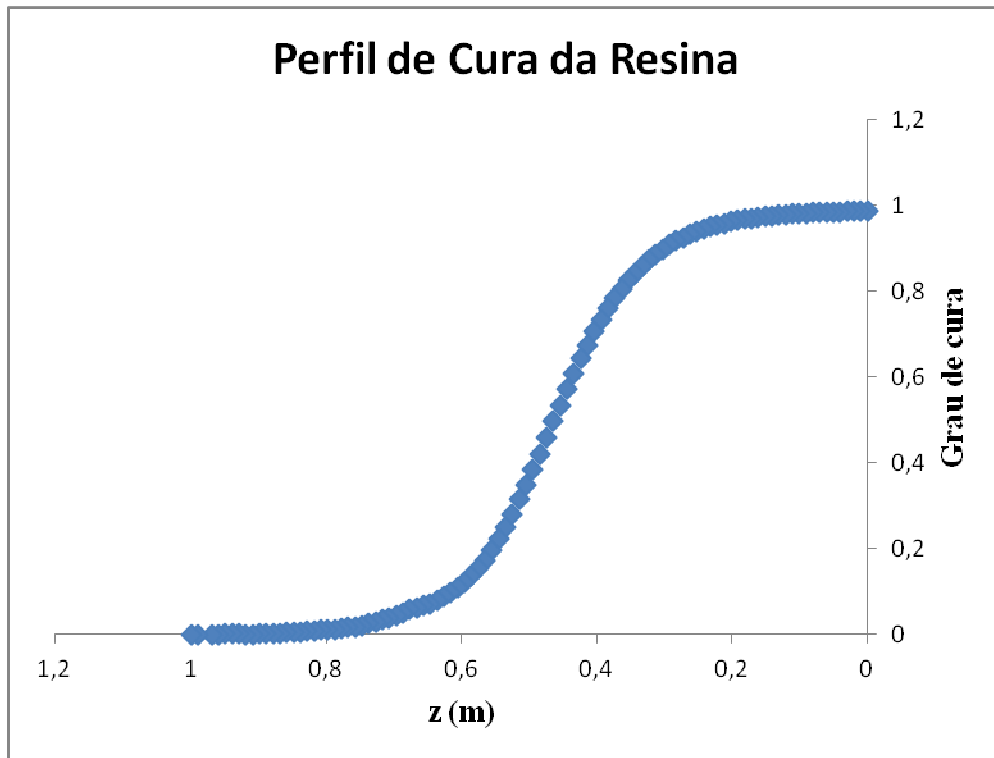


Figura 4.20. Grau de cura no centro do compósito na velocidade de $6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

4.4. Otimização do Processo de Pultrusão

Defrontando-se com o desafio de otimizar a configuração térmica do processo estudado na seção anterior (com aquecedores retangulares), essa etapa tem como objetivo calcular o valor da taxa de energia mínima suficiente para curar a resina acima de um valor mínimo pré-estabelecido, nesse caso 0,95. Para o problema de otimização estudado, os seguintes valores são considerados para a busca da solução considerada ótima:

$$\begin{cases} q_{\text{mín}} = 0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \\ q_{\text{máx}} = 40000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \\ \alpha_{\text{mín}} = 0,95 \end{cases}$$

Esses valores são as restrições do problema de otimização que traduz os limites da variável de decisão e da variável dependente. Os parâmetros do algoritmo da Técnica de Enxame de Partículas, utilizado para otimização, são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Parâmetros do Algoritmo de Otimização.

Parâmetro	Valor
Número de partículas	20
Número máximo de iterações	10
c_1	1
c_2	0,75
ξ	10000

Neste trabalho não foi realizado nenhum estudo aprofundado com o intuito de aumentar a eficiência do algoritmo de otimização. Somente foi realizado um estudo prévio para avaliar o número de partículas do método; com 30 partículas já foi possível configurar o algoritmo para encontrar o resultado ótimo com poucas iterações. Apesar do elevado esforço computacional para o cálculo da otimização, o número máximo de iterações da Técnica de Enxame de Partículas para minimizar a função objetivo foi três; porém, configurou-se o algoritmo para calcular até dez iterações. Os valores das constantes c_1 e c_2 , sugeridos no estudo de SCHWAAB (2005), foram utilizados nesse problema. Pelo fato do algoritmo de enxame de partículas ser um método estocástico e não garantir encontrar a solução ótima, não se descarta a possibilidade de existirem valores melhores que os obtidos pelo algoritmo, mas sim, resultados próximos ao valor ótimo. Nesse contexto, com o objetivo de encontrar a solução ótima, o cálculo de otimização foi repetido cinco vezes para cada problema e o valor mínimo da função objetivo obtido dentro do universo de resultados foi considerado como o valor ótimo.

No resultado do cálculo mostrado na Tabela 4.5 do algoritmo, encontra-se a solução ótima. A cada iteração, o algoritmo de otimização estima diferentes valores de fluxo de calor de cada aquecedor, em busca da solução ótima, e armazena o valor

mínimo calculado da função objetivo. Nessa tabela, é possível visualizar o valor estimado do fluxo térmico dos aquecedores, além da taxa total de energia e grau de cura final.

De acordo com os resultados, o valor ótimo da função-objetivo foi $2115,4673 W$, o que representa o valor mínimo da energia consumida para produzir um compósito 95 % curado na velocidade de $6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Para conduzir o processo nessa condição, deve-se configurar o aquecedor 1 (superior) para operar com um fluxo térmico de $10820 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ e o aquecedor 2 (inferior) com $22234 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.

Tabela 4.5 Resultado da otimização do processo à velocidade de $6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

$q_1 \left[\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \right]$	$q_2 \left[\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \right]$	Grau de cura final
10820	22234	0,9506

O maior valor da taxa de aquecimento do aquecedor inferior, em relação ao superior, encontrado pelo algoritmo de otimização, pode ser explicado pela maior complexidade geométrica e maior distanciamento do compósito em relação ao aquecedor nessa região.

Na Figura 4.21, observa-se que o perfil de temperaturas se comporta semelhantemente ao obtido na simulação com a superfície apresentando temperatura em torno de 440 K e um pico na região dos aquecedores. Temperaturas em torno de 585 K foram evidenciadas na região de aquecimento inferior, que possui a maior taxa de aquecimento.

A Figura 4.22 apresenta o perfil de temperaturas no compósito. Verifica-se que a temperatura na superfície do compósito apresenta um comportamento semelhante ao do molde, porém com uma temperatura máxima 530 K, inferior à obtida na simulação já que a potência de aquecimento foi reduzida.

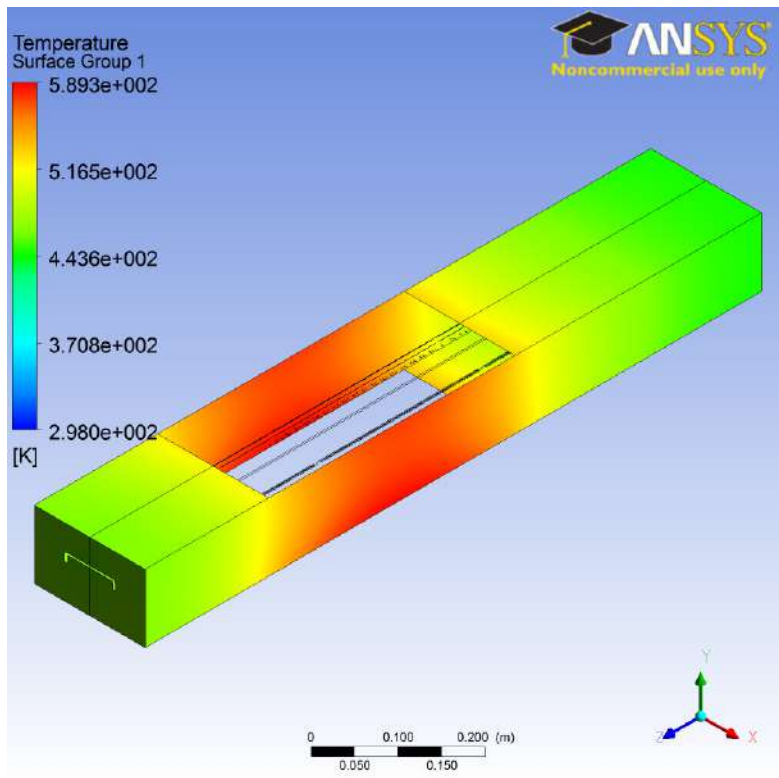


Figura 4.21. Perfil de temperatura do molde após a otimização.

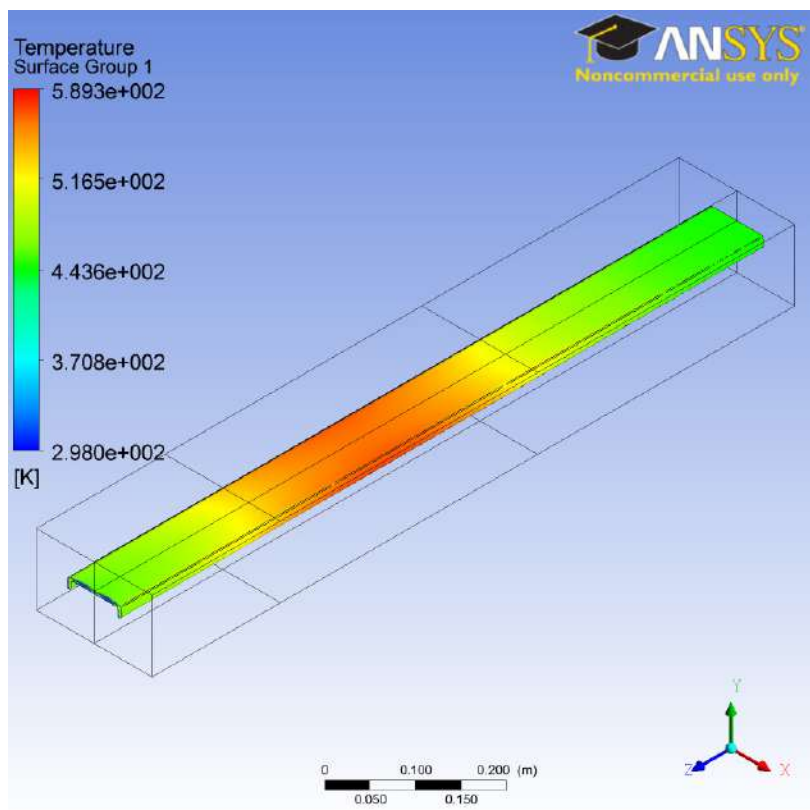


Figura 4.22. Perfil de temperatura do compósito após a otimização.

O perfil de temperatura encontrado no centro do compósito está representado na Figura 4.23, em que se pode comparar o perfil obtido na simulação e na otimização. Observa-se que os perfis de temperaturas apresentam mesmo comportamento; porém, ao minimizarmos a taxa de aquecimento, obteve-se um menor valor de temperatura máxima na região de saída do molde, aproximadamente 450 K.

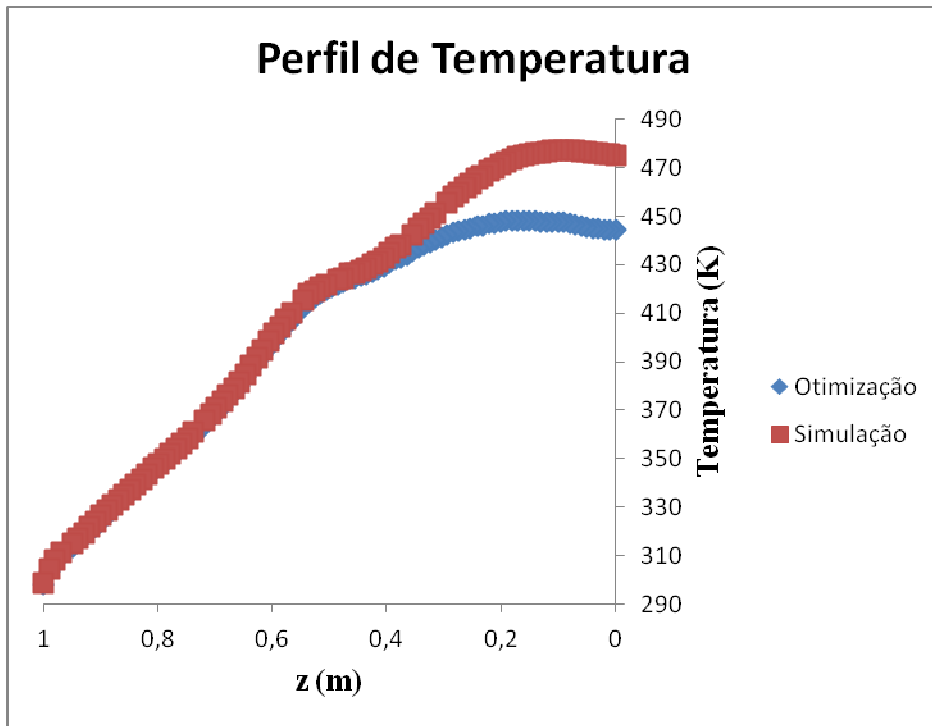


Figura 4.23. Comparação dos perfis de temperaturas do centro do compósito encontrados na simulação e na otimização.

O perfil de cura da superfície do compósito otimizado pode ser observado na Figura 4.24, onde apresentou comportamento similar ao obtido na simulação, verificando-se que a resina inicia sua cura nas laterais superiores do molde, e se pronuncia mais na região do maior aquecimento do mesmo. Porém, com um menor fluxo de calor, obtiveram-se 95,06% de conversão ao final do molde.

Na Figura 4.25, temos os planos perpendiculares ao eixo longitudinal do compósito, indicando o perfil de cura nos mesmos. Os resultados revelaram que a resina entra no molde com grau de cura nulo e, enquanto o compósito é puxado, a cura ocorre preferencialmente nas extremidades. No final do molde, a cura está uniforme e com 95,06% do grau de cura.

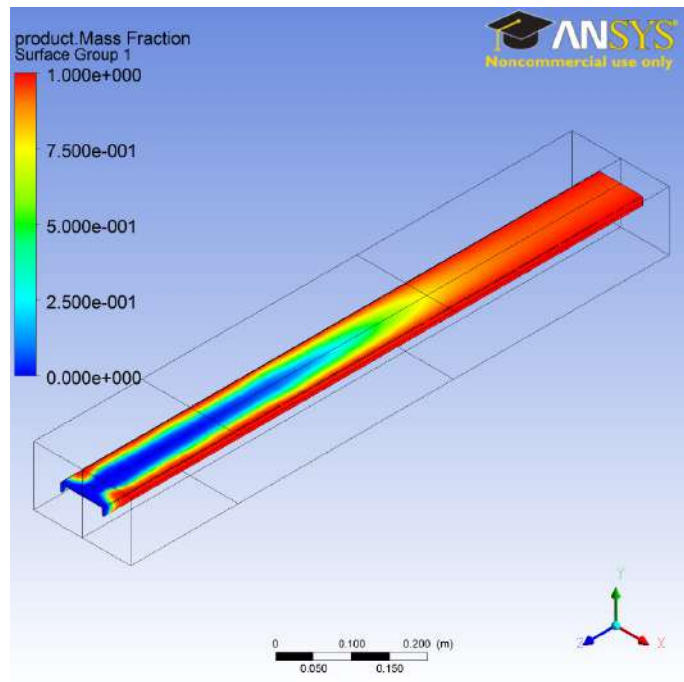


Figura 4.24. Perfil de cura do compósito encontrado na otimização.

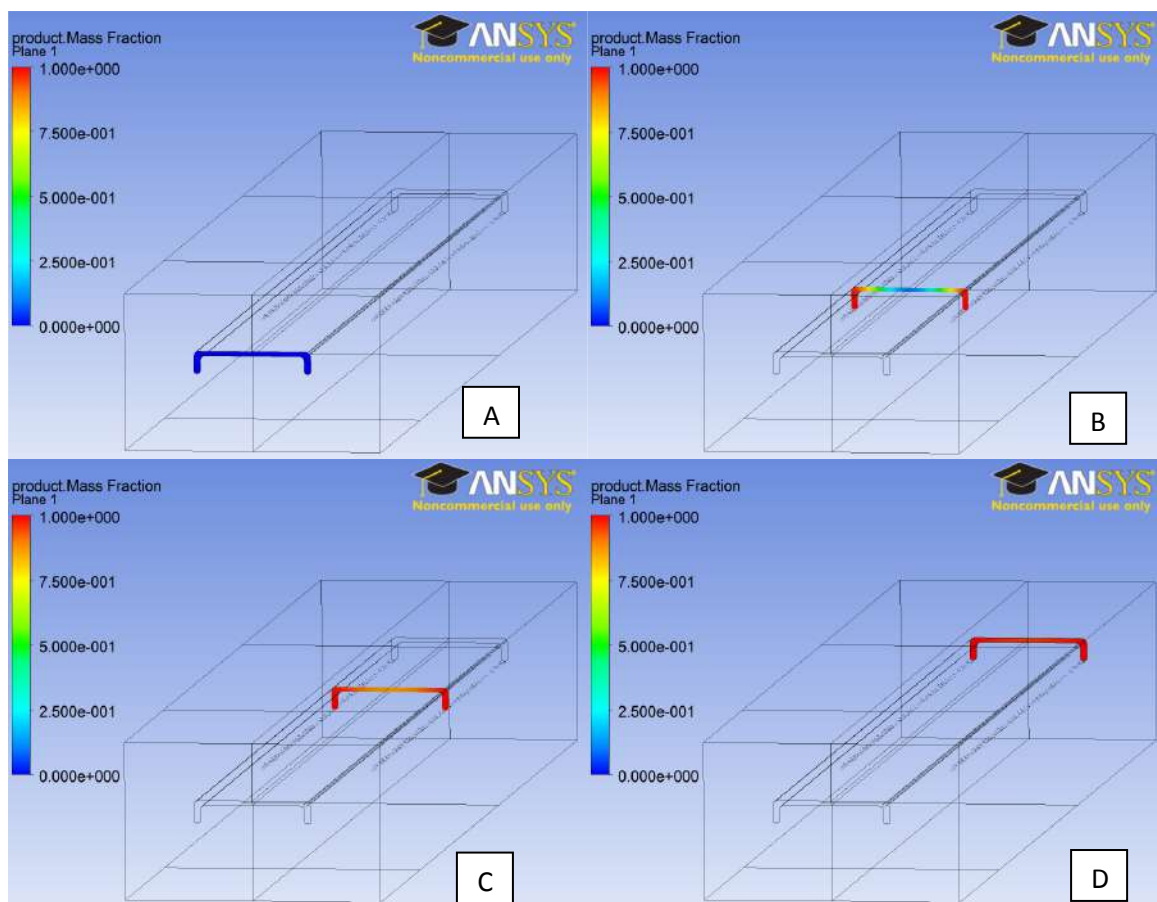


Figura 4.25. Perfil de cura na velocidade de $6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ após a otimização: A) 100cm, entrada do compósito no molde; B) 60cm; C) 30cm; D) 0cm, saída do molde.

Na Figura 4.26, temos a comparação entre o perfil de cura no centro do compósito ao longo do molde obtido na simulação e na otimização. Observa-se que a diferença se encontra logo após a zona de aquecimento, onde na simulação, devido a uma maior taxa de aquecimento, o grau de cura foi mais pronunciado, enquanto que na otimização reduziu-se a taxa de aquecimento a fim de se obter ao final do processo o mínimo valor do grau de cura imposto pela restrição da otimização, 95%, economizando energia elétrica devido à diminuição da taxa de aquecimento nos aquecedores.

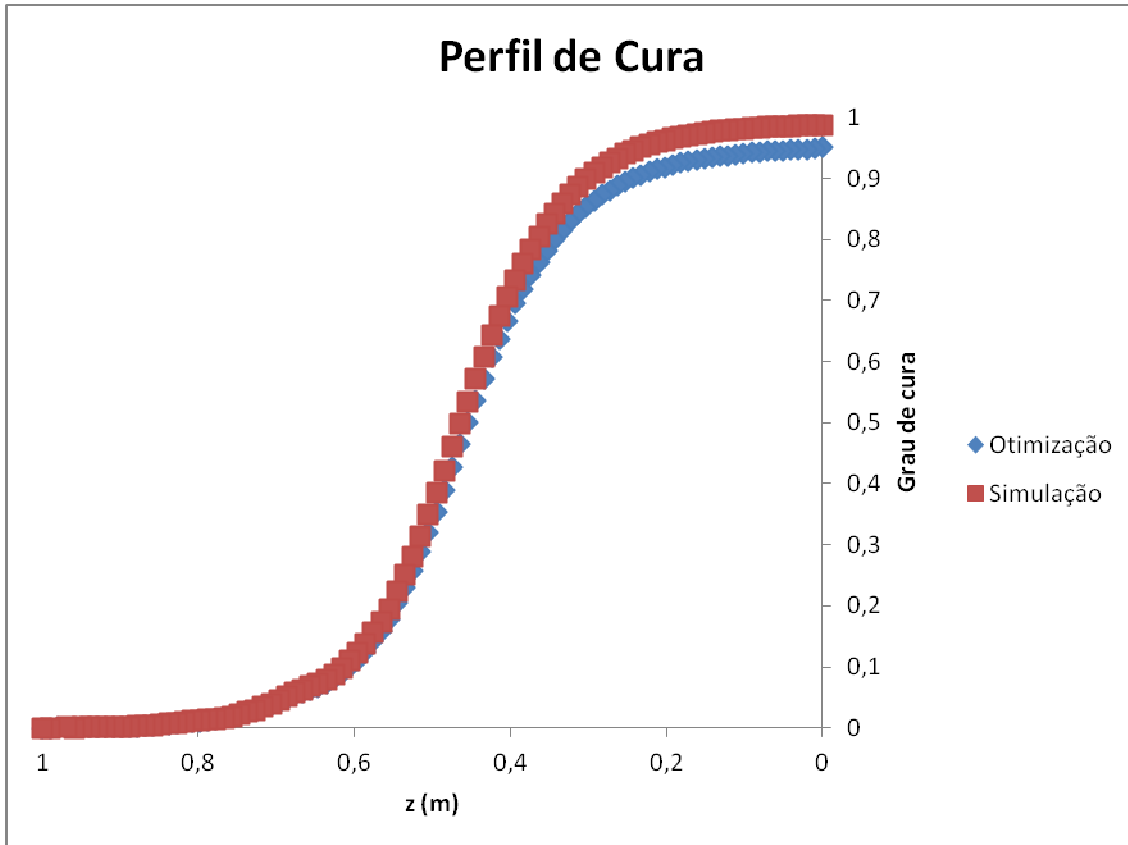


Figura 4.26. Comparação do perfil de cura no centro do compósito na velocidade de $6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ na otimização e na simulação.

Logo, nota-se que o algoritmo de otimização tende a ajustar o nível de aquecimento do molde de maneira que a resina atinja o grau de cura mínimo estabelecido.

Este projeto teve como objetivo determinar os parâmetros cinéticos de um modelo autocatalítico de uma resina poliéster insaturada isoftálica, simular o problema em CFD e otimizá-lo visando promover a reação de cura com diminuição de gastos de energia elétrica para a taxa de aquecimento do molde.

De acordo com os resultados, podem-se tirar as seguintes conclusões deste trabalho:

i. É possível obter os parâmetros cinéticos ótimos por meio da minimização da função erro quadrático em relação às curvas experimentais do DSC fazendo uso da técnica de enxame de partículas, porém deve ser averiguado se os valores obtidos representam um mínimo local ou global da função objetivo e se os mesmos apresentam significado físico;

ii. Como a ordem de reação encontrada ($m + n$) foi de aproximadamente três, a suposição de que o grau de cura é proporcional linearmente ao calor liberado pela reação, conforme a Equação 2.4, não é válida.

iii. O modelo matemático implementado no programa de fluidodinâmica computacional, ANSYS CFX, mostrou-se adequado para simular o processo de pultrusão, mostrando-se bastante útil na visualização dos comportamentos de temperatura e cura no interior e na superfície do compósito;

iv. Por meio da otimização, foi possível determinar um menor fluxo de aquecimento para obtenção de um grau de cura satisfatório, reduzindo custos energéticos. Notou-se que a taxa de aquecimento do aquecedor inferior foi maior que a superior, devido à maior complexidade geométrica nesta região e distância do aquecedores da mesma.

Capítulo VI

Referências Bibliográficas

ALMEIDA, S.P.S. *Avaliação das propriedades mecânicas de compósitos pultrudados de matriz polimérica com reforço de fibra de vidro* 2004. 87 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro.

AYLWARD, L., C. DOUGLAS, ROYLANCE, D. *A transient finite element model for pultrusion processing*. *Polymer Process Engineering*, v. 3, n. 3, p. 247-261, 1985.

BAI Y., VALLÉE T., KELLER T. *Modeling of thermal responses for FRP composites under elevated and high temperatures*. *Composite Science and Technology*, v. 68, n. 2, p. 47-56, 2008.

BANK, L.C.; GENTRY, T.R. *Development of a pultruded composite material highway guardrail*. *Composites Part A*, v. 32, p. 1329-1338, 2001.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N.; *Transport Phenomena*, New York, EUA: John Wiley & Sons, 2002.

CALADO, V. M. A.; ADVANI, S. G. *Thermoset Cure Kinetics And Rheology*. In: Raju S. Dave; Alfred C. Loos. (Org.). *Processing of Continuous Fiber Reinforced Composites*. 1 ed. EUA: Hanser Publishers, 2000, p. 32-107.

CARLONE, P., PALAZZO, G.S., PAQUITO, R. *Pultrusion manufacturing process development by computational modeling and methods*. Mathematical and Computer Modeling, v. 44, n. 7, p.701-709, 2006.

COELHO, R.M.L., CALADO, V.M.A. *An optimization procedure for the pultrusion process based on a finite element formulation*. Polymer Composites, v. 23, n. 3, p. 329-341, 2002.

CONTANT S., LONA, L.M.F., CALADO, V.M.A. *Predição do comportamento térmico de tubos compósitos através de redes neurais*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 14, n. 5, p. 295-300, 2004.

FOGLER, H.S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 3 ed. LTC, 2008, p. 320

GORNINSKI, J.P. *Estudo da influência das resinas poliéster isoftálica e ortoftálica e do teor de cinza volante nas propriedades mecânicas e durabilidade do concreto polímero*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002, p. 84-85.

HAN, C.H., LEE, D.S., CHIN, H.B. *Development of a mathematical model for the pultrusion process*. Polymer Engineering and Science, v. 26, n. 6, p. 393-403, 1986.

HIMELBLAU, D.M.; EDGAR, T.F. *Optimization of Chemical Processes*. 2 ed., NY, USA: The McGraw-Hill Companies, 2001, 650 p.

HUNTER, G.A. 43rd Anual Conf. Composites Institute, *The Society of Plastics Industry*, February 1986.

IDICULA M.; BOUDENNE A.; UMADEVI L.; IBOS L.; CANDAU Y.; THOMAS S., *Thermophysical properties of natural fibre reinforced polyester composites*. Composites Science and Technology, v. 66, p. 2719-2725, 2006.

JOSHI S. C.; LAM Y.C., *Three dimensional finite-element/ nodal control-volume simulation of the pultrusion process with temperature-dependent material properties including resin shrinkage*. Composite Science and Technology, v. 61, n.11, p. 457-467, 2001.

KAMAL M.R.; SOUROUR S., Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. Polym Eng Sci, 1973

KENNEDY, J., EBERHART, R. Particle Swarm Optimization. *In: PROC. IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEURAL NETWORKS, 1995 Perth, Australia*, pp. 1942-1948.

KERSTING, D.F. Avaliação de Resinas epóxi para fabricação de materiais compósitos pelo processo de pultrusão. . 2004. 102 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

LANGAN, L. J. *The modeling and control of the pultrusion composite manufacturing process*. Dissertação de Mestrado, 1986, MIT, EUA.

LI, J., JOSHI. C.S., LAM, Y.C. *Curing optimization for pultruded composite sections*. Composite Science and Technology, v. 62, n.3, p. 457-467, 2001.

LIANG, G., GARG, A., CHANDRASHEKHARA K., FLANIGAN V. AND KAPILA S. *Cure characterization of pultruded soy-based composites*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, v. 24, n.14, p. 1509-1520, 2005.

LIU, X.L., HILLIER, W. *Heat transfer and cure analysis for the pultrusion of a fiberglass-vinyl ester I beam*. Composite Structures, v. 47, n. 4, p. 581-588, 1999.

MALISKA, C.R. *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2004. 453 p.

MANO, E. B. *Introdução a polímeros*. São Paulo: Edgard Blucher, 1985. 111p.

MEYER, R. *Handbook of pultrusion technology*. Londres, ING: Chapman & Hall, 1985, 105 p.

NOCEDAL, J.; WRIGHT, S.J. *Numerical Optimization*. 2. ed. NY, USA: Springer, 2000, 680 p.

PACHINOS, R.B. *Faturamento encolhe, mas o setor investe em novas tecnologias para ganhar mercado*. Plástico Reforçado. n 350, Dez. 2003 Disponível em <http://www.plastico.com.br>.

PAGANO, R.L., SANTOS, L.S., CALADO, V.M.A., BISCAIA, E.C. *Pultrusion process: modeling of heat transfer and cure kinetic*. In: WORLD POLYMER CONGRESS 2006 Rio de Janeiro, Brazil, v. 245-246, p.1-680.

PAGANO, R.L., CALADO, V.M.A., TAVARES, F.W. BISCAIA, E.C.J. Cure kinetic parameter estimation of thermosetting resins with isothermal data by using particle swarm optimization. *European Polymer Journal*, 2008.

PETZOLD, L.R. Dassl code (differential algebraic system solver), computing and mathematics research division. Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory, 1989.

PRICE, H.L. *Curing and flow of thermosetting resins for composite material pultrusion*. 1979. Tese PhD, Old Dominion University, EUA.

SANTIAGO, D., LOMBERA G., URQUIZA, S., MOSCHIAR, S.M. *Modelado numérico del proceso de pultrusion en materiales compuestos*. *Materials Research*, v. 6, n. 4, p. 583-589, 2003.

SANTOS, L.S. *Simulação e Otimização do Processo de Pultrusão*. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2009

SHI, Y., EBERHART, R. A Modified Particle Swarm Optimizer. *In: PROC. CONFERENCE ON EVOLUTIONARY COMPUTATION*, 1998, Anchorage, Alaska, pp. 69-73.

SCHWAAB, M *Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros*. 2005. 149 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro

SCHWAAB M., PINTO J.C., *Optimum reference temperature for reparametrization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant*. Chem Eng Sci 2007.

SCHWAAB, M., BISCAIA, E.C., MONTEIRO, J.L, PINTO, J.C. *Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization*. Chemical Engineering Science, v.63, n.6, Mar, p. 1542-1552, 2008.

(SOARES,B.G et.al, *Caracterização de Polímeros, Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, E-papers 2001)

SRINIVASAGUPTA, D., KARDOS, J. L., JOSEPH B. *Rigorous dynamic model-based economic design of the injected pultrusion process with controllability considerations*. Journal of Composite Materials, v. 37, n. 20, p. 1851-1880, 2003.

STROLLER, R.G. *Modelagem e simulação térmica do processo de pultrusão*. 2005. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) – Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, SP.

TREVOR, S.F. *Pultrusion for Engineers*. CRC Press. Cambrigde. England. 2000.

TULIG, T.J. *A heat transfer and reaction model for pultrusion*. In: AICHE Meeting 1985; Chicago – EUA.

VIEIRA J. D. *Estudo do comportamento estrutural de perfis pultrudados sob efeito de alta temperatura*. 2008. 170 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro.

Apêndice A

Métodos dos elementos finitos

O método de volumes finitos satisfaz a conservação da variável transportada em nível de volumes elementares. Para ilustrar a idéia básica da solução do modelo matemático pelo método de volumes finitos, considera-se um volume finito de cálculo, em coordenadas cartesianas, contendo um ponto central P , conforme mostra a Figura 7.1.

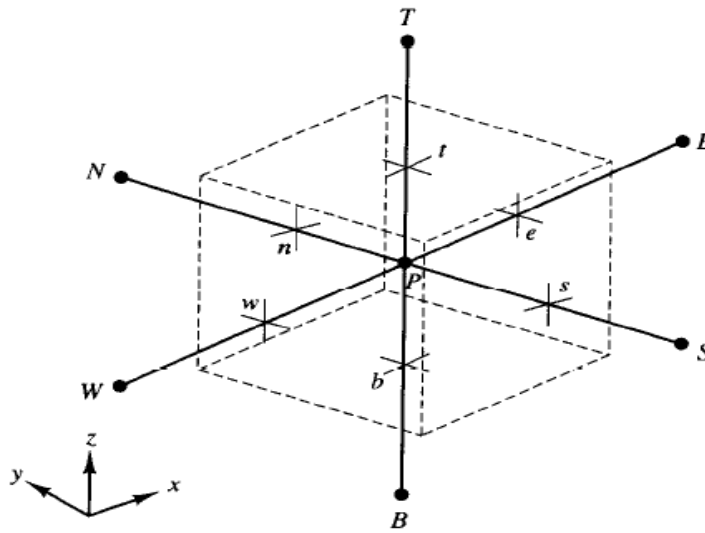


Figura 7.1. Volume finito de cálculo em coordenadas cartesianas.

Esse volume possui seis nós, identificados como W, E, S, N, B e T e seis faces w, e, s, n, b e t . A integração das equações sobre esse volume elementar resulta em:

Região limitada pelo compósito:

$$\int_{\Delta V} \nabla(\rho_c C_{p_c} u_i T) dV = \int_{\Delta V} \nabla \cdot (k_c \nabla T) dV + \int_{\Delta V} [Ca_o (1 - \phi) \Delta H_T r_a] dV \quad (7.1)$$

$$\int_{\Delta V} \nabla(u_i \alpha) dV = \int_{\Delta V} (1 - K(T) \alpha^m) (1 - \alpha)^n dV \quad (7.2)$$

resultando em:

$$\left(A_s C_{p_c} \rho_c u_y T \right) \Big|_s^n + \left(A_w C_{p_c} \rho_c u_x T \right) \Big|_w^e + \left(A_b C_{p_c} \rho_c u_z T \right) \Big|_b^t =$$

$$A_w \left(\frac{k_{c_x} \partial T}{\partial x} \right) \Big|_w^e + A_s \left(\frac{k_{c_y} \partial T}{\partial y} \right) \Big|_s^n + A_b \left(\frac{k_{c_z} \partial T}{\partial z} \right) \Big|_b^t + Ca_o \Delta H_T (1 - \phi) r_a \Delta V \quad (7.3)$$

e

$$A_w (\alpha u_x) \Big|_w^e = (1 - K(T) \alpha^m) (1 - \alpha)^n \Delta V \quad (7.4)$$

considerando que o grau de cura varia somente na direção do escoamento.

Região limitada pelo molde:

$$\int_{\Delta V} \nabla \cdot (k \nabla T) dV = A_w \left(\frac{k_x \partial T}{\partial x} \right) \Big|_w^e + A_s \left(\frac{k_y \partial T}{\partial y} \right) \Big|_s^n + A_b \left(\frac{k_z \partial T}{\partial z} \right) \Big|_b^t = 0 \quad (7.5)$$

Onde: $A_w = A_e, A_s = A_n$ e $A_b = A_t$ as áreas do volume elementar.

Os métodos numéricos resolverão os sistemas de equações diferenciais transformando-os em sistemas de equações algébricas. No exemplo acima, os valores das variáveis dependentes são armazenados nos centros dos volumes W, E, S, N, B , e T ou nos centros das faces w, e, s, n, b e t . Os valores necessários dessas variáveis em outras posições são obtidos por interpolação. Dessa forma, as derivadas da função são substituídas pelos valores discretos dessa função. O estabelecimento da função de interpolação é a parte fundamental da concepção do método numérico. Diferentes funções de interpolação geram aproximações diferentes, as quais produzem soluções distintas para a mesma equação diferencial. O ANSYS CFX utiliza diferentes abordagens para aproximar as derivadas das equações.

A abordagem do CFX para aproximação dos termos difusivos calcula o valor da variável dependente, por exemplo, temperatura, dentro de um volume de acordo com a Equação 7.6 abaixo:

$$T = \sum_{i=1}^N N_i T_i \quad (7.6)$$

Onde: N_i = função de interpolação para o nó

i e T_i = valor de T no nó i .

O somatório engloba todos os nós de um volume. A função de interpolação é contínua e tem valor unitário no respectivo nó e nulo nos restantes:

$$\text{No nó } j, N_i = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (7.7)$$

Para a derivada de uma grandeza no ponto P, no caso da temperatura, na direção x , por exemplo, tem-se:

$$\boxed{\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_P = \sum_n \left. \frac{\partial N_n}{\partial x} \right|_P T_n} \quad (7.8)$$

A discretização da Equação 7.8 gera um sistema de equações lineares. A fim de resolver este sistema linear, o ANSYS CFX utiliza o método multigrid. Os métodos multigrid aceleram a convergência de cálculo e permitem obter soluções de sistemas lineares com menor tempo de computação. (MALISKA, 2004).

Apêndice B

Métodos de enxame de partículas

O primeiro estudo sobre esse método de enxames foi desenvolvido por KENNEDY e EBERHART (1995) os quais desenvolveram um modelo não determinístico e de fácil implementação computacional baseado no comportamento animal. A base do algoritmo consiste em determinar em cada iteração, o movimento de cada uma das n_{part} partículas do grupo, que é guiado pela melhor posição (melhor valor da função objetivo) na qual a partícula esteve assim como a melhor posição encontrada por todo o conjunto.

A fim de manter a diferença dos comportamentos de cada partícula, as mesmas são configuradas para possuírem um comportamento aleatório e distinto, assumindo assim um valor diferente para cada uma das partículas (SCHWAAB, 2005).

KENNEDY e EBERHART (1995) propuseram as seguintes equações para descrever a Técnica de Enxames de Partículas:

$$v_{i,d}^{k+1} = v_{i,d}^k + c_1 r_1 (p_{i,d}^k - x_{i,d}^k) + c_2 r_2 (p_{global,d}^k - x_{i,d}^k) \quad (7.9)$$

$$x_{i,d}^{k+1} = x_{i,d}^k + v_{i,d}^{k+1} \quad (7.10)$$

Onde: k, i e d = iteração, partícula e a direção de busca;

v = velocidade;

x = posição no espaço de busca;

c_1 e c_2 = duas constantes positivas, chamadas respectivamente de parâmetro cognitivo e social;

r_1 e r_2 = dois números aleatórios com distribuição uniforme no intervalo $[0, 1]$ e sempre diferentes para cada direção, partículas e iteração;

p_i = melhor ponto encontrado pela partícula i ;

p_{global} = melhor valor encontrado por todo o enxame.

Neste trabalho utilizou-se uma versão diferente da proposta anteriormente, que consiste na introdução de um novo parâmetro, chamado de peso de inércia, w , o qual pondera o termo relativo à velocidade prévia da partícula, balanceando o caráter global e local da busca, podendo ser uma constante positiva ou mesmo uma função do tempo (iterações) positiva linear ou não linear, de acordo com SHI e EBERHART (1998) e SCHWAAB (2005):

$$v_{i,d}^{k+1} = wv_{i,d}^k + c_1r_1(p_{i,d}^k - x_{i,d}^k) + c_2r_2(p_{global,d}^k - x_{i,d}^k) \quad (7.11)$$

$$x_{i,d}^{k+1} = x_{i,d}^k + v_{i,d}^{k+1} \quad (7.12)$$

A cada iteração calcula-se o valor da velocidade de cada partícula nas direções de busca. Desta forma obtém-se o valor da posição de cada partícula, o que significa o valor das variáveis independentes, e calcula-se o valor da função objetivo. No instante em que os melhores valores são alterados, o comportamento do enxame se adapta aos novos valores.