

ANA CAROLINA QUINTANILHA SANTOS GERONIMI

**Influência da variação do vácuo nas propriedades dinâmico-mecânicas em compósitos
avançados via RTM**

Guaratinguetá - SP
2023

Ana Carolina Quintanilha Santos Geronimi

Influência da variação do vácuo nas propriedades dinâmico-mecânicas em compósitos avançados via RTM

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientadora: Prof. Dr^a Maria Odila Hilário Cioffi

Coorientador: Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald

Guaratinguetá - SP
2023

G377i	Geronimi, Ana Carolina Quintanilha Santos Influência da variação do vácuo nas propriedades dinâmico-mecânicas em compósitos avançados via RTM / Ana Carolina Quintanilha Santos Geronimi - Guaratinguetá, 2023. 68 f : il. Bibliografia: f. 58-68 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2023. Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Odila Hilário Cioffi Coorientador: Prof. Dr. Herman Jacobus C. Voorwald 1. Compósitos poliméricos. 2. Fibras de carbono. 3. Resinas epóxi. I. Título. CDU 620.1(043)
-------	--

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

A combinação da resina epóxi com fibra de carbono resulta em um compósito amplamente utilizado nas indústrias de ponta, uma vez que o produto final apresenta elevada resistência mecânica em conjunto com baixo peso específico, podendo em certos casos substituir outros tipos de matéria-prima como o metal e aliar essa aplicação à uma maior performance. Contudo, o compósito citado, embora seja um material avançado tecnologicamente, exige uma manufatura artesanal com controle minucioso de todas as etapas de produção e cada parâmetro de processamento. Assim, este trabalho mostra a importância de um dos parâmetros utilizados na moldagem por transferência de resina: o vácuo, e como ele pode influenciar na obtenção de uma peça de compósito adequada ao tipo de aplicação final requerida.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The combination of epoxy resin and carbon fiber results in a composite widely used in state-of-the-art industries, since the final product has high mechanical strength together with low specific weight, and in certain cases can replace other types of raw material such as metal and combine this application with greater performance. However, the mentioned composite, despite being a technologically advanced material, requires handmade manufacturing with meticulous control of all production stages and each processing parameter. Thus, this work shows the importance of one of the parameters used in resin transfer molding: the vacuum, and how it can influence the achievement of a composite part suitable for the type of final application required.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

ANA CAROLINA MENDES QUINTANILHA SILVA SANTOS

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: MESTRADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Manoel Cleber de Sampaio Alves
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof.ª. Dr.ª. MARIA ODILA HILÁRIO CIOFFI
Orientador - UNESP

participou por videoconferência

Prof. Dr. MIRABEL CERQUEIRA REZENDE
UNIFESP

participou por videoconferência

Prof. Dr. MARCOS YUTAKA SHIINO
UNESP

participou por videoconferência

DEZEMBRO de 2022

DADOS CURRICULARES

ANA CAROLINA QUINTANILHA SANTOS GERONIMI

NASCIMENTO	09 de novembro de 1994 – Cachoeira Paulista / SP
FILIAÇÃO	André da Silva Santos Alessandra Mendes Quintanilha
2014/2018	Graduação em Engenharia de Materiais Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.
2019/2023	Mestrado em Engenharia Mecânica com ênfase em Materiais Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

dedico este trabalho a Deus e à minha família

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, sem Ele nada seria possível.

Agradeço a minha família pelo apoio, educação, carinho e incentivo ao estudo, em especial aos meus pais André da Silva Santos e Alessandra Mendes Quintanilha. Aos meus avós Neusa Mendes Maciel Quintanilha e José Amilton Araújo Quintanilha.

À minha orientadora *Prof^a. Dr^a. Maria Odila Hilário Cioffi* por toda ajuda, disposição, auxílio, referência e incentivo à pesquisa científica e também ao Grupo de Fadiga e Materiais Aeronáuticos do Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG-UNESP.

À CAPES pelo apoio financeiro e a todos os funcionários da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá pela paciência, apoio técnico e acadêmico e, por fim, a todas as pessoas que, de alguma forma, me deram assistência e colaboraram para minha formação.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - código de financiamento 88882.433466/2019-01.

“Um dia, quando olhares para trás, verás que os dias mais belos foram aqueles em que lutaste.”

Sigmund Freud

RESUMO

Devido às excelentes propriedades mecânicas e leveza, os compósitos reforçados com fibra de carbono têm sido amplamente utilizados em partes estruturais importantes em aeronaves, carros e até mesmo em próteses humanas. Suas aplicações são muito técnicas e exigentes, portanto, o controle de fabricação deste tipo de material deve ser feito desde a seleção dos constituintes, otimização de processamento e a caracterização adequada de forma a garantir a confiabilidade no compósito obtido. Porém, o aparecimento de defeitos em compósitos é inevitável, mas pode ser minimizado por meio da seleção adequada de materiais, que devem ser compatíveis entre si e com o tipo de tecnologia escolhida para sua fabricação. Neste trabalho, foi escolhida a Moldagem por Transferência de Resina (RTM) como técnica de processamento para o compósito, uma vez que essa técnica se mostra eficiente e acessível, além de proteger o ambiente de trabalho, uma vez que usa molde fechado. Primeiramente, foram realizadas as caracterizações térmicas da matriz, pelo da termogravimetria, seguidas de medidas de viscosidade, de modo a estabelecer os parâmetros de processamento por meio do conhecimento do ciclo de cura da resina de impregnação. Assim, foram processados 3 laminados de compósitos, variando entre eles a intensidade de aplicação de vácuo durante o ciclo de cura, com o intuito de comparar a qualidade de impregnação da fibra pela resina. Em seguida, foram executadas análises dinâmico-mecânicas dos laminados obtidos, que mostraram que os laminados cujo vácuo foi utilizado em todo processo apresentaram maior módulo de armazenamento. Este trabalho comprovou a importância da correlação do parâmetro vácuo com a qualidade do compósito processado via RTM através da técnica DMA, visando a obtenção de compósitos com boa impregnação da fibra pela resina e maior rigidez.

PALAVRAS-CHAVE: CFRP; RTM; DMA.

ABSTRACT

Due to their excellent mechanical properties and light weight, carbon fiber reinforced composites have been widely used in important structural parts in aircraft, cars and even human prostheses. Their applications are very technical and demanding, therefore, the manufacturing control of this kind of material must be done from selection of constituents, processing optimization and adequate characterization in order to guarantee the reliability of the composite. However, the appearance of defects in composites is inevitable, but can be minimized through the proper selection of materials, which must be compatible with each other and with the technology chosen for their manufacture. In this work, Resin Transfer Molding (RTM) was chosen as the processing technique for the composite, since this technique is efficient and accessible, in addition to protecting the work environment, since it uses a closed mold. First, thermal characterizations of the matrix were carried out using thermogravimetry, followed by viscosity measurements, in order to establish the processing parameters through knowledge of the curing cycle of the resin. Thus, 3 composite laminates were processed, varying the intensity of vacuum application between them during the curing cycle in order to compare the quality of fiber impregnation by the resin. Then, dynamic-mechanical analysis of the obtained laminates were carried out, which showed that the laminates in which vacuum was fully used had a higher storage modulus. This work proved the importance of the correlation of the vacuum parameter with the quality of the composite processed via RTM through the DMA technique, aiming at obtaining composites with good fiber impregnation by the resin and greater rigidity.

KEYWORDS: CFRP; RTM; DMA.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - CONJUNTO DE FILAMENTOS DE FIBRAS E SUAS INTERFACES.....	20
FIGURA 2 - ESQUEMA DO PROCESSO RTM.....	22
FIGURA 3 - TIPOS DE POROS DEVIDO À VELOCIDADE DE IMPREGNAÇÃO.....	23
FIGURA 4 - EXEMPLO ILUSTRATIVO DE MOVIMENTAÇÕES DE SEGMENTOS DE CADEIAS POLIMÉRICAS COM O AUMENTO DA TEMPERATURA.....	27
FIGURA 5 - RESPOSTAS ÀS TENSÕES SENOIDAIS APLICADAS EM MATERIAL ELÁSTICO, PLÁSTICO E VISCOSO.....	28
FIGURA 6 - ÂNGULO δ ENTRE OS COMPONENTES DE E.....	29
FIGURA 7 - ISOTERMAS DE VISCOSIDADE.....	31
FIGURA 8 - FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES DESENVOLVIDAS.....	32
FIGURA 9 - SISTEMA RTM UTILIZADO.....	34
FIGURA 10 - PULSOS ABSORVIDOS E EMITIDOS NO ENSAIO DE ULTRASSOM.....	35
FIGURA 11 - REGIÕES SELECIONADAS PARA A RETIRADA DE AMOSTRAS PARA A DIGESTÃO ÁCIDA NOS 3 COMPÓSITOS.....	36
FIGURA 12 - DIMENSÕES DAS PLACAS PARA RETIRADA DAS AMOSTRAS A SEREM UTILIZADAS NA DETERMINAÇÃO DE VAZIOS.....	36
FIGURA 13 - AMOSTRAS DE COMPÓSITOS INSERIDAS EM ÁCIDO SULFÚRICO PARA DIGESTÃO ÁCIDA.....	37
FIGURA 14 - FIBRAS RESULTANTES DA DIGESTÃO ÁCIDA.....	38
FIGURA 15 - CURVA TGA DA AMOSTRA DE RESINA EPÓXI, SOB ATMOSFERA DE NITROGÊNIO.....	39
FIGURA 16 - CURVA DE DSC DA RESINA EPÓXI.....	40
FIGURA 17 - DSC ISOTÉRMICO DA RESINA EPÓXI.....	41
FIGURA 18 - CURVAS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO DA RESINA EPÓXI.....	43
FIGURA 19 - CICLO DE PROCESSAMENTO UTILIZADO NA OBTENÇÃO DOS LAMINADOS.....	44
FIGURA 20 - GRÁFICO DE CORES E SUA RELAÇÃO EM % COM A HOMOGENEIDADE DE IMPREGNAÇÃO.....	45
FIGURA 21 - LAMINADO 1: PROCESSADO COM VÁCUO DURANTE TODO O PROCESSO (A) E SUA IMAGEM DE ULTRASSOM (B).....	45
FIGURA 22 - LAMINADO 2: PROCESSADO COM VÁCUO SOMENTE DURANTE A	

CURA (A) E SUA IMAGEM DE ULTRASSOM (B).....	46
FIGURA 23 - LAMINADO 3: PROCESSADO COM AUSÊNCIA COMPLETA DE VÁCUO (A) E SUA IMAGEM DE ULTRASSOM (B).....	46
FIGURA 24 - RETIRADA DOS CORPOS DE PROVA DOS COMPÓSITOS 1 E 2 PARA OS TESTES DE DIGESTÃO ÁCIDA.....	48
FIGURA 25 - MÓDULO DE ARMAZENAMENTO (E') DAS AMOSTRAS RETIRADAS DO INÍCIO, MEIO E FIM DO LAMINADO 1.....	50
FIGURA 26 - MÓDULO DE ARMAZENAMENTO (E') DAS AMOSTRAS RETIRADAS DO INÍCIO, MEIO E FIM DO LAMINADO 2.....	51
FIGURA 27 - E' VERSUS FRAÇÃO DE FIBRA DAS REGIÕES DOS COMPÓSITOS (INÍCIO, MEIO E FIM).....	52
FIGURA 28 - MÓDULO DE PERDA (E'') DAS AMOSTRAS RETIRADAS DO INÍCIO, MEIO E FIM DO LAMINADO 1.....	53
FIGURA 29 - MÓDULO DE PERDA (E'') DAS AMOSTRAS RETIRADAS DO INÍCIO, MEIO E FIM DO LAMINADO 2.....	53
FIGURA 30 - $\tan \delta$ DAS AMOSTRAS RETIRADAS DO INÍCIO, MEIO E FIM DO LAMINADO 1.....	55
FIGURA 31 - $\tan \delta$ DAS AMOSTRAS RETIRADAS DO INÍCIO, MEIO E FIM DO LAMINADO 2.....	56

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - DADOS RELATIVOS AO TEMPO DE GEL.....	31
TABELA 2 - PARÂMETROS UTILIZADOS NO PROCESSAMENTO DAS PLACAS DE COMPÓSITO.	34
TABELA 3 - - TEMPERATURAS OBTIDAS PELO ENSAIO TGA.....	39
TABELA 4 - TEMPERATURAS OBTIDAS NO ENSAIO DE DSC.	41
TABELA 5 - VALORES DE FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE FIBRAS DOS COMPÓSITOS 1 E 2.....	48
TABELA 6 - VALORES DE MÓDULO DE ARMAZENAMENTO PARA CADA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DOS COMPÓSITOS.	51

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS	17
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	18
3.1	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRA DE CARBONO (CFRP): CARACTERÍSTICAS E IMPORTÂNCIA	18
3.2	INTERFACE REFORÇO/MATRIZ	19
3.3	MANUFATURA DE COMPÓSITOS POR RTM.....	21
3.4	MECANISMO DE FORMAÇÃO DE VAZIOS NO PROCESSO RTM.....	22
3.5	ULTRASSOM.....	24
3.6	DIGESTÃO ÁCIDA	25
3.7	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA DE CFRP	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	MATERIAIS	30
4.2	MÉTODOS	32
4.2.1	Caracterização das matérias-primas.....	32
4.2.1.1	Termogravimetria	32
4.2.1.2	Calorimetria exploratória diferencial.....	32
4.2.1.3	Viscosimetria	33
4.2.2	Processamento dos Compósito.....	33
4.2.2.1	Moldagem por Transferência de Resina	33
4.2.3	Caracterização do compósito	34
4.2.3.1	Determinação da homogeneidade dos compósitos.....	34
4.2.3.2	Divisão das placas de compósito	35
4.2.3.3	Determinação da fração volumétrica de fibra.....	37
4.2.3.4	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA ou DMTA)	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
5.1	DETERMINAÇÃO DO CICLO DE CURA DA RESINA.....	38

5.1.1	TGA/DTG.....	38
5.1.2	DSC.....	40
5.1.3	Viscosimetria de Brookfield.....	42
5.2	PROCESSAMENTO DAS PLACAS DE COMPÓSITO.....	43
5.2.1	Ciclo de cura	43
5.2.2	Microscopia de inspeção acústica.....	44
5.3	DIGESTÃO ÁCIDA	47
5.4	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA.....	50
6	CONCLUSÕES.....	57
	REFERÊNCIAS.....	58

1 INTRODUÇÃO

A pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias para a fabricação de compósitos são fundamentais, sobretudo na região do Vale do Paraíba, onde se encontra a indústria aeronáutica nacional, além das muitas pequenas empresas que a auxiliam. O conhecimento e capacitação em processos de fabricação e caracterização de compósitos avançados simplificam a aplicação deste material, que viabilizam a substituição dos materiais convencionais isotrópicos, os quais apresentam alta massa específica e, como consequência, alto consumo de combustível.

Os compósitos avançados são adequados para aplicações estruturais aeronáuticas considerando a sinergia de seus constituintes que viabilizam a produção de peças com bom desempenho mecânico e reduzida massa específica.

Uma das técnicas de processamento dos compósitos poliméricos é a Moldagem por Transferência de Resina (RTM), que proporciona alta fração volumétrica de fibra, baixa fração volumétrica de vazios, boa impregnação da fibra pela resina e, ainda, possui flexibilidade para manufaturas de geometrias complexas, o que o torna significativamente viável para a indústria de componentes estruturais primários.

Mesmo com fração volumétrica de vazios menor que 2%, valor aceitável para a aplicação aeronáutica (MONTORO *et al.*, 2016), os vazios são os defeitos mais comuns e resultam na redução das propriedades mecânicas. Portanto, investigar a influência de vazios, que tem o efeito de concentrador de tensão, pode levar ao entendimento de como evitá-los.

Considerando a importância dos compósitos avançados para aplicações estruturais, os quais requerem desempenhos mecânicos elevados, a metodologia para sua produção é uma escolha fundamental, uma vez que pode ou não justificar a sua exequibilidade. Neste trabalho foram processados três laminados compósitos pela técnica de RTM variando o vácuo durante o processamento, com o intuito de compará-los quanto às características físicas e mecânicas por meio de ensaios de ultrassom, digestão ácida e análise dinâmico-mecânica (DMA).

A variação do vácuo neste trabalho é justificada pela sua influência no processamento, uma vez que este parâmetro é um fator auxiliar à injeção da resina e foi observado que pode alterar a presença de vazios no material, pois ele atua como eliminador de voláteis resultantes da polimerização da resina e de outros vazios, decorrentes de ar aprisionado durante a disposição dos tecidos de reforço antes do fechamento do molde. No entanto, existe uma lacuna na literatura em relação à influência do vácuo nas características físicas do compósito final durante o processamento, por isso, a pesquisa tem o objetivo de avaliar a divergência no

comportamento do compósito quando apenas o fator vácuo é modificado em diferentes processamentos.

Assim, levando-se em conta os diferentes aspectos, como variáveis e características das matérias-primas que podem interferir no processamento por RTM, como fluidez e molhabilidade (ou molhamento) do reforço, compatibilidade entre matriz e reforço, temperatura de injeção e cura, tempo de polimerização e vácuo, a variação deste último parâmetro pode promover alterações nas propriedades do compósito final e, portanto, a quantificação e ratificação da sua importância na aprovação deste material. Diante desse desafio o presente trabalho foi motivado de ser realizado.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo entender a influência da variação da intensidade de vácuo nas propriedades mecânicas de compósitos estruturais produzidos por meio da técnica RTM. Para se atingir este objetivo foram obtidos três compósitos, variando-se o vácuo da seguinte maneira:

- Compósito 1: aplicação de vácuo durante todo o processamento.
- Compósito 2: sem a aplicação do vácuo durante a injeção, somente durante a cura.
- Compósito 3: sem aplicação de vácuo durante todo o processamento.

As caracterizações dos laminados compósitos foram feitas perante avaliação da fração volumétrica de fibras e sua influência no comportamento viscoelástico dos laminados, quando submetidos ao ensaio de DMA.

Sabendo-se a função do vácuo no processamento, seria natural encontrar maior heterogeneidade de impregnação nos compósitos 2 e 3, nos quais o vácuo não foi utilizado durante todo o processamento, porém, é importante entender o porquê da ocorrência dessa variação gerada ao longo da peça.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRA DE CARBONO (CFRP): CARACTERÍSTICAS E IMPORTÂNCIA

A redução de peso de componentes de interesse dos setores de alta tecnologia, sem o comprometimento do seu desempenho mecânico, desperta interesse e motivação para seu desenvolvimento (LEVY NETO *et al.*, 2006). Do ponto de vista industrial, os compósitos mais utilizados são aqueles que utilizam as fibras sintéticas como reforço, tais como a aramida (poliamida), o vidro e o carbono. Tais reforços permitem a aplicação de componentes em condições adversas de temperaturas e carregamentos mecânicos. Nessa área ressaltam-se as consideráveis vantagens dos compósitos poliméricos reforçados com fibra de carbono (em inglês, *Carbon Fiber Reinforced Plastics* - CFRP) sobre os metais, devido à maior resistência específica, redução de peso e resistência à corrosão (PAVANI, 2014; HATTUM *et al.*, 2013; UTHAMAN *et al.*, 2020.).

Os reforços para uso no processamento de compósitos podem se apresentar de diferentes maneiras, como fibras longas, podendo ser contínuas e unidirecionais ou contínuas com arranjo em diferentes direções, chamadas multiaxiais; fibras curtas e descontínuas, curtas e unidirecionais ou aleatórias; reforços particulados, tecidos de fibra seca ou previamente pré-impregnados com a matriz polimérica. O comprimento, diâmetro, alinhamento, fração volumétrica e direções das fibras afetam diretamente as propriedades térmicas, elétricas e mecânicas dos compósitos (HEIDER *et al.*, 2019; WERKEN *et al.*, 2020).

Uma das vantagens de se utilizar fibras contínuas como reforço é a possibilidade de combiná-las em diferentes direções de forma a mitigar a anisotropia, sabendo-se que a resposta aos esforços externos aplicados em um reforço formado por fibras contínuas unidirecionais é diferente nas direções longitudinal e transversal. Portanto, a contribuição da direção das fibras contínuas está estreitamente ligada à rigidez do compósito, uma vez que as fibras exercem uma resposta particular para cada orientação de aplicação de tensões. As fibras de carbono quando utilizadas como reforço proporcionam boas propriedades mecânicas ao compósito, devido às suas destacadas resistência à tração e módulo de elasticidade (NING, 2020).

Com relação à outra fase do compósito, ou seja, a matriz polimérica, sabe-se que essa assegura a proteção do reforço frente aos carregamentos externos e preenche todo o espaço restante do compósito. A boa qualidade de impregnação das fibras durante o seu processamento minimiza os riscos de aparecimento de defeitos no material final. Sabendo-se que os defeitos

diminuem a vida do compósito por promoverem falhas precoces (ARRABIYEH *et al.*, 2021). As matrizes poliméricas, especialmente as termorrígidas, são as de maior destaque na fabricação de compósitos estruturais e de engenharia, devido às suas superiores resistências térmica e mecânica, quando comparadas às das matrizes termoplásticas convencionais, embora seu manuseio e processamento seja mais complexo (ZAK, 1999; TOOREN *et al.*, 2011).

Tendo em vista os impactos positivos gerados pelo compósito polimérico reforçado com fibra de carbono, atualmente essa associação tem sido utilizada como alternativa a materiais convencionais em um vasto campo de aplicações, tais como setores automotivo e aeroespacial, médico pela produção de próteses para substituição de membros humanos, artigos esportivos como raquetes, capacetes e bicicletas. Em todos exemplos a utilização do compósito CFRP é atrelado ao excelente desempenho mecânico alinhado com leveza do componente e eficiência energética (AHMAD *et al.*, 2020; TURK *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2021).

3.2 INTERFACE REFORÇO/MATRIZ

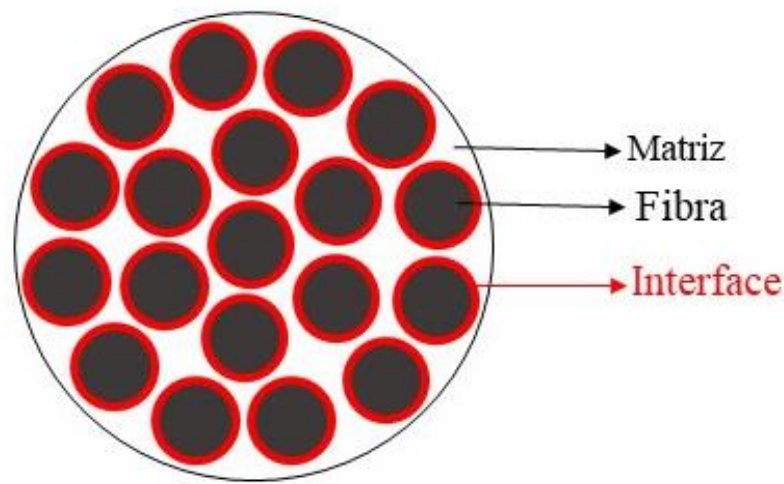
A combinação da matriz e do reforço em um compósito deve apresentar uma sinergia de suas propriedades, realçando as suas características de forma combinada e positiva. Contudo, esta associação de propriedades não é atingida se a matriz e o reforço não tiverem adesão entre si. Portanto, a região entre os componentes, denominada de região interfacial, é considerada uma terceira fase do compósito, conforme esquematizado na Figura 1, e tem importante papel no desempenho mecânico do material, garantindo a transmissão de esforços de forma efetiva (WU *et al.*, 2020; COSTA *et al.*, 2001).

A falta de compatibilidade entre a matriz e o reforço intensificam as chances de uma interface ineficaz, que pode limitar o uso do CFRP. Nesse caso, pode-se citar a superfície lisa das fibras, sem pontos ativos para reações químicas ou interações físicas, ou grandes diferenças entre os módulos de ambas fases, que podem causar áreas de concentração de tensão na interface, favorecer a formação de vazios nessa região com o decréscimo da efetividade de transmissão de esforços, resultando na redução da resistência mecânica do compósito (ZHENG *et al.*, 2022; LIN *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2019).

Recentemente, pesquisadores têm proposto métodos que promovem a interligação entre a matriz e o reforço através de tecnologias como a oxidação, tratamento por plasma, revestimento da superfície das fibras com produtos específicos, aumentando assim a presença de grupos polares e a rugosidade do reforço, ou também pela alteração de propriedades intrínsecas da matriz ou reforço para balancear e suavizar a transição entre seus módulos. O

aumento de resistência à delaminação em virtude da melhor interface é bastante observado quando algum tratamento superficial é realizado (HU *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2022; WU *et al.*, 2020). Entretanto, quando as fases matriz e reforço estão demasiadamente aderidas, resultam em uma interface com alto módulo e baixa deformação, favorecendo, com isso, fraturas frágeis (ZHENG *et al.* 2022).

Figura 1 - Conjunto de filamentos de fibras e suas interfaces



Fonte: Autora.

Comumente os vazios na interface atuam como concentradores de tensão, o que prejudica o comportamento mecânico do compósito pois estes induzem a delaminação das camadas do compósito, que é uma das causas mais comuns de redução da integridade estrutural e consequente falha prematura sob condições de trabalho, reduzindo sua resistência à compressão, cisalhamento, flexão e impacto (QUAN *et al.*, 2019; HELMUS *et al.*, 2017).

Os vazios são defeitos normalmente resultantes do processamento, isto é, os parâmetros vácuo, pressão de injeção, velocidade de injeção da resina e temperatura são alguns fatores que precisam ser controlados no processo, a fim de evitar o surgimento de vazios. Problemas de incompatibilidade entre os materiais constituintes do compósito, juntamente com falhas no estabelecimento dos parâmetros de processamento, são muito comuns. Por isso, a pesquisa e o entendimento do surgimento de defeitos provenientes do processamento, como vazios, e sua detecção se torna muito importante na avaliação da qualidade de um compósito (HAMIDI *et al.*, 2004; SURIANI *et al.*, 2021; FU *et al.*, 2022).

3.3 MANUFATURA DE COMPÓSITOS POR RTM

A técnica de moldagem por transferência de resina tem se disseminado e despertado muito interesse em indústrias de ponta a partir da década de 70, visando a fabricação desde pequenas peças até estruturas grandes e complexas. Sua versatilidade e precisão geométrica e dimensional, bom acabamento e redução de insalubridade do ambiente são importantes aspectos desta técnica (MONTORO *et al.*, 2016; SUN *et al.*, 2018).

Ainda que o processamento seja promissor na manufatura de compósitos estruturais, há certas limitações as quais podem influenciar no seu desempenho final. Tais limitações provêm dos parâmetros de processo e/ou das características reológicas da resina, uma vez que ela é pressurizada e injetada em seu estado viscoso em um molde rígido fechado contendo fibras secas pré-dispostas. A efetividade do processamento tem dependência do preenchimento da resina no reforço, a qual exige condições técnicas ideais estabelecidas com base em estudos reológicos e térmicos da resina, juntamente com demais parâmetros de processamento. Assim, defeitos como vazios na matriz, rugas e dobras no tecido de fibras e delaminações são evitados (FU *et al.*; 2022; SANTOS *et al.*, 2021).

Essas limitações são comumente estudadas por pesquisadores que buscam otimizar o processo de RTM a fim de obter compósitos finais de alta qualidade. A formação de vazios, por exemplo, é atualmente investigada baseando-se na orientação, arquitetura e permeabilidade das fibras, gradientes de pressão e frentes preferenciais de fluxo de resina (*race tracking*) (PUCCI *et al.*, 2015; MAY *et al.*, 2019).

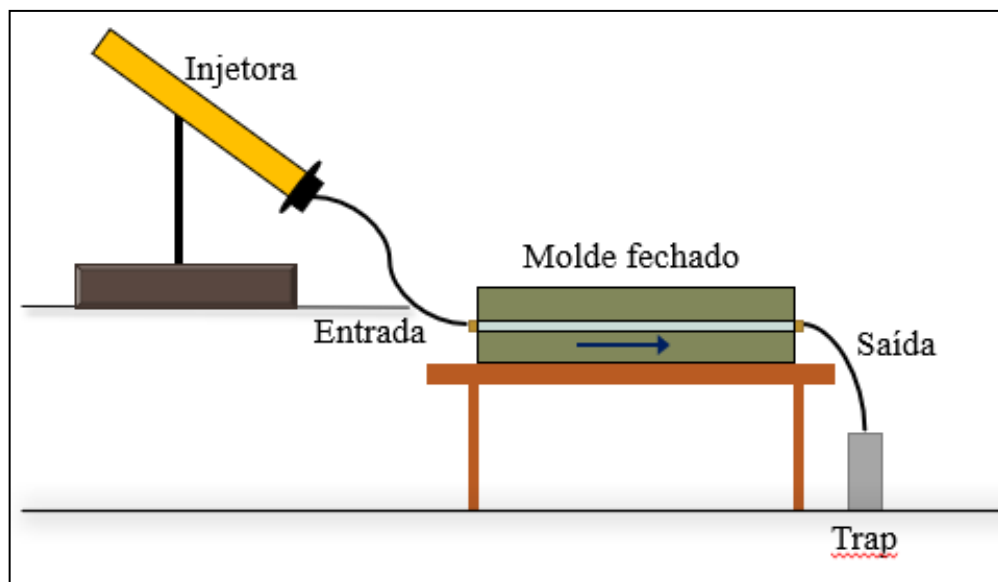
A predição de impregnação da resina no reforço é de grande interesse pois afeta diretamente o aparecimento de vazios desde a escala micro até a macro e, segundo o padrão aeronáutico americano, compósitos estruturais são aceitáveis desde que não ultrapasse a fração volumétrica de 2% de vazios, assim, não comprometem a segurança do componente estrutural a curto ou longo prazo com a diminuição de sua resistência à compressão, flexão e aparecimento de microtrincas que se estendem à delaminação (LEE *et al.*, 2006; YASHIRO *et al.*, 2019; FACCIOTO *et al.*, 2021).

A condição ideal de processamento começa na preparação do molde, colocação adequada e alinhada dos tecidos de fibra a fim de evitar rugas e ondas no momento do fechamento da parte superior do molde. Durante a injeção, realiza-se o estudo prévio da resina, a fim de determinar seu ciclo de cura e adequar a melhor condição de pressão, velocidade, temperatura de injeção e cura, vácuo aplicado, tempo necessário para cura e resfriamento da peça, e por fim,

o desmolde. Todos esses parâmetros, quando bem estabelecidos, mitigam os indesejáveis defeitos no compósito, evitando sua falha precoce (HANCIOGLU *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2013).

A Figura 2 representa uma esquematização de um processo RTM. Na injetora, a resina é inserida e mantida até que atinja a sua temperatura de injeção, pré-estabelecida através de ensaios térmicos e reológicos. A pressão e a velocidade na qual a resina é injetada influencia na qualidade final da placa, pois alteram o fluxo da matriz em toda extensão do molde fechado. O excesso de resina juntamente com ar aprisionado entre tecidos de fibra e bolhas decorrentes do processo são levados ao reservatório de segurança (trap) com o auxílio do vácuo (KRUCKENBERG *et al.*, 2012; VITA *et al.*, 2019; SHIRVANIMOGHADDAM *et al.*, 2017; ALTAN *et al.*, 2016; MONTORO *et al.*, 2016).

Figura 2 - Esquema do processo RTM



Fonte: Autora.

3.4 MECANISMO DE FORMAÇÃO DE VAZIOS NO PROCESSO RTM

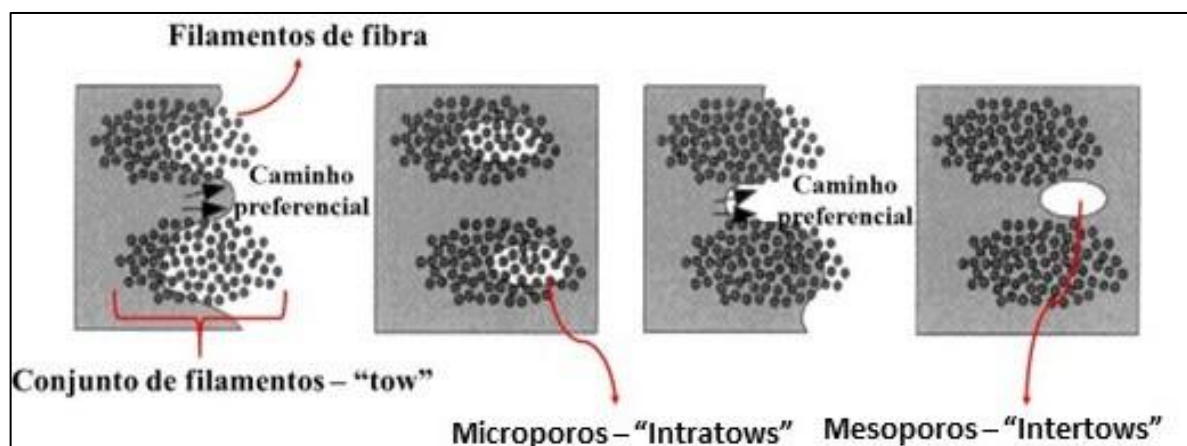
Os vazios são os defeitos mais comumente encontrados em compósitos poliméricos termorrígidos, por consequência, são os mais amplamente estudados. Lembrando que a sua maior ocorrência neste tipo de compósito deve-se, principalmente, ao fato da matriz polimérica ser inserida no estado líquido. Considerando que a sua presença pode danificar as propriedades finais da peça a curto e longo prazos, a forma de evitá-los é via otimização dos parâmetros de processamento da resina (LECLERC *et al.*, 2008).

As causas do aparecimento de vazios são diversas, por exemplo, podem ser provenientes de gases gerados na reação de polimerização da matriz e aprisionamento de ar durante o fluxo de resina. A segunda origem é a mais comum, pois a arquitetura não uniforme de reforços fibrosos empilhados geram diferentes permeabilidades da resina e variações na velocidade de seu fluxo (AFENDI *et al.*, 2005). Quanto maior a viscosidade da resina e a complexidade da forma da peça (curvas, insertos, núcleos etc), mais difícil se torna o escape de vazios (LEE *et al.*, 2006).

Existem 3 tipos de vazios, classificados pela sua escala e posição no compósito CFRP, são os microporos (< 2 nm), mesoporos (2 a 50 nm) e macroporos (> 50 nm) (ROUQUEROL *et al.*, 2012).

O tecido é composto por fibras formados por conjunto de cabos (tows), estes são formados por filamentos de fibra. Os microporos são formados dentro dos cabos, entre os filamentos, já os mesoporos são formados entre os cabos. Os macroporos, por sua vez, são visualmente perceptíveis. A Figura 3 ilustra os microporos e mesoporos, que são localizados no chamados intratows e intertows, respectivamente (PARK *et al.*, 2011).

Figura 3 - Tipos de poros devido à velocidade de impregnação.



Fonte: Adaptado de Kang (2000).

Sendo assim, embora os processos de fabricação de compósitos utilizando-se resina líquida sejam bastante eficazes, é inevitável a impregnação incompleta dos tecidos de fibra longa multidirecionais. Por essa razão, muitos pesquisadores investigam os vazios em duas escalas – as de microporos e mesoporos – entre os filamentos e os cabos. Estas regiões são os canais pelos quais o fluxo de resina deve permear e governam a presença ou ausência de defeitos (FU *et al.*, 2022).

O aparecimento de um microporo ou mesoporo depende da competição entre a força hidrodinâmica que auxilia o fluxo de resina entre os cabos e da tensão superficial da resina e da energia de superfície dos inúmeros filamentos de fibra, gerando uma pressão capilar. Se a pressão capilar dos filamentos de fibras dominar o fluxo de resina, os microporos são preenchidos e os mesoporos não. Já se a força hidrodinâmica entre os cabos dominar o fluxo, os mesoporos são preenchidos e os microporos não, conforme ilustra a Figura 3 (PATEL *et al.*, 1996; MONTICELI *et al.*, 2020).

Essa relação entre força hidrodinâmica e número capilar é representada pela Equação 1:

$$C_a^* = \frac{\mu V}{\gamma \cos \theta} \quad (1)$$

Em que C_a^* é o número capilar, μ é a viscosidade da resina, V é a velocidade macroscópica da resina, γ a tensão superficial da resina e θ o ângulo de contato entre a resina e a fibra. Então, para tensões superficiais muito grandes, o C_a^* é reduzido, gerando mesoporos e, para C_a^* grandes, têm-se o surgimento de microporos (PATEL *et al.*, 1996).

3.5 ULTRASSOM

A técnica de inspeção não destrutiva via ultrassom desperta bastante interesse, quando o assunto é a análise de compósitos, pois é uma técnica não destrutiva e vai além da inspeção visual, possibilitando detectar defeitos no interior da peça e não somente na superfície (WORKMAN *et al.*, 2007).

O ensaio funciona através da propagação de ondas acústicas sobre a amostra em análise. Quando as ondas se propagam através da amostra, essas podem encontrar obstáculos e serem refletidas ou transmitidas ao dispositivo conectado ao sistema de leitura, sendo uma ferramenta eficaz para avaliar a propagação das ondas e localizações de defeitos que interferem na trajetória da mesma (LI *et al.*, 2021).

A simplicidade do equipamento, baixo custo, rapidez do teste, sensibilidade a defeitos e ampla área de detecção faz da inspeção por ultrassom uma técnica efetiva e muito abordada por pesquisadores no segmento de compósitos, para a identificação de distorções nos tecidos de fibra, descolamento entre constituintes e outros defeitos internos e seus tamanhos (CHARBONNEAU *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2022; LI *et al.*, 2022).

3.6 DIGESTÃO ÁCIDA

Diferente da técnica de inspeção acústica por ultrassom, a digestão ácida é um método destrutivo, mas também muito acessível, simples e eficaz para a obtenção de valores da fração volumétrica dos constituintes em amostras de compósitos. As duas técnicas são usualmente utilizadas em conjunto e se complementam.

O princípio deste método é baseado na remoção física da matriz em pequenas amostras previamente medidas e pesadas de um compósito já curado. A remoção é feita pela degradação do termorrígido pela adição de um ácido e, ao final do experimento, restam apenas as fibras e com a aferição de seu peso final é possível calcular as frações da fase matriz, reforço e vazios de cada amostra (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

O cálculo para determinação das frações apresentadas pode ser feito conforme as Equações (2), (3) e (4):

$$V_r = \left(\frac{M_f}{M_i} \right) \times 100 \times \frac{\rho_c}{\rho_r} \quad (2)$$

$$V_m = \left(\frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \times 100 \times \frac{\rho_c}{\rho_m} \quad (3)$$

$$V_v = 100 - (V_f + V_m) \quad (4)$$

Em que:

V_r = volume do reforço

V_m = volume da matriz

V_v = volume de vazio

M_f = massa da amostra após a digestão ácida

M_i = massa do compósito antes da digestão ácida

ρ_c = densidade do compósito

ρ_r = densidade do reforço

ρ_m = densidade da matriz

Ballout *et al.* (2022), observaram em seus experimentos que o ataque pelo ácido ocorre primeiramente nas bordas do compósito e nas regiões interlaminares, ou seja, nas regiões onde a densidade de fibras é maior, sendo um processo que leva um tempo maior para ocorrer (BALLOUT *et al.*, 2022). Gonzalez et al. usaram este método para auxiliar em seu trabalho de investigação da influência da umidade na presença de vazios em compósitos reforçados com fibra contínua (GONZÁLEZ *et al.*, 2020).

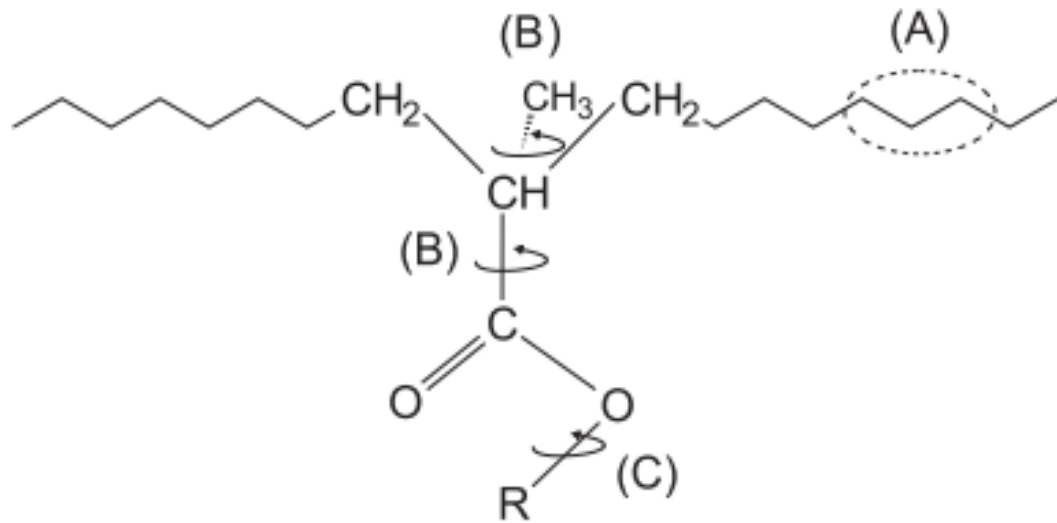
3.7 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA DE CFRP

A Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA) permite avaliar a resposta dada à uma solicitação de natureza geralmente senoidal através de uma variação de temperatura controlada. Assim, pode-se obter informações sobre a deformação dos materiais. O polímero é um material viscoelástico que apresenta comportamento intermediário de um sólido e um líquido, isto é, suas macromoléculas levam um certo tempo para se arranjar na conformação mais equilibrada com a aplicação de tensões, ou seja, a acomodação das macromoléculas nos espaços disponíveis para sua movimentação interna determina as transições poliméricas (CLARO NETO, 2014).

Quando um material semicristalino é aquecido, o volume livre entre as macromoléculas aumenta e movimentações em grupos laterais e ligações localizadas podem ocorrer (movimentos de pequena ordem), chamadas de movimentações gama (γ). Com o decorrer do aumento de temperatura e do volume livre, os espaços para movimentações de ordens maiores aumentam e o polímero se torna mais tenaz, gerando as transições beta (β). Por fim, com a continuação do aquecimento, a ordem de grandeza passa para as macromoléculas a um ponto em que vários segmentos de cadeia amorfa atingem uma movimentação coordenada, gerando a temperatura de transição vítrea, transição alfa (α) ou Tg (LORANDI *et al.*, 2016).

A Figura 4 ilustra algumas dessas movimentações citadas, onde A representa pequenos movimentos da cadeia principal (γ), B a movimentação de grupos laterais (β) e C de grupos laterais maiores ligados à cadeia principal (Tg).

Figura 4 - Exemplo ilustrativo de movimentações de segmentos de cadeias poliméricas com o aumento da temperatura: A – transição γ , B – transição β e C – transição α .

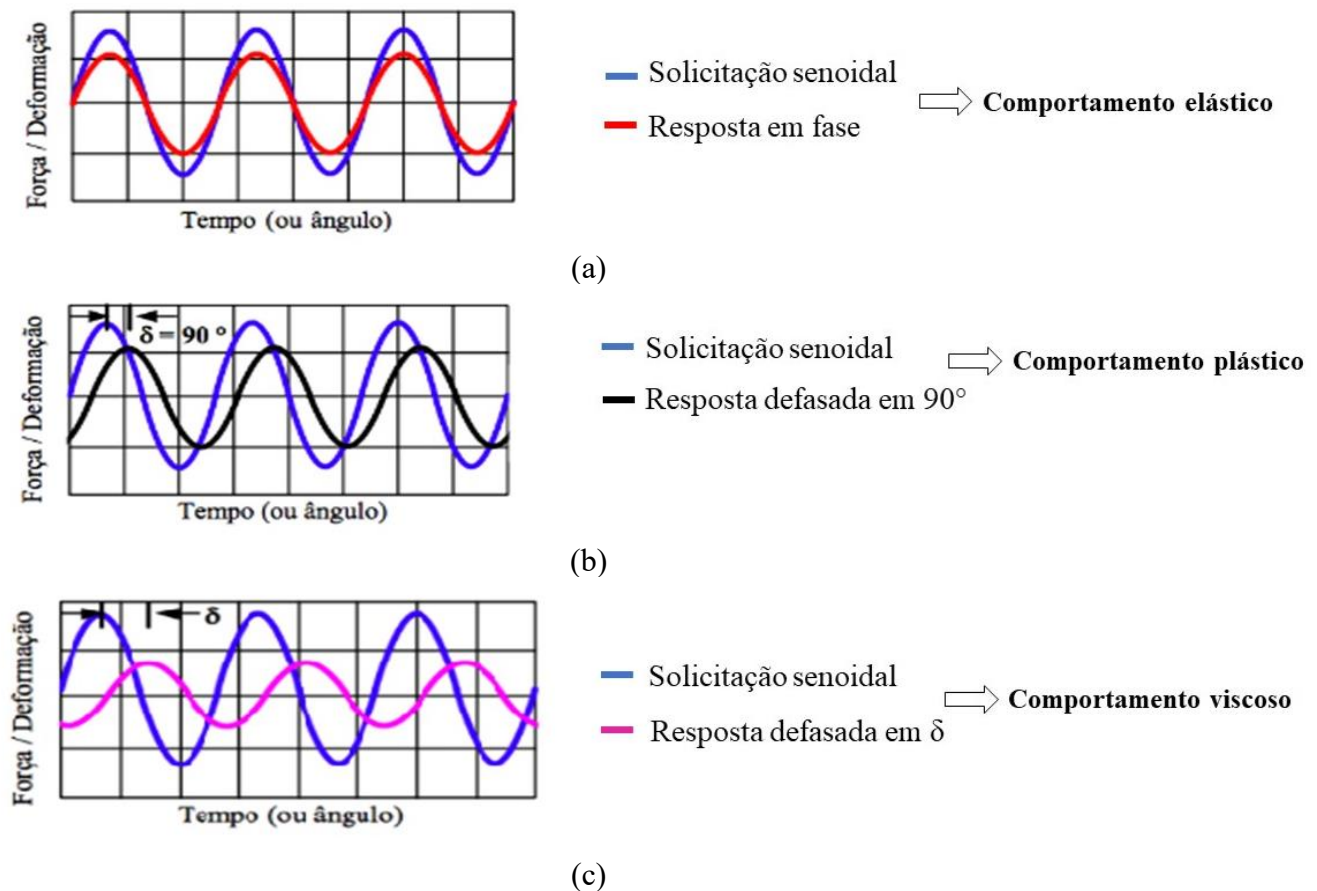


Fonte: Cassu (2005).

Polímeros termorrígidos precisam apresentar uma faixa de temperatura de trabalho abaixo de sua T_g para não comprometer a exigência e utilidade de peças que requerem elevada rigidez. Por isso, esse estudo em polímeros é bastante comum, uma vez que compósitos são geralmente aplicados em altas temperaturas, tornando-se necessário o conhecimento do comportamento da matriz polimérica em função do aumento da temperatura. Neste caso, a técnica de DMA tem sensibilidade para detectar com clareza transições moleculares, principalmente as de maiores grandezas como a T_g (BROCKS, 2015; HASHIDUME *et al.*, 2019).

Conforme ilustra a Figura 5a, para uma mesma curva de carregamento senoidal, a amplitude e defasagem das curvas de resposta são diferentes para cada tipo específico de comportamento do material. Em um material viscoelástico (Fig. 5c), quando submetido a uma solicitação externa, ocorrem mudanças nanométricas e isso faz com que a fase móvel leve um tempo finito para se reorganizar e assim responde às solicitações aplicadas com um certo atraso, diferente da condição linear elástica ideal (Fig. 5a) cuja resposta está em fase na escala de tempo (sem atraso), já para a condição plástica ideal (Fig. 5b) a resposta terá uma defasagem de fase de 90 graus na curva de força/deformação $\times$ tempo ou ângulo (BELNOUE *et al.*, 2016; FERRY, 1980). Então, para um material viscoelástico há uma defasagem de resposta entre 0 e 90 graus.

Figura 5 - Respostas às tensões senoidais aplicadas em material elástico, plástico e viscoso.



Fonte: adaptado de Ferry (1980).

Sendo assim, na condição de elasticidade, toda energia armazenada por um material será dissipada em cada ciclo de aplicação de força e, na condição de elasticidade não linear, parte da energia é armazenada e dissipada e parte é perdida na forma de calor. Portanto, a razão entre a tensão aplicada pela deformação sofrida no material em função do tempo ou frequência pode ser definida por duas variáveis (BROCKS, 2015; CAVALCANTI *et al.*, 2019):

- Módulo de armazenamento (E'): energia mecânica que o material é capaz de armazenar na forma de energia potencial ou elástica;

- Módulo de perda (E''): diretamente proporcional ao calor dissipado por ciclo, proveniente de movimentos de longos segmentos da cadeia polimérica como temperatura de transição vítrea (T_g) ou pela movimentação de segmentos laterais de cadeia ou rotação nos ângulos das ligações químicas (BROWN, 1988).

Assim, um material viscoelástico apresenta ambos os módulos em suas características.

As Equações (5) e (6) referem-se aos módulos de armazenamento e perda, e a soma destas caracterizam-se pelo módulo de elasticidade do sistema E^* , conforme as Equações (7) e (8),

vetorial e escalar, respectivamente.

$$E' = \frac{\sigma'}{\varepsilon'} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} \cos \delta \quad (5)$$

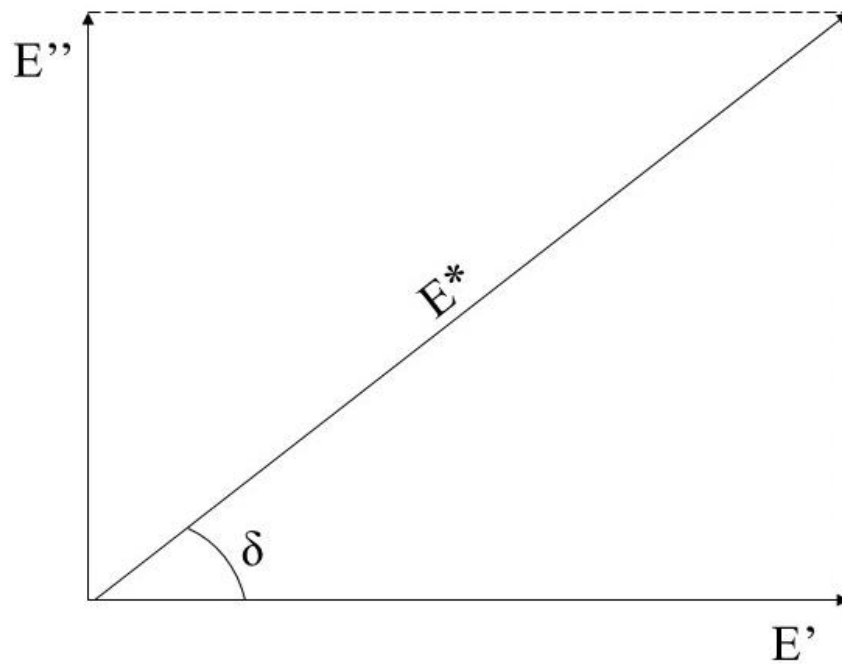
$$E'' = \frac{\sigma''}{\varepsilon''} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} \sen \delta \quad (6)$$

$$E^* = E' + E'' \quad (7)$$

$$E^* = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} \quad (8)$$

Ainda relacionando ambos os módulos de perda e armazenamento, tem-se que a razão entre eles que indica a tangente do ângulo defasado δ , conforme a Figura 6 e Equação (9).

Figura 6 - Ângulo δ entre os componentes de E.



Fonte: Autor.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (9)$$

O tandelta de um material extremamente rígido que possui somente módulo de armazenamento, como o quartzo, é zero, pois não possui capacidade de converter energia mecânica em calor, já para materiais como os polímeros, o tandelta é diferente de zero e na região de transição vítrea, por exemplo, pode chegar a aproximadamente 30° (MCCRUM *et al.*, 1997).

É muito comum a utilização desta técnica para diferenciar polímeros de blendas, uma vez que o gráfico apresenta picos diferentes de Tg. (CASSU *et al.*, 2005). Já em compósitos, pesquisadores estudam a influência do reforço, seu tamanho e suas orientações nos módulos de perda e armazenamento do compósito quando comparados a polímeros isoladamente (FENG *et al.*, 2016; REZAEI *et al.*, 2009).

COSTA *et al.* (2005) avaliaram, através do DMA, 2 tipos de compósitos reforçados com fibra de carbono, porém com diferentes matrizes e observaram que a umidade combinada com temperatura influencia na Tg do polímero e a presença de umidade na interface do compósito traz um comportamento indesejado para sua resistência mecânica.

BATISTA *et al.* (2016) compararam compósitos processados com diferentes taxas de resfriamento induzindo assim morfologias distintas entre eles, ou seja, com diferentes proporções de formação das regiões amorfas e cristalinas de PPS reforçado com fibra de carbono. Os autores observaram que o módulo de armazenamento (E') aumentou à medida em que a porção cristalina também aumentou, indicando que o resfriamento mais lento favoreceu a rigidez do compósito e, conseqüentemente, sua resistência mecânica.

Assim, o DMA é uma técnica importante na determinação de transições no comportamento de um material viscoelástico decorrente de rearranjos moleculares e outras deformações microscópicas através de ciclos de carregamento com temperatura e frequência controlados. Desse modo, fundamentado o conhecimento da viscoelasticidade dos polímeros, essa técnica fornece dados da resposta do material ao carregamento, possibilitando discussões sobre o comportamento mecânico de um compósito em condições adversas permitindo sua viabilização na substituição de materiais convencionais (CASSU *et al.*, 2005).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para a realização deste trabalho, foi utilizada como matriz a Resina epóxi HexFlow RTM 6-2, designada para moldagem por transferência de resina e processos de infusão para atingir as exigências de indústrias aeroespaciais. Alguns dados importantes desta resina relacionados

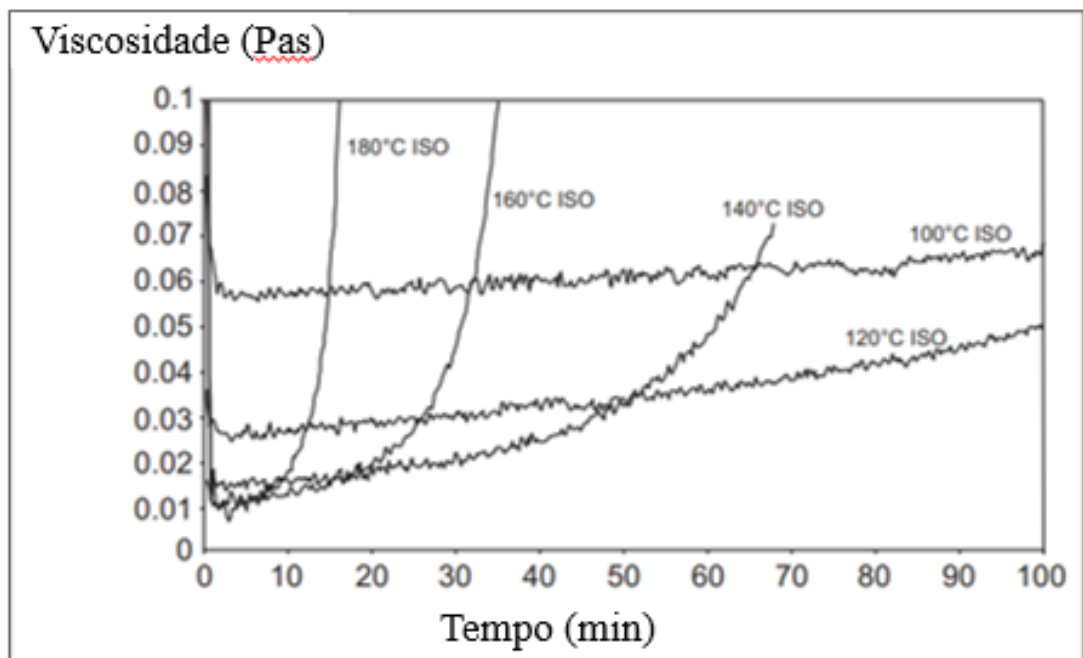
ao tempo de gel são apresentados na Tabela 1 e na Figura 7. O uso indicado desta matriz polimérica varia entre -60 a 120 °C;

Tabela 1 - Dados relativos ao tempo de gel.

Tempo de gel	
Temperatura (°C)	Tempo (min)
120	>240
140	95
180	30
210	12
240	5

Fonte: HexFlow RTM 6-2.

Figura 7 - Isotermas de viscosidade.



Fonte: HexFlow RTM 6-2.

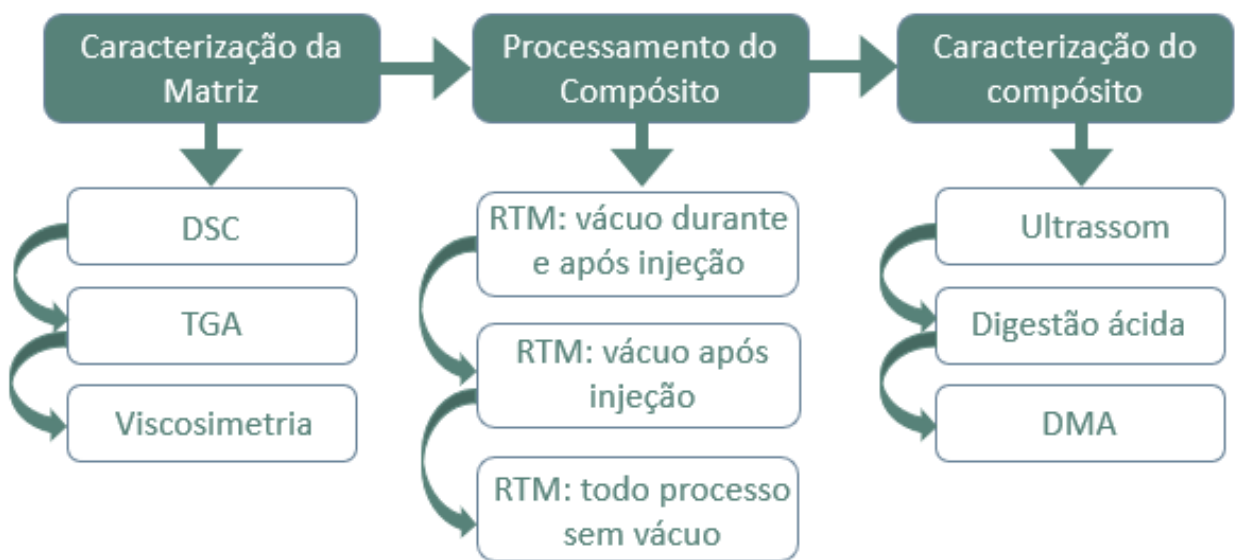
- Módulo de tensão da resina: 2,89 GPa (ASTM D638);
- Módulo de flexão da resina: 3,3 GPa (ASTM D790);

Já para o reforço, foi utilizada a fibra de carbono 5HS da Hexcel Composites dispostas em 8 camadas do tecido com a configuração $[90/0]_4S$, para uma fração volumétrica de fibras maior do que 50%.

4.2 MÉTODOS

O fluxograma apresentado na Figura 8 ilustra as atividades realizadas durante o desenvolvimento deste projeto.

Figura 8 - Fluxograma das atividades desenvolvidas.



Fonte: Autora.

4.2.1 Caracterização das matérias-primas

4.2.1.1 Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TG) é empregada para a determinação da estabilidade da matriz à medida em que se eleva a temperatura. Foi utilizado um analisador termogravimétrico da SII Nanotechnology, modelo Extar 6000, série TG/DTA 6200. A amostra da matriz foi submetida ao aquecimento de 25 a 900°C a uma taxa de 20°C/min sob atmosfera de nitrogênio.

4.2.1.2 Calorimetria exploratória diferencial

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi usada para determinação da curva de entalpia versus temperatura. Foi utilizado o equipamento SII Nanotechnology, modelo extar 6000, série DSC 6220. A amostra da matriz foi submetida ao aquecimento de 25 a 300°C a uma taxa de 20°C/min.

4.2.1.3 Viscosimetria

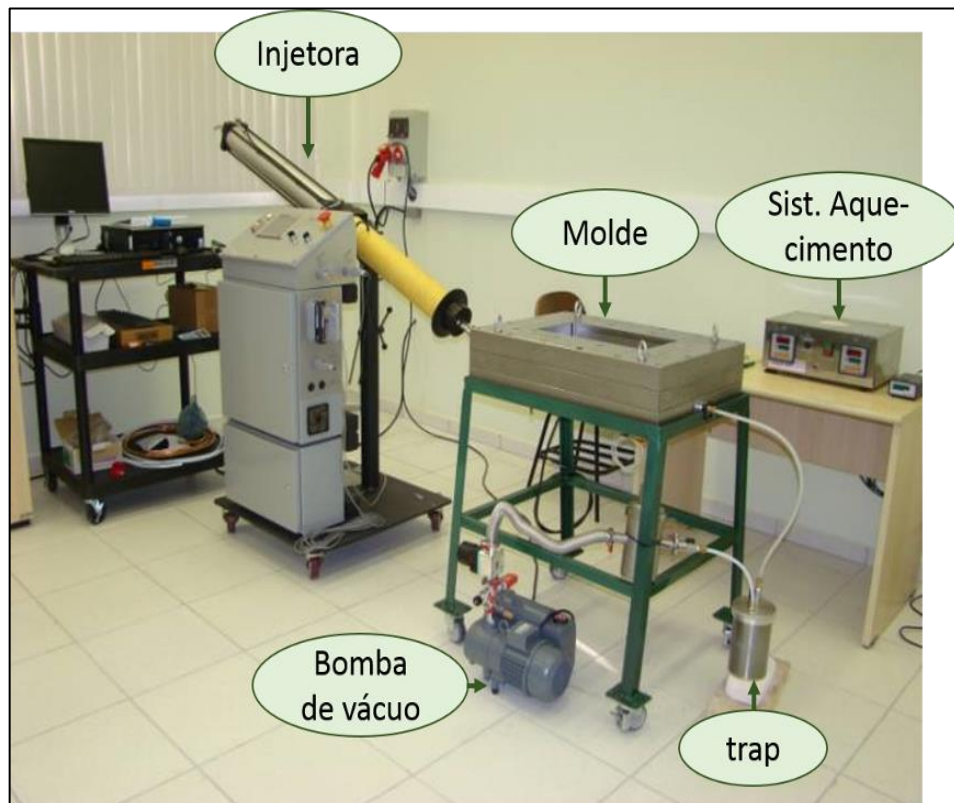
A caracterização da viscosidade da resina polimérica proporciona o conhecimento das fases de difusão, gelificação e vitrificação, fases associadas às forças intermoleculares, que podem prever sua resistência ao escoamento. O viscosímetro de Brookfield utilizado foi o modelo DV-II + PRO-RV- Regulares com haste do tipo SC4-27. Para cada análise foi utilizada 10 mL de resina líquida, e as isotermas para o ensaio foram conduzidas às temperaturas de 110°C, 115 °C e 125 °C durante aproximadamente 180 min. A temperatura de análise foi definida com base no tempo de gelificação, parâmetro importante para completa difusão da resina na preforma. Para a fração volumétrica de fibras desejada neste projeto, foi considerado processos longos, nos quais a injeção de resina pode ocorrer em intervalos de tempo maiores que 2 h. Volumes de fibras maiores que 50% e resinas com viscosidades maiores que 100 mPa.s demandam maiores tempos de injeção para completa impregnação do reforço.

4.2.2 Processamento dos Compósito

4.2.2.1 Moldagem por Transferência de Resina

Foi utilizado o sistema RTM, Figura 9 - disponível no DMT/FEG/UNESP, que é composto pela injetora, onde a resina é inserida do cilindro, e se tem sistema de aquecimento para injeção temperatura desejada. Uma vez iniciado o processo, a resina é pressurizada por um pistão acoplado na injetora para que ela percorra o molde com o reforço já disposto na orientação desejada. A bomba de vácuo auxiliará na impregnação e eliminação de voláteis resultantes do processo de polimerização e o excesso de resina sairá pelo “trap”. As diferentes temperaturas de injeção e cura são programadas em um sistema de aquecimento.

Figura 9 - Sistema RTM utilizado.



Fonte: BROCKS, 2015.

Para a execução do processamento, a pressão de injeção (2 bar ou 0,02 MPa) e o ciclo de cura para todas as 3 placas processadas foram idênticas. A Tabela 2 exhibe a única diferença de parâmetro presente no processamento das placas, ou seja, a temperatura de aplicação do vácuo.

Tabela 2 - Parâmetros utilizados no processamento das placas de compósito.

	Vácuo durante a injeção	Vácuo após a injeção
PLACA 1	0,05 MPa (500 mbar)	0,05 MPa (500 mbar)
PLACA 2	NÃO	0,05 MPa (500 mbar)
PLACA 3	NÃO	NÃO

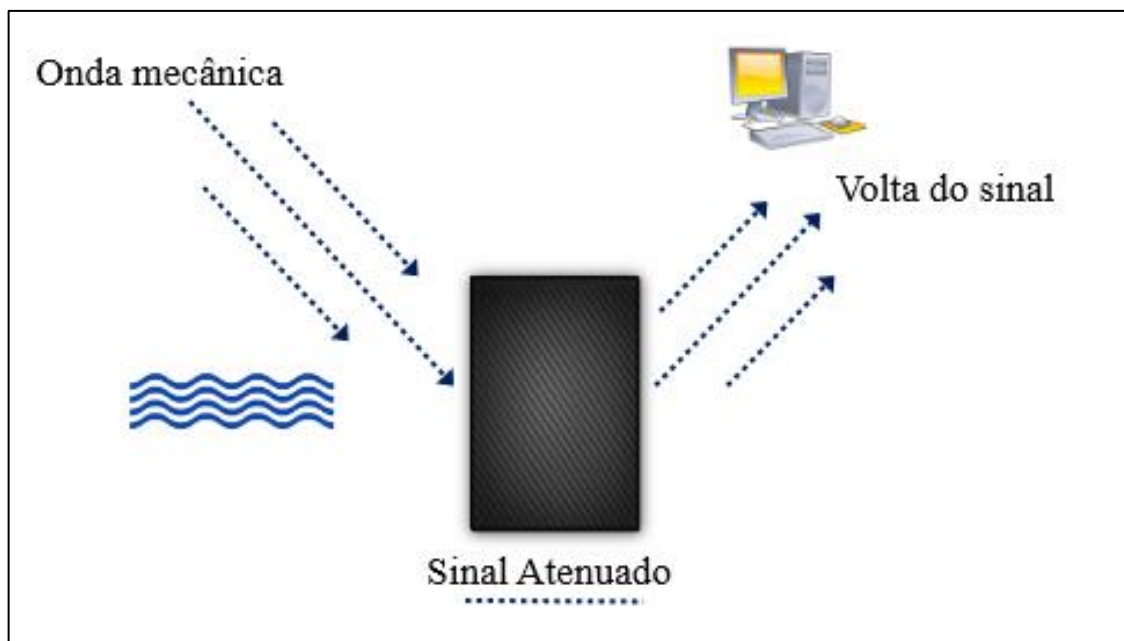
Fonte: Autora.

4.2.3 Caracterização do compósito

4.2.3.1 Determinação da homogeneidade dos compósitos

O ensaio por ultrassom consiste em uma técnica não destrutiva realizada através de pulsos de ondas sonoras incididas na amostra. Os compósitos obtidos foram examinados utilizando o microscópio de inspeção acústica por ultrassom A-Scan e C-Scan do Instituto de Pesquisa e Tecnologia (IPT) de São José dos Campos. O pulso é emitido ao compósito através de um transdutor piezoelétrico de 10 MHz por um estreito feixe até atingir sua superfície, permitindo a detecção de defeitos internos tais como existência de vazios, fissuras e acúmulos de resina. Os pulsos são inteiramente ou parcialmente refletidos de volta ao transdutor (Figura 10), dessa forma quantifica-se as respostas na forma de ondas atenuadas em dados registrados pelo software TomoView® e depois tratadas no Excel para a elaboração de um gráfico de cores para fornecer informações da homogeneidade de impregnação ao longo da placa.

Figura 10 - Pulsos absorvidos e emitidos no ensaio de ultrassom.

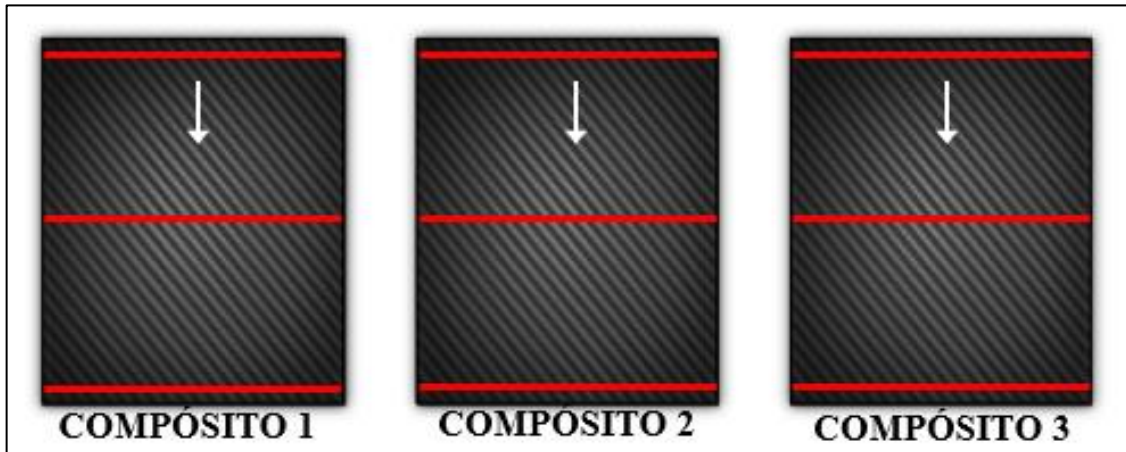


Fonte: Autora.

4.2.3.2 Divisão das placas de compósito

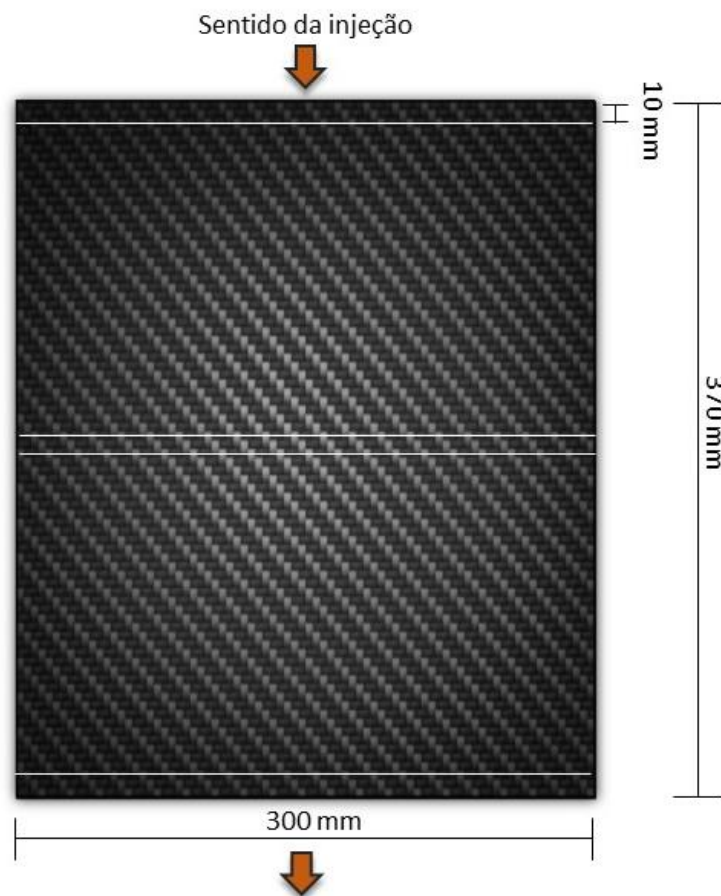
Para estabelecer a quantidade de vazios em cada compósito e compará-los, é necessário que os corpos de prova extraídos dos compósitos estejam posicionados de maneira análoga em cada placa, isto é, retirados da mesma posição (Figura 11 – traços vermelhos indicando mesma posição nas extremidades e centro das placas). A Figura 12 ilustra a faixa inicial, central e final onde se situavam as amostras que foram retiradas para os ensaios de determinação de fração volumétrica de fibras e porcentagem de vazios.

Figura 11 - Regiões selecionadas para a retirada de amostras para a digestão ácida nos 3 compósitos.



Fonte: Autora.

Figura 12 - Dimensões das placas para retirada das amostras a serem utilizadas na determinação de vazios.



Fonte: Autora.

4.2.3.3 Determinação da fração volumétrica de fibra

A fim de determinar a fração volumétrica de reforço dos compósitos confeccionados, a técnica de análise química por digestão ácida foi conduzida seguindo a norma ASTM D3171-22 – Procedimento B para 6 amostras de dimensões 1 cm x 1 cm, para cada seção de teste da Figura 13. Utilizando-se um digestor Marconi, cada amostra foi inserida com intrusão de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e todo o sistema foi aquecido a 150 °C durante 3 h (Figura 14). Após este período, foi incorporado no recipiente uma solução de H_2O_2 (50% v/v) e água destilada (50% v/v) e o conteúdo resultante foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada e acetona e colocados em estufa a 100 °C por 4 h para garantir sua total secagem.

Figura 13 - Amostras de compósitos inseridas em ácido sulfúrico para digestão ácida.



Fonte: Autora.

Figura 14 - Fibras resultantes da digestão ácida.



Fonte: Autora.

4.2.3.4 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA ou DMTA)

A análise dinâmico-mecânica mede propriedades importantes do compósito como a dependência tanto do volume de reforço, orientação da fibra, como da quantidade e distribuição dos poros. Portanto, a análise de DMA dos compósitos processados foi realizada no equipamento SII Nanotechnology INC model DMA 610, pelo uso de amostras do tamanho de 50 mm x 10 mm x 3 mm, a uma taxa de aquecimento inicial de 10 °C/min, de 25 °C até 210 °C, na frequência de 1 Hz. O dispositivo utilizado foi o de flexão em três pontos conforme recomendado no procedimento da ASTM D7028-07, recomendado para materiais de alto módulo como os compósitos reforçados com fibra de carbono.

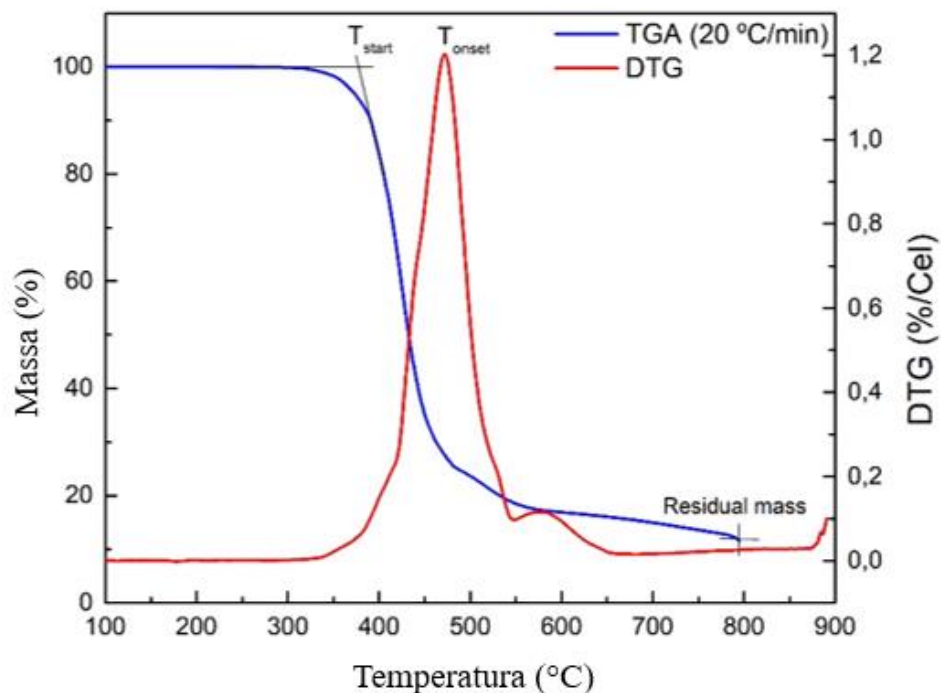
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DETERMINAÇÃO DO CICLO DE CURA DA RESINA

5.1.1 Curvas TGA/DTG

A Figura 16 exibe a curva da variação de massa em função do aumento da temperatura e sua respectiva derivada (DTG). Devido aos termorrígidos possuírem uma estrutura de rede tridimensional composta por oligômeros conectados por ligações primárias cruzadas, estas sofrem clivagem não preferencial e sucessiva até haver a degradação total do polímero (ZEE *et al.*, 2020). Neste trabalho, os pontos de início e fim de degradação (Tabela 3) da curva termogravimétrica são apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Curva TGA da amostra de resina epóxi, sob atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Autora.

Tabela 3 - Temperaturas obtidas pelo ensaio TGA

T de início da degradação	T de fim da degradação
376 °C	550 °C

Fonte: Autora.

Durante o uso de um compósito estrutural é de extrema importância o conhecimento do seu comportamento mediante altas temperaturas, pois estes componentes são suscetíveis ao aquecimento devido a vários fatores, como atrito com partículas, proximidade com motores ou turbinas, dentre outros. Assim, a determinação da temperatura em que as ligações cruzadas se rompem é fundamental, pois caracteriza a degradação do polímero e, consequentemente, a deterioração do compósito.

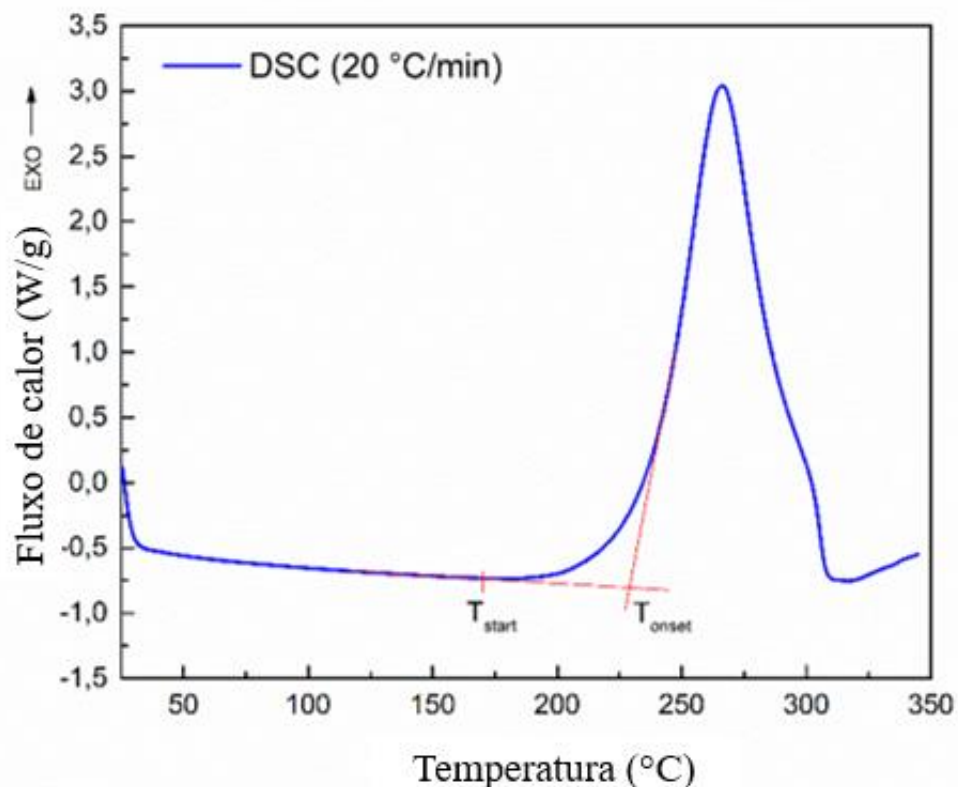
Além da temperatura de degradação, todo polímero semicristalino e amorfo (como os termorrígidos) possui uma temperatura de transição vítrea, que pode limitar a aplicação do compósito, devido à movimentação das cadeias poliméricas, com a consequente queda na rigidez do material, pois esta movimentação promove uma maior flexibilidade da estrutura (ROSARIO *et al.*, 2022). Tal temperatura foi determinada através de análises de DMA do compósito já curado.

5.1.2 Curva de DSC

Foi realizado o ensaio DSC partindo da temperatura ambiente até 350°C, limite estabelecido pela temperatura de degradação que ocorre em 376°C, conforme a Tabela 4.

A curva do aquecimento da amostra é mostrada na Figura 16, cujas transições foram obtidas e são exibidas na Tabela 4, que são: início da cura (T_i); temperatura na intersecção das retas tangentes ao patamar e ao pico exotérmico (T_{onset}); temperatura média entre o início e o pico de cura (T_m); temperatura do pico máximo da curva exotérmica (T_{pico}); temperatura do fim da cura (T_f).

Figura 16 - Curva de DSC da resina Epóxi.



Fonte: Autora.

Tabela 4 - Temperaturas obtidas no ensaio de DSC.

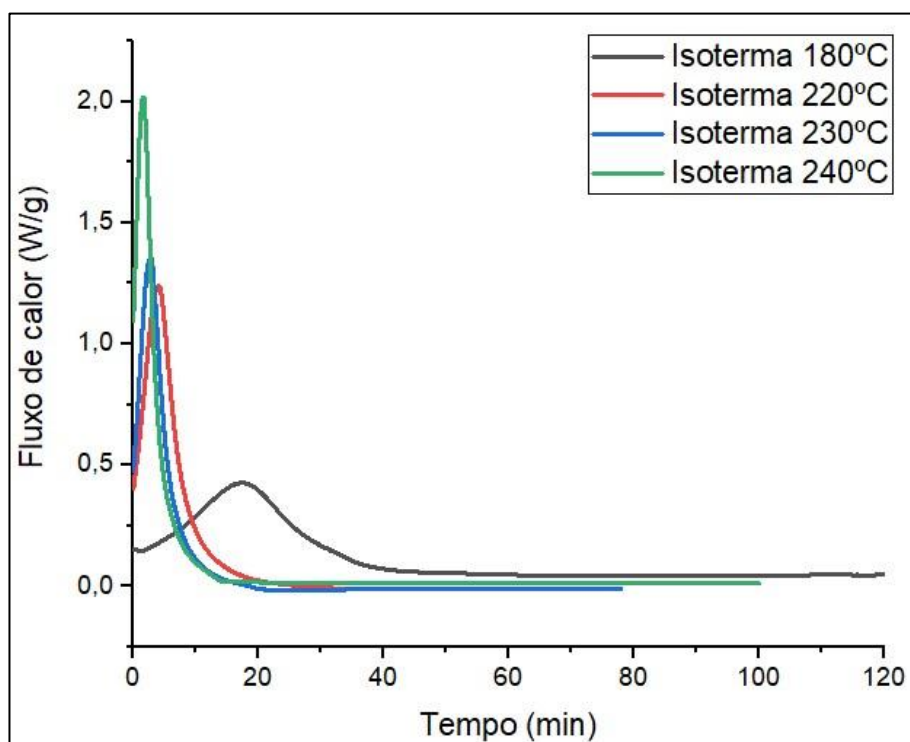
T_i	T_{onset}	T_m	T_{pico}	T_f
170 °C	228 °C	248 °C	266 °C	311 °C

Fonte: Autora.

Usando a mesma técnica de DSC foi realizado um outro ensaio modo isotérmico, mantendo-se constante a temperatura de análise, com o objetivo de estabelecer o tempo necessário para ocorrer a cura da resina em uma temperatura pré-estabelecida.

Com base na Tabela 4, foram escolhidas para a análise de DSC isotérmico algumas temperaturas que antecedem a cura do polímero (180 °C, 220 °C, 230 °C e 240 °C) e assim obteve-se as curvas da Figura 17.

Figura 17 - DSC isotérmico da resina epóxi.



Fonte: Autora.

Para todas as temperaturas analisadas, verificou-se que, o tempo para ocorrer a cura total foi aproximadamente semelhante, variando entre 30 e 40 min. A temperatura que levou mais tempo para ocorrer a cura total foi a de 180 °C, o que é esperado, já que a temperatura atua como um iniciador para a ocorrência de ligações entre as macromoléculas.

Escolheu-se, então, a temperatura de 180 °C para ser utilizada no ciclo de cura da resina epóxi durante o processamento do compósito, por favorecer uma cura mais lenta, mais controlada e, possivelmente, um compósito com menos tensões internas.

Com os valores das temperaturas de cura, bem como o tempo e os limites a serem respeitados no processamento, o próximo passo foi analisar a viscosidade da resina em temperaturas anteriores à cura, de modo a otimizar o processo de impregnação do reforço, considerando bons valores de fluidez da resina e de molhabilidade do reforço. Para isso, é necessária uma viscosidade baixa (menor que 200 mPa.s), antes do ponto de gel, o qual é caracterizado pelo início de formação das ligações cruzadas, que resulta em uma rede reticulada com o crescimento da massa molar média e, consequentemente, o aumento exponencial da viscosidade, marcando a transição da resina de um estado líquido para um comportamento viscoso e com maiores dificuldades de processamento e impregnação efetiva da matriz no reforço (SANGRONIZ *et al.*, 2021).

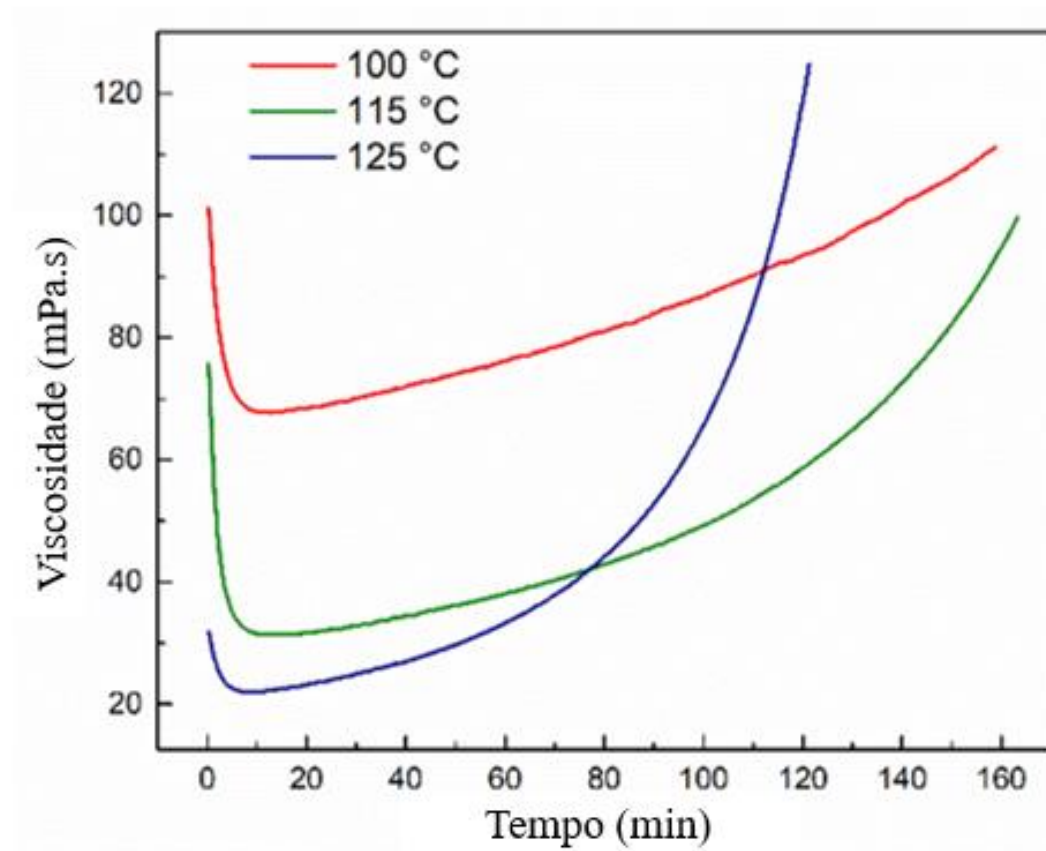
5.1.3 Viscosimetria de Brookfield

Considerando o gráfico de viscosidade *versus* tempo na Figura 18, observa-se, inicialmente, que quanto maior a temperatura, menor é a viscosidade, até atingir um ponto de mínimo. A partir deste ponto, a curva começa a crescer exponencialmente, devido ao aumento da viscosidade do fluido, que caracteriza a região de gel, ou seja, o aumento da densidade de ligações cruzadas na resina. Para evitar danos no equipamento recomenda-se suspender a análise a partir desta região de aumento de viscosidade para não causar danos no equipamento.

Neste ensaio busca-se determinar o menor valor de viscosidade por um período adequado para a injeção da resina no molde. Em 125 °C, a resina apresentou a menor viscosidade, porém por um menor período, uma vez que nesta condição a taxa de aumento de viscosidade cresce rapidamente, mostrando que a polimerização da matriz está acontecendo de maneira mais rápida do que nas outras temperaturas.

Em 100 °C e 115 °C visualiza-se que o crescimento exponencial da viscosidade é mais lento, embora o valor mínimo da viscosidade seja um pouco maior do que o observado em 125 °C no início do ensaio. Escolheu-se, então, a temperatura de 115 °C para a injeção da resina, já que esta temperatura, entre as três estudadas, mostra uma taxa de crescimento exponencial de viscosidade mais baixa, que pode ser mantida por um período suficiente para garantir a primeira etapa do processamento.

Figura 18 - Curvas de viscosidade em função do tempo da resina epóxi.



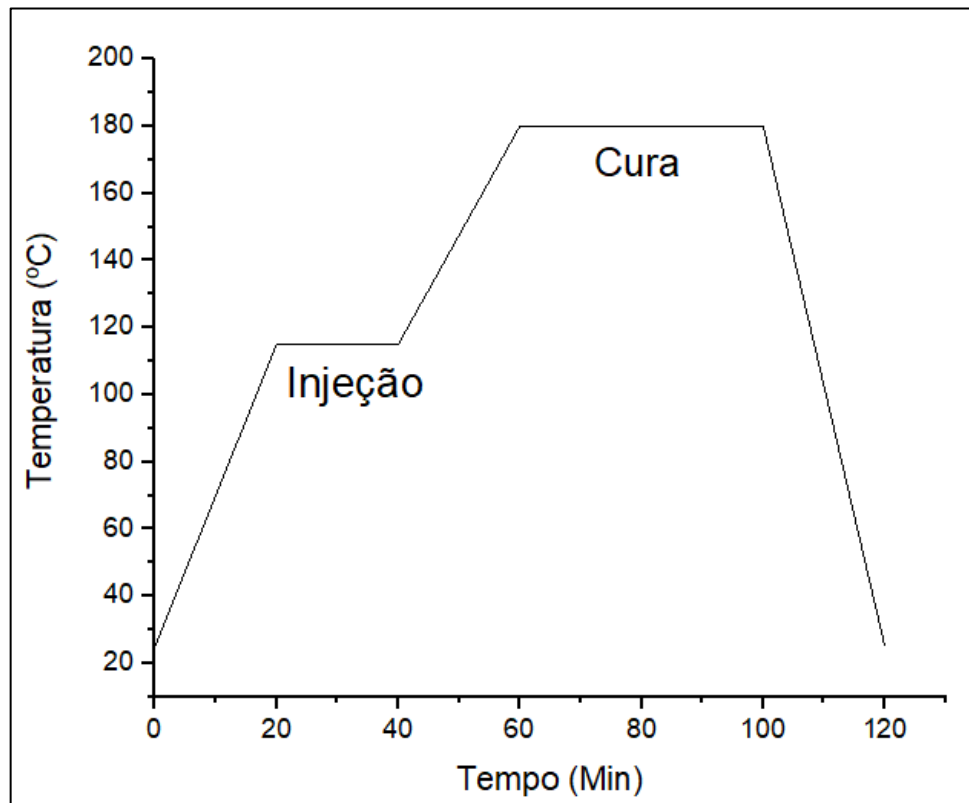
Fonte: Autora.

5.2 PROCESSAMENTO DAS PLACAS DE COMPÓSITO

5.2.1 Ciclo de cura

Baseando-se nos resultados anteriores, estabeleceu-se para o ciclo de injeção a temperatura de 115 °C. Decisão baseada no comportamento da viscosidade da resina, que apresenta um valor aceitável (menor do que 200 mPa.s) e um tempo de gelificação adequado para o manuseio e preparação do compósito (por volta de 30 min). Para a cura foi definida a temperatura de 180 °C por 40 min, conforme Figura 19, lembrando que, as condições de pressão de injeção foram as mesmas para todos os laminados e o vácuo variou conforme consta na Tabela 1.

Figura 19 - Ciclo de processamento utilizado na obtenção dos laminados.



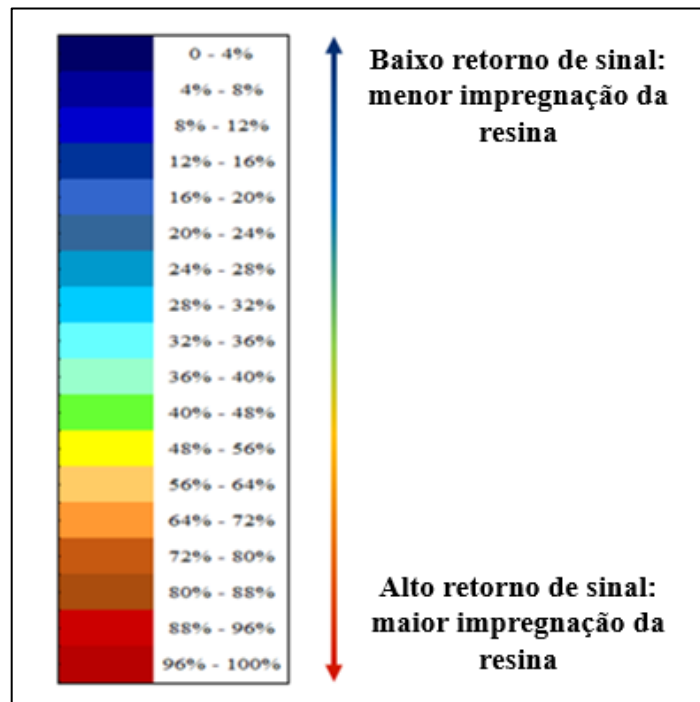
Fonte: Autora.

5.2.2 Microscopia de Inspeção Acústica

Conforme discutido previamente na metodologia, a técnica de microscopia de inspeção acústica por ultrassom consiste no estudo da atenuação de ondas sonoras após sua propagação através de um meio material, neste caso, o componente a ser estudado. A atenuação pode ser definida como a diferença entre a amplitude da onda emitida e a onda recebida pelo transdutor. Portanto, caso as amplitudes das ondas sejam idênticas, 100% do sinal emitido foi retornado e a atenuação foi nula. Por outro lado, caso nenhum sinal retorne, a atenuação foi máxima.

Desta forma, é possível quantificar a atenuação ou a porcentagem de sinal retornado, associando faixas de valores a cores específicas, dando origem à escala apresentada na Figura 20. Nesta escala, cores que tendem ao azul correspondem a um baixo retorno de sinal e uma elevada atenuação, ou seja, material com mais defeitos. Já cores que tendem ao vermelho apresentam um elevado retorno de sinal e conseqüentemente uma baixa atenuação, ou seja, material mais homogêneo e bem processado.

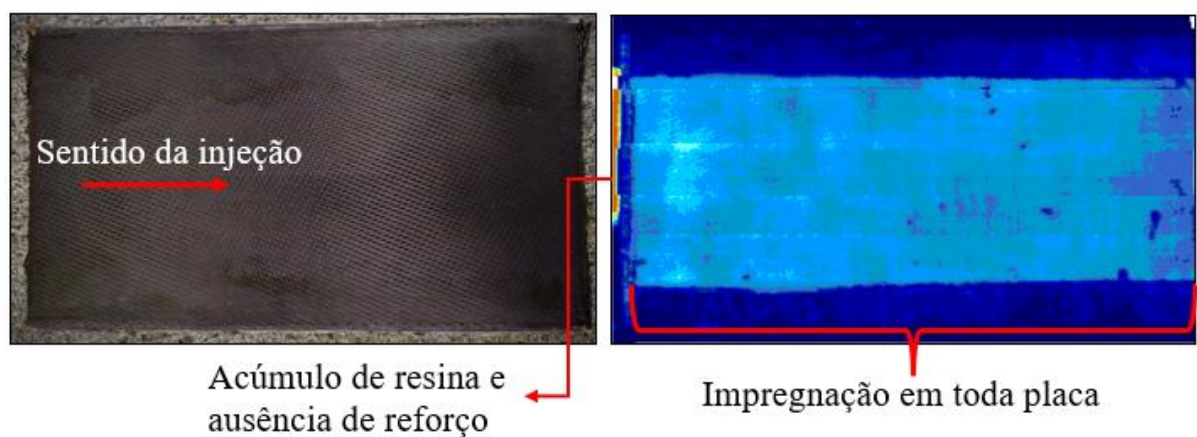
Figura 20 - Gráfico de cores e sua relação em % com a homogeneidade de impregnação.



Fonte: Autora.

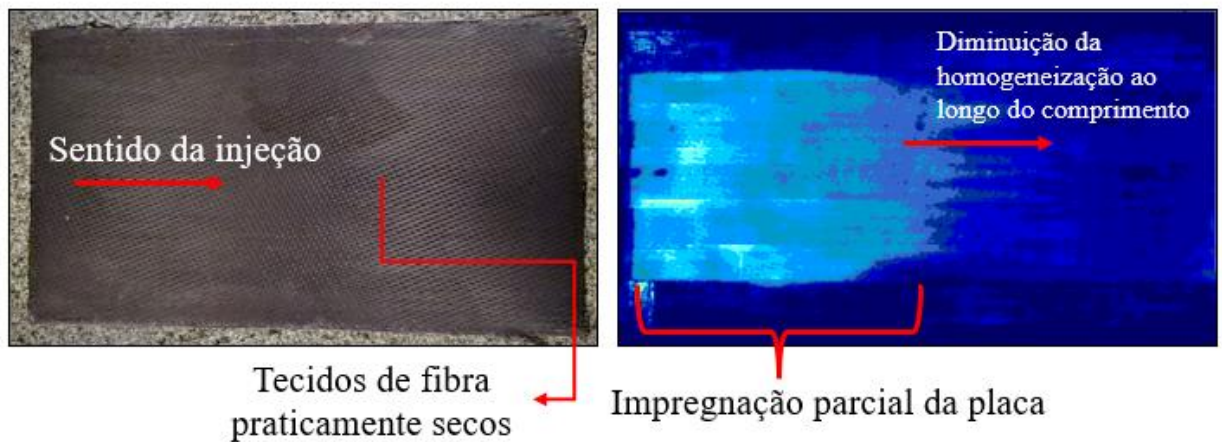
Desta forma, uma vez que é possível quantificar as atenuações dos sinais emitidos durante o ensaio, torna-se possível a obtenção de um mapa de atenuação referente a cada um dos laminados ensaiados conforme os resultados apresentados nas Figuras 21, 22 e 23 que correspondem aos resultados das análises de ultrassom dos laminados 1, 2 e 3, respectivamente.

Figura 21 - Laminado 1: Processado com vácuo durante todo o processo (a) e sua imagem de ultrassom (b).



Fonte: Autora.

Figura 22 - - Laminado 2: Processado com vácuo somente durante a cura (a) e sua imagem de ultrassom (b).



Fonte: Autora.

Figura 23 - Laminado 3: Processado com ausência completa de vácuo (a) e sua imagem de ultrassom (b).



Fonte: Autora.

A atenuação de um sinal acústico ocorre por conta de dois fatores principais: a absorção e dispersão da onda sonora. O ultrassom é uma onda mecânica e toda onda mecânica precisa de um meio para se propagar. Durante essa propagação a onda precisa “mover” o meio, gastando parte de sua energia que corresponde a uma redução de sua amplitude, ou seja, sua atenuação. Adicionalmente, a dispersão da onda ocorre quando a mesma se depara com uma interface entre dois meios de propagação distintos, levando a uma reflexão e refração da onda. Consequentemente, como parte da onda é refletida, a onda refratada segue com uma menor

amplitude (NIKBAKHT *et al.*, 2017).

A partir da definição desses conceitos é possível interpretar de maneira adequada os resultados apresentados nas Figuras 22, 23 e 24. Por exemplo, um laminado com a presença de vazios apresenta uma atenuação mais acentuada da onda, devido à uma maior dispersão do sinal. Ainda, existe uma dificuldade de propagação de uma onda mecânica em um meio gasoso o que intensifica a perda de energia durante a propagação.

O laminado 3 (Fig. 24b) apresentou impregnação de resina apenas na região inicial da placa e toda a área em azul escuro representa a atenuação total do sinal uma vez que nenhum sinal retornou ao transdutor devido à grande dispersão de sinais acústicos na região do laminado contendo as fibras secas.

Seguindo essa linha de raciocínio, o laminado 1 (Fig. 22 b) apresentou uma impregnação total da placa e o laminado 2 (Fig. 23b) apresentou uma impregnação total da placa com a presença considerável de vazios em sua região central e final.

Para fins de estudo, constatou-se que era inviável a realização de ensaios posteriores para o laminado 3, pois, com a retirada de vácuo durante todo o processo não houve impregnação do compósito de ao menos 50% do laminado, o que pode ser visto na Figura 24.

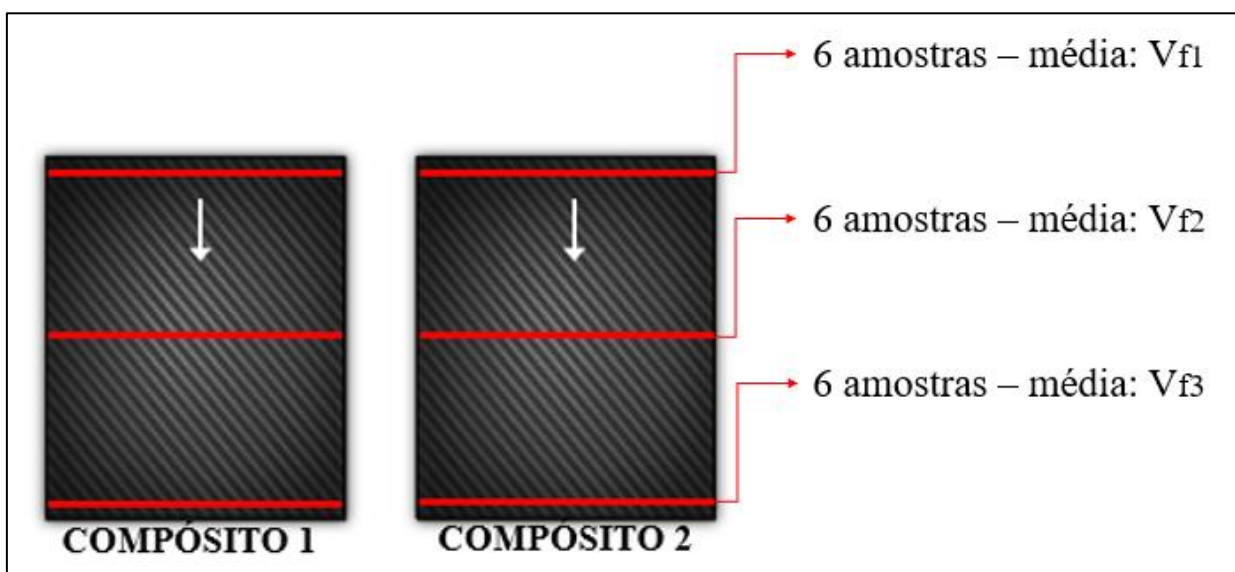
Como o intuito desse trabalho é o processamento de peças viáveis para aplicações estruturais, o laminado 3 não foi classificado para a comparação e elaboração de uma conclusão sobre a sua efetividade.

De fato, a mudança no parâmetro de vácuo influenciou a impregnação da resina no molde. A Figura 22 mostra que o vácuo aplicado durante a injeção garantiu que a resina chegasse até o final da cavidade do molde.

5.3 DIGESTÃO ÁCIDA

A Tabela 5 exibe a média dos valores de fração volumétrica de fibras dos compósitos 1 e 2 após a digestão ácida nas 3 regiões de retirada das amostras, exemplificadas na Figura 24. Assim, V_{f1} , V_{f2} e V_{f3} correspondem respectivamente aos volumes de fibras na região inicial, central e final da placa.

Figura 24 - Retirada dos corpos de prova dos compósitos 1 e 2 para os testes de digestão ácida.



Fonte: Autora.

Tabela 5 - Valores de fração volumétrica de fibras dos compósitos 1 e 2.

	Compósito 1	Compósito 2
V_{f1}	57,3 %	67,9 %
Desvio padrão da região inicial (V_{f1})	5,1	6,9
V_{f2}	64,0 %	57,6 %
Desvio padrão da região intermediária (V_{f2})	6,8	4,5
V_{f3}	62,2 %	55,1 %
Desvio padrão da região final (V_{f3})	10,6	2,4
Média (%)	61,2 %	60,2%
Desvio padrão da placa	3,5	6,8

Fonte: Autora.

Verifica-se que a fração volumétrica média dos laminados não apresentou grandes variações (61,2 % e 60,2 %), porém, o desvio padrão do compósito 2 (6,8) é praticamente o dobro do compósito 1 (3,5), evidenciando a consequente maior heterogeneidade em sua impregnação.

Primeiramente, o tempo de processamento para os compósitos 1 e 2 foi o mesmo, de 120 min, considerando o ciclo de processamento da Figura 20. No compósito 1, o tempo foi necessário para que a resina percorresse toda a extensão do molde, chegando ao *trap* em 30

min, já para o compósito 2, em vista da dificuldade de percorrer toda a extensão do molde pela ausência de auxílio do vácuo durante a injeção foi observado que o tempo de 120 min não foi suficiente para que houvesse a impregnação completa, como evidencia a Figura 23b, baseado no mapa ultrassônico da peça.

A fração volumétrica de fibras foi menor na região inicial do compósito 1, maior na região central e intermediária na região final. A geometria do molde do equipamento de RTM utilizado possui uma canaleta no início, onde se encontra a conexão de entrada de resina, acarretando acúmulo de resina no início da injeção. Esta área é evidenciada pela cor alaranjada no mapa ultrassônico da Figura 22. O auxílio do vácuo durante todo o processo do compósito 1 teve influência no arraste do fluxo de resina ao longo do laminado, e, sobretudo, sua região central exibe a maior concentração volumétrica de fibras em vista de, no momento que a resina está passando nesta área, seu ponto de gel ainda não foi atingido e possui uma baixa viscosidade, já que o tempo de injeção foi o suficiente para a resina percorrer todo o molde e chegar ao *trap*.

Chegando à região final, consequentemente no tempo final de injeção, a resina encontra-se a uma temperatura elevada (temperatura de injeção: 115 °C) por um período maior de tempo (30 min), o que propicia que a fase gel seja iniciada e a viscosidade comece a aumentar gradativamente, havendo uma maior dificuldade de impregnação e, consequentemente, uma área com menor fração volumétrica de fibras, resultando em mais áreas “vazias” e não preenchidas, o que também é comprovado pelo elevado desvio padrão desta região.

Já para o compósito 2, observou-se que os valores médios de fração volumétrica de fibra foram decrescentes no sentido de início ao fim da impregnação. Comparando este resultado com o respectivo mapa de ultrassom da Figura 23, pode-se verificar que houve uma melhor impregnação no início do laminado. A impregnação foi deficiente no fim do laminado pois o tempo e temperatura de injeção não foram suficientes para que a resina percorresse toda a extensão do molde com baixa viscosidade sem o auxílio do vácuo nessa fase.

Após o tempo de injeção, a programação do processo segue para a temperatura de cura e, uma vez que a resina não conseguiu percorrer todo o molde durante os 30 min da injeção, é ainda mais difícil que isso ocorra a partir desse tempo e temperatura pois na curva viscosimétrica da Figura 19 é visto que o ponto de gel é atingido e então a viscosidade se eleva bruscamente.

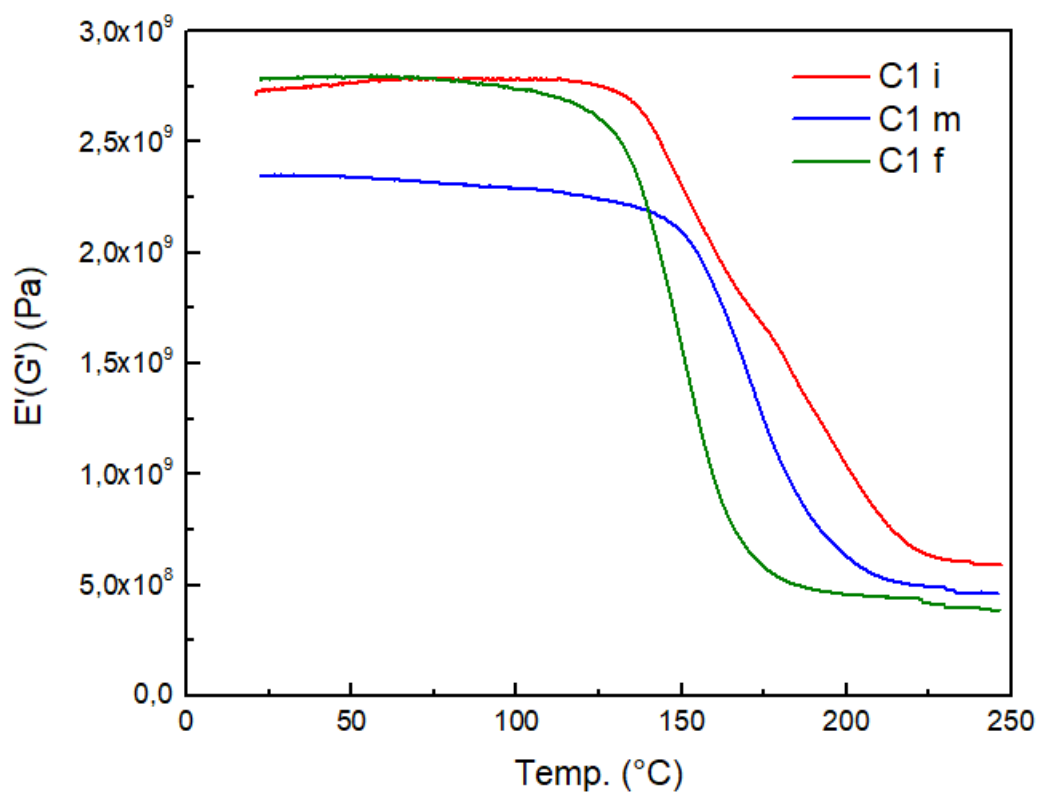
Apoiado nessas discussões sobre a impregnação da resina e utilização do vácuo no processo, espera-se que o conteúdo de vazios seja maior na região final (V_F) do compósito 2.

5.4. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

O comportamento viscoelástico dos materiais foi avaliado pela técnica de DMA e os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 26, 27, 28, 29, 30 e 31. Amostras retiradas do início, meio e fim de cada um dos dois laminados foram analisadas seguindo a linha de raciocínio desenvolvida no presente trabalho. Portanto, a influência da utilização de vácuo no processamento via RTM sobre as propriedades viscoelásticas dos laminados foi considerada.

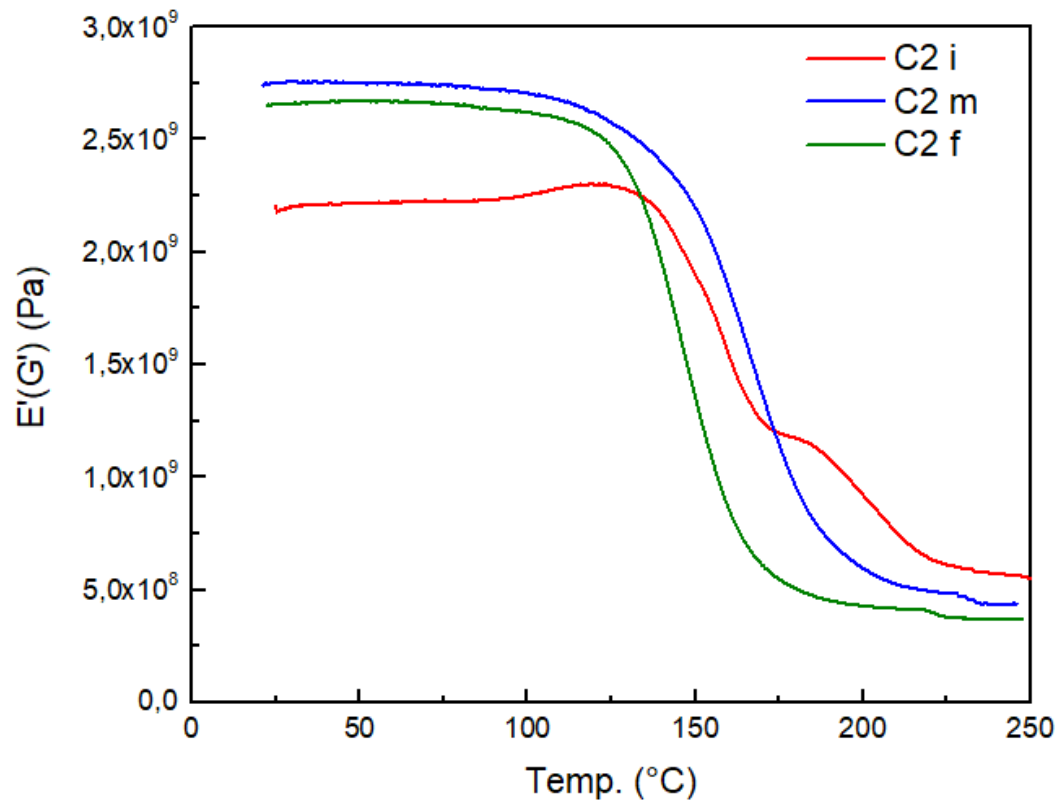
O módulo de armazenamento, responsável por quantificar ou descrever o comportamento elástico do material conforme a temperatura variava foi analisado. Este parâmetro se correlaciona à rigidez do material. As Figuras 25 e 26 apresentam as curvas referentes ao módulo de armazenamento (E') das amostras obtidas a partir dos laminados 1 e 2, respectivamente.

Figura 25 - Módulo de armazenamento (E') das amostras retiradas do início, meio e fim do laminado 1.



Fonte: Autora.

Figura 26 - Módulo de armazenamento (E') das amostras retiradas do início, meio e fim do laminado 2.



Fonte: Autora.

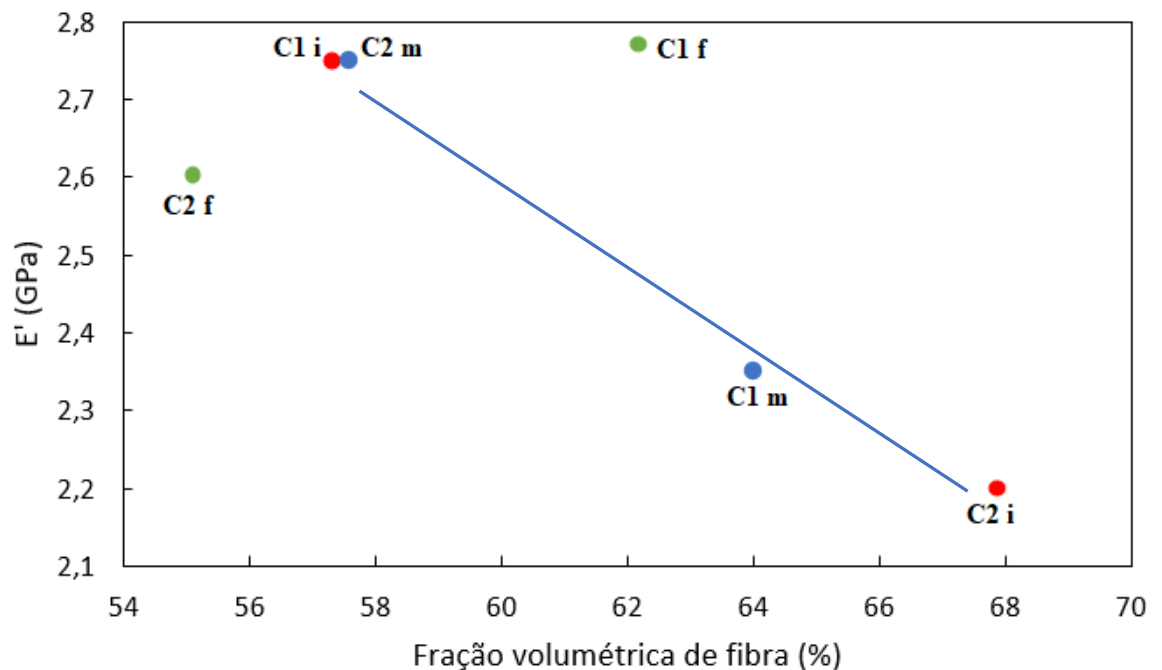
A Tabela 6, juntamente com o gráfico da Figura 27 correlacionam a fração volumétrica de cada região de retirada da amostra dos compósitos, bem como seus respectivos módulos de armazenamento.

Tabela 6 - Valores de módulo de armazenamento para cada fração volumétrica dos compósitos.

Região	Compósito 1		Compósito 2	
	Fração de fibra	E'	Fração de fibra	E'
Inicial	57,3 %	$2,75 \times 10^9$	67,9 %	$2,20 \times 10^9$
Média	64,0 %	$2,35 \times 10^9$	57,6 %	$2,75 \times 10^9$
Final	62,2 %	$2,77 \times 10^9$	55,1 %	$2,60 \times 10^9$

Fonte: Autora.

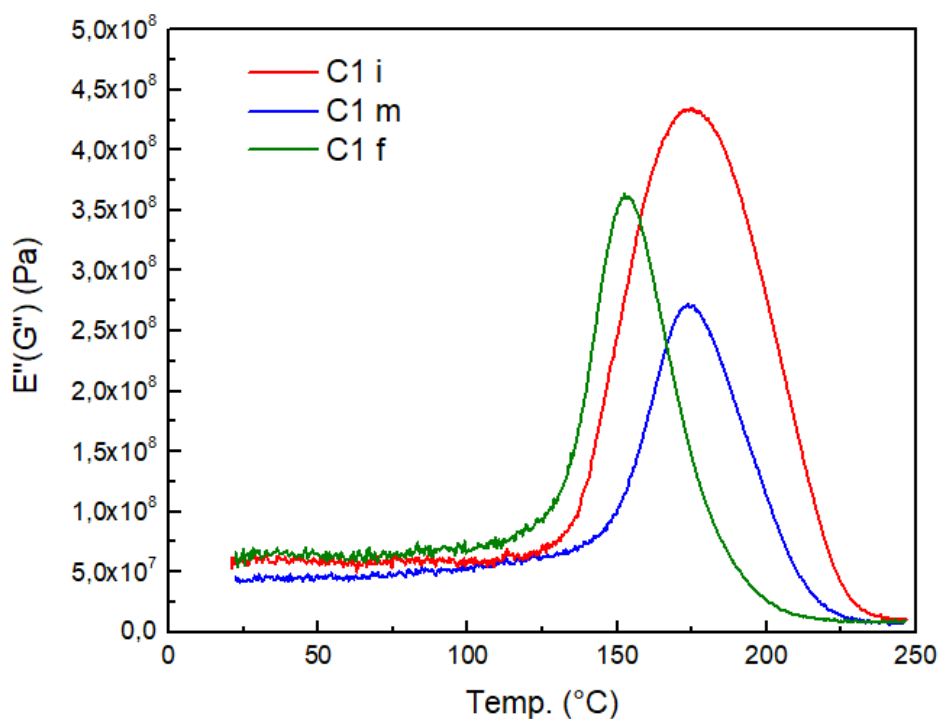
Figura 27 - E' versus fração de fibra das regiões dos compósitos (início, meio e fim).



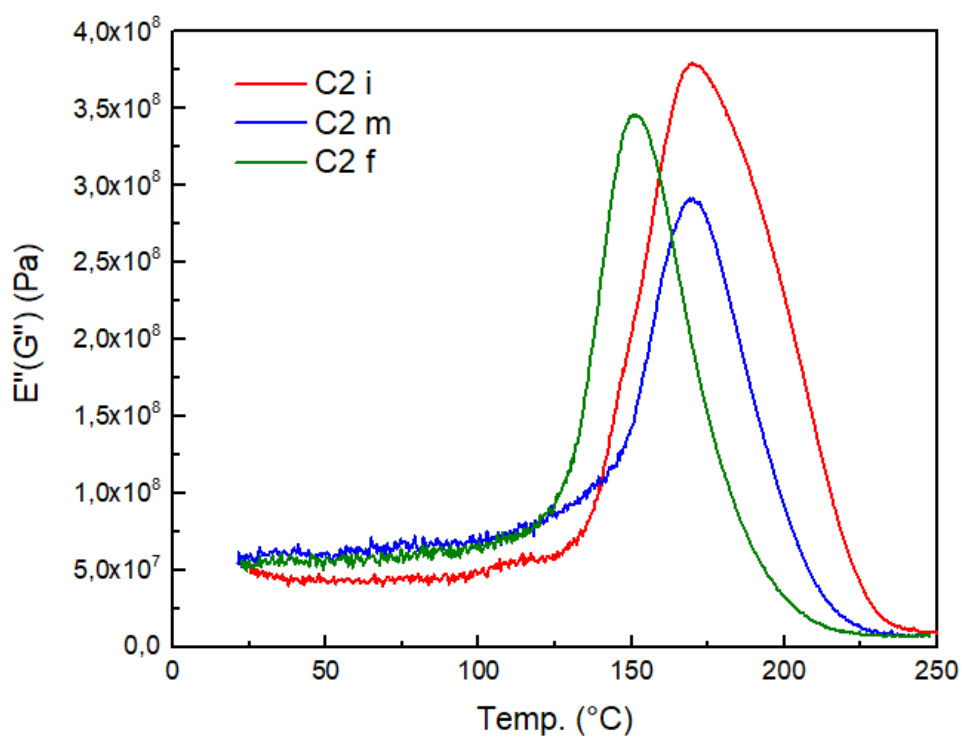
Fonte: Autora.

O reforço de um compósito auxilia na sua rigidez, isto é, está diretamente ligado ao seu módulo de armazenamento. Nota-se que os resultados de E' das mesmas regiões dos dois compósitos divergem, o que confirma junto às análises visuais das imagens de ultrassom (Figuras 22 e 23) que a variação do parâmetro vácuo impactou na impregnação da matriz no reforço. Também é possível observar que a fração volumétrica de fibras exerce melhorias na rigidez do compósito nos intervalos entre 55% e 62%. Quando sua fração é muito baixa ou muito alta, a perda de energia recebida pelo sistema é menos intensa.

O comportamento viscoso do compósito é intimamente relacionado com as propriedades e características da resina e pode ser investigado a partir da análise do módulo de perda (E'') medido pelo ensaio de DMA. As Figuras 28 e 29 apresentam as curvas referentes ao módulo de perda (E'') das amostras obtidas a partir dos laminados 1 e 2, respectivamente.

Figura 28 - Módulo de perda (E'') das amostras retiradas do início, meio e fim do laminado 1.

Fonte: Autora.

Figura 29 - Módulo de perda (E'') das amostras retiradas do início, meio e fim do laminado 2.

Fonte: Autora.

A partir da análise das Figuras 29 e 30 é possível observar um comportamento bastante semelhante entre os dois laminados, em que as curvas referentes às amostras do laminado 2 apresentam apenas uma pequena redução no módulo de perda (E'') quando comparadas às amostras do laminado 1. Portanto, os resultados indicam que a ausência de vácuo em uma das tapas no processamento do laminado via RTM resultou em uma pequena redução na energia liberada pelo material durante os ensaios. Ainda, é possível correlacionar essa redução ao módulo de perda (E'') das amostras obtidas a partir do laminado 2 com a presença de fibras secas/não impregnadas no laminado 2 por conta da ausência de vácuo no processo de manufatura.

Em outras palavras, as movimentações das cadeias poliméricas são facilitadas quando existem espaços vazios, isto é, a presença de áreas não preenchidas pode contribuir para a relaxação das cadeias (ALVES *et al.*, 2021). Considerando que a aplicação de vácuo minimiza o aparecimento de porosidade no compósito, esta está diretamente ligada com a queda no módulo de perda de energia e capacidade de deformação da estrutura.

Também é possível observar nos resultados indicados nas Figuras 29 e 30 que existe uma variação no módulo de perda (E'') para ambos os laminados dependendo da região em que a amostra foi retirada. A explicação para esse comportamento dos resultados é atrelada a variações na temperatura de cura do polímero dependendo da região do laminado. Existe um gradiente de temperatura entre a região central do molde e suas extremidades em torno de 10 °C. Esse gradiente de temperatura pode levar a níveis de cura distintos ao longo do laminado, o que definitivamente impacta as propriedades viscoelásticas do compósito.

Considerando que a temperatura de cura na região central do ciclo é mais elevada, é natural que o polímero atinja uma taxa de cura mais elevada nessa região. Ou seja, na região central do compósito, o polímero teve a cinética de cura mais rápida do que nas outras regiões, sendo assim, suas cadeias moleculares estão mais espaçadas entre si, pois o tempo para sua organização estrutural foi menor, portanto, elas absorvem mais energia do que as regiões da extremidade, que possuem menor módulo de perda, conforme indicado nas curvas das Figuras 30 e 31.

Em contrapartida, como a conversão das moléculas para formarem um polímero curado ocorreu com uma temperatura menor nas extremidades, o tempo para a organização foi maior e assim sua estrutura apresenta um impedimento maior de movimentação, assim seu módulo de perda é conseqüentemente maior, pois uma estrutura com menores espaços para movimentação dificulta a absorção de energia e aumenta a liberação de energia.

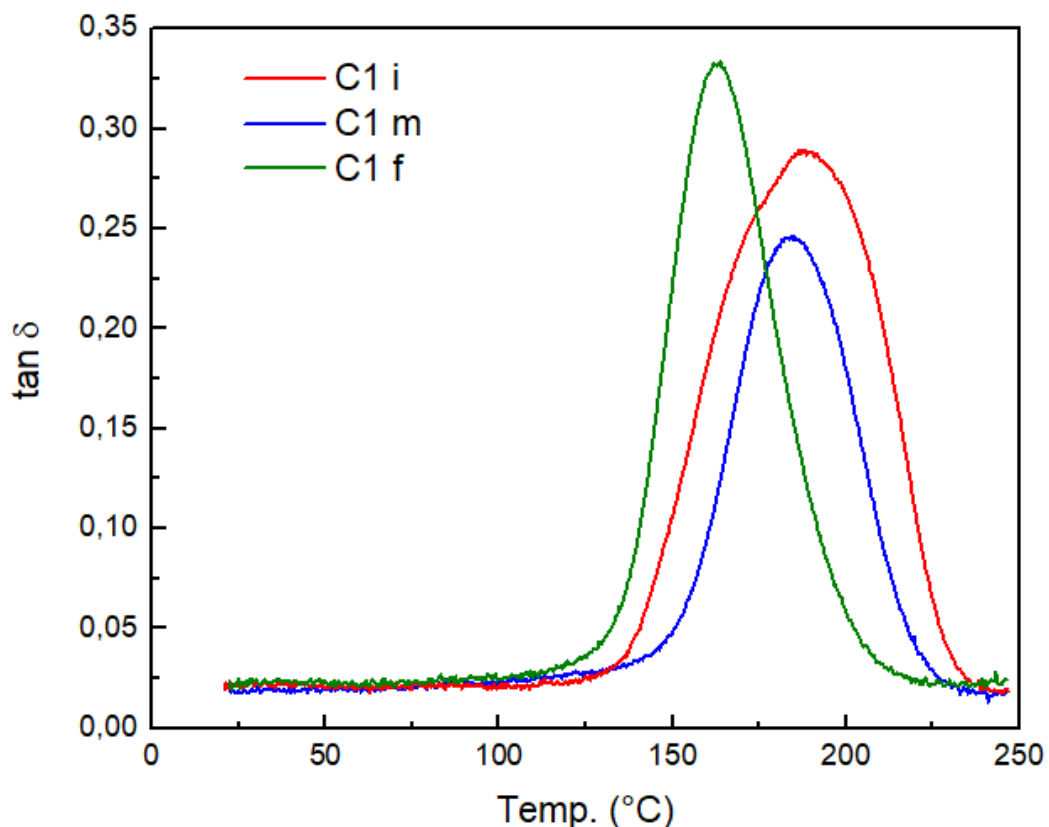
Finalmente, os gráficos das Figuras 30 e 31 apresentam as curvas de $\tan \delta$ de todas as

amostras ensaiadas com o objetivo de avaliar a influência das condições de processamento na T_g dos laminados.

A T_g medida em cada um dos ensaios apresentou uma forte correlação com a região do compósito associada à amostra. As curvas de ambos os laminados apresentam um deslocamento do pico que corresponde à T_g do material para menores temperaturas, quando a amostra é retirada mais próxima da região final do laminado.

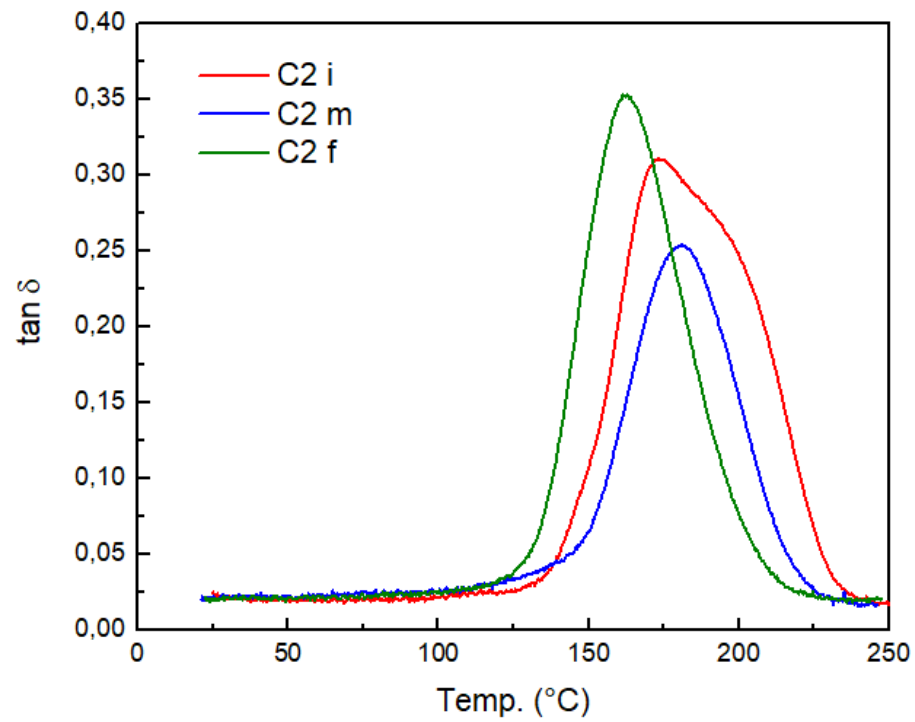
A T_g na região final dos compósitos é menor do que as regiões iniciais e médias e este comportamento está associado com a intensidade de impregnação da resina, isto é, na região final, tanto para o compósito 1 quanto o compósito 2, observa-se nas imagens de ultrassom (Figuras 21 e 22) que houve menor impregnação e, desse modo, a presença de fibras secas nesta região é superior, isto faz com que haja mais espaços livres para a ocorrência de movimentação das cadeias moleculares do polímero e então sua temperatura de transição vítrea é menor.

Figura 30 - $\tan \delta$ das amostras retiradas do início, meio e fim do laminado 1.



Fonte: Autora.

Figura 31 - $\tan \delta$ das amostras retiradas do início, meio e fim do laminado 2.



Fonte: Autora.

6 CONCLUSÕES

Os resultados de ultrassom para os três compósitos processados variando a parâmetro vácuo mostram que há influência na impregnação da resina e, por consequência, na exequibilidade do compósito. Neste ensaio, é possível observar que o vácuo influenciou significativamente na corrida da resina pelo molde, uma vez que o compósito 3 apresentou praticamente um gráfico com quase todo sinal atenuado e o compósito 2 com mais atenuação do que o compósito 1.

Quando a fração volumétrica de fibra nas diferentes regiões dos compósitos atinge um valor acima de 62%, a estrutura perde grande parte de sua energia no módulo de armazenamento. A ausência do vácuo na etapa de cura do compósito 2 causou impregnação menos eficiente na segunda metade de sua estrutura, gerando mais espaços vazios para movimentações poliméricas e diminuindo sua temperatura de transição vítrea.

O vácuo, por ser um auxiliador no fluxo da resina, viabiliza sua impregnação no reforço, evitando o aparecimento de vazios ou áreas de fibras secas (sem impregnação). Uma vez que estas regiões atuam como concentradoras de tensão, sua presença permite uma maior movimentação das cadeias do polímero quando submetidos a altas temperaturas, fazendo com que a relaxação seja mais eficiente e, portanto, a rigidez do compósito se eleva quando o vácuo é aplicado em todo o processo de RTM, bem como a qualidade de impregnação da resina.

REFERÊNCIAS

- AFENDI, M. et al. Bubble free resin for infusion process. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, Glasgow, v. 36, n. 6, p. 739-746, 2005.
- AHMAD, H. *et al.* A review of carbon fiber materials in automotive industry. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. v. 971, IOP Publishing, 2020.
- ALVES, F. *et al.* Influence of void content and morphology on the creep behavior on glass/epoxy composites. **Composites Communications**, Guaratinguetá, v. 25, p. 100712, 2021.
- ARRABIYEH, P. A. *et al.* An overview on current manufacturing technologies: Processing continuous rovings impregnated with thermoset resin. **Polymer Composites**, Kaiserslautern, v. 42, n. 11, p. 5630-5655, 2021.
- ARTHURS, B. *et al.* Porosity effect on residual flexural strength following low energy impact of carbon fibre composites. **Polymers and Polymer Composites**, Southampton, v. 23, n. 4, p. 205-212, 2015.
- ATLAN, M. C.; HAMIDI, Y. K. Process induced defects in resin transfer molded composites. **Comprehensive Composite Materials II**, Cambridge, v. 2, 2016.
- BALLOUT, W. *et al.* High performance recycled CFRP composites based on reused carbon fabrics through sustainable mild solvolysis route. **Scientific Reports**, Louvain-la-Neuve, v. 12, n. 1, p. 1-15, 2022.
- BATISTA, N. *et al.*, Correlation between degree of crystallinity, morphology and mechanical properties of PPS/carbon fiber laminates. **Materials Research**, Guaratinguetá, v. 19, p. 195-201, 2016.
- BELNOUE, J. P., *et al.* A novel hyper viscoelastic model for consolidation of toughened pre-pregs under processing conditions. **Mechanics of Materials**, Bristol, v. 97, 2016.

BROCKS, T. **Predição de vida em fadiga de compósitos estruturais baseado em análises dinâmico-mecânicas**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis**. 1 ed. New York: Chapman and Hall Ltd., 1988.

CASSU, S. *et al.*, Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas, **Quim. Nova**, São José dos Campos, v. 28, n. 2, 255-263, 2005.

CAVALCANTI, *et al.* Effect of different stacking sequences on hybrid carbon/glass/epoxy composites laminate: Thermal, dynamic mechanical and long-term behavior. **Journal of Composite Materials**, London, v. 54, n. 6, p. 731-743, 2019.

CHAO, X., *et al.* Numerical evaluation of the influence of porosity on bending properties of 2D carbon/carbon composites. **Composites Part B Engineering**, Oxford, v. 136, p. 72–80, 2018.

CHAWLA, K. K. **Composite Materials: Science and Engineering**. Springer-Verlag, New York, v. 1, n.4, p. 80-404, 1998.

CHEN, Dingding *et al.*, Reduction of void content of vacuum-assisted resin transfer molded composites by infusion pressure control. **Polymer Composites**, Fukuoka, v. 36, n. 9, p. 1629-1637, 2015.

CHEN, S. *et al.*, Epoxy laminated composites reinforced with polyethyleneimine functionalized carbon fiber fabric: Mechanical and thermal properties. **Composites Science and Technology**, Fukuoka, v. 101, p. 145-151, 2014.

CLARO NETO, S. DMA - O que é preciso saber antes de sua utilização (parte III). **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, São Carlos, v.3, n.1-2, 2014.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C. Resistência ao cisalhamento interlaminar de compósitos com resina epóxi com diferentes arranjos das fibras na presença de vazios. **Polímeros: Ciência e**

Tecnologia, São Carlos, v. 11, n. 4, 2001.

COSTA, M. *et al.*, Hygrothermal effects on dynamic mechanical analysis and fracture behavior of polymeric composites. **Materials Research**, São Carlos, v. 8, n. 3, p. 335-340, 2005.

DAVIES, L. W. *et al.* Effect of cure cycle heat transfer rates on the physical and mechanical properties of an epoxy matrix composite. **Composites Science and Technology**, Manchester v. 67, n. 9, p. 1892-1899, 2007.

DENG, S. *et al.*, Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by DMA and their correlations to mechanical testing data. **Polymer Testing**, Sydney, v.26, n.6, p. 803-813, 2007.

FACCIOTTO, S. *et al.* Modeling of anisotropic dual scale flow in RTM using the finite elements method. **Composites Part B: Engineering**, Stuttgart, v. 214, p. 108735, 2021.

FENG, J. *et al.* Temperature-frequency-dependent mechanical properties model of epoxy resin and its composites. **Composites Part B: Engineering**, Shanghai, v. 85, p. 161-169, 2016.

FERRY, D. D. **Viscoelastic properties of polymer**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. 662 p.

FESER, J. P.; PRASAD A. K.; ADVANI, S. G. Experimental characterization of in-plane permeability of gas diffusion layers. **Journal of power sources**, [S.l.], Newark, v. 162, n. 2, p. 1226-1231, 2006.

FU, Y. *et al.* A review on manufacturing defects and their detection of fiber reinforced resin matrix composites. **Composites Part C**, Beijing, v. 8, p. 100276, 2022.

GAY, D. **Composite Materials: Design and Applications**. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2014. 635 p.

GUO, Z. *et al.* Critical void content for thermoset composite laminates. **Journal of Composite Materials**, Shanghai, v. 43, n. 17, p. 1775-1790, 2009.

HAMIDI, Y. K. *et al.* Formation of microscopic voids in resin transfer molded composites. **J. Eng. Mater. Technol.**, Norman, v. 126, n. 4, p. 420-426, 2004.

HAN, S., *et al.* Study on high-speed RTM to reduce the impregnation time of carbon/epoxy composites. **Composite Structures**, Republic of Korea, v. 119, p.50-58, 2015.

HANCIOGLU, M. *et al.*, Comparison of in-plane resin transfer molding and vacuum-assisted resin transfer molding ‘effective’ permeabilities based on mold filling experiments and simulations. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Newark, v. 39, n. 1-2, p. 31-44, 2020.

HASHIDUME, T.; NI, Q. High-frequency viscoelasticities of CFRP structures by ultrasonic dynamic mechanical analysis. **Composite Structures**, London, v. 225, 2019.

HEIDER, D. *et al.* Microstructural evaluation of aligned, short Fiber tuff material. In: **SAMPE Conference**. Charlotte, NC. 2019.

HELMUS, R., *et al.* An experimental technique to characterize interplay void formation in uni-directional preregs. **Journal of Composite Materials**, Saint Loius, v. 51, 2017.

HOU, M. *et al.*, Effect of moulding temperature on flexure, impact strength and interlaminar fracture toughness of CF/PEI composite. **Journal of reinforced plastics and composites**, Australia, v. 15, n. 11, p. 1117-1130, 1996.

HU, J. *et al.* A two-step combination strategy for significantly enhancing the interfacial adhesion of CF/PPS composites: The liquid-phase oxidation followed by grafting of silane coupling agent. **Composites Part B: Engineering**, Harbin, v. 191, p. 107966, 2020.

HUI, Z. *et al.* A skin-core debonding quantitative algorithm based on hexagonal units reconstruction for air-coupled ultrasonic C-scan images of honeycomb sandwich structure, **Applied Acoustics**, Tianjin, vol. 198, 2022.

JACQUES, N. *et al.*, A. Um modelo constitutivo para sólidos porosos levando em conta a inércia de microescala e a nucleação do vazio progressivo. **Materials**, [S.l.], Porto Alegre, v.80, p. 311-323, 2015.

KANG, M. K.; LEE, W. I.; HAHN, H. T. Formation of microvoids during resin transfer molding process. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 60, 2000.

KRUCKENBERG, T.; PATON, R. Resin transfer moulding for aerospace structures. **Rowan: Springer Science and Business Media**, 2012.

LAMBERT, J., *et al.* **Composites Science and Technology**, Kaiserslautern, v. 72, p. 337–343, 2012.

LECLERC, J. *et al.* Porosity reduction using optimized flow velocity in Resin Transfer Molding. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Montreal, v. 39, n. 12, p. 1859-1868, 2008.

LEE, D. *et al.*, Analysis and minimization of void formation during resin transfer molding process. **Composites Science and Technology**, Seoul, v. 66, n. 16, p. 3281-3289, 2006.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L.C. **Compósitos Estruturais, ciência e tecnologia**. 1 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 416 p.

LI, C., *et al.* Intelligent damage recognition of composite materials based on deep learning and ultrasonic testing, **AIP Advances**, Xi'an, v. 11, 2021.

LIN, J. *et al.* Multi-scale interphase construction of self-assembly naphthalenediimide/multi-wall carbon nanotube and enhanced interfacial properties of high-modulus carbon fiber composites. **Composites Science and Technology**, Beijing, v. 184, p. 107855, 2019.

LORANDI, N. *et al.*, Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. **Scientia cum Industria** (sci. cum ind.), v. 4, n.13, 48-60, 2016.

MARAGONI, L. *et al.* Fatigue behaviour of glass/epoxy laminates in the presence of voids. **International Journal of fatigue**, Vicenza, v. 95, p. 18-28, 2017.

MAY, CLAYTON. **Epoxy Resins Chemistry and Technology**. 1 ed. New York: Marcel

Dekker, 1988.

MAY, D. *et al.*, In-plane permeability characterization of engineering textiles based on radial flow experiments: A benchmark exercise. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Verbundwerkstoffe, v. 121, p. 100-114, 2019.

MONTICELI, F. M., *et al.* On the 3D void formation of hybrid carbon/glass fiber composite laminates: a statistical approach. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Guaratinguetá, v. 137, 2020.

MONTICELI, F. M., *et al.* Three-dimensional porosity characterization in carbon/glass fiber epoxy hybrid composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Guaratinguetá, v. 125, 2019.

MONTORO, S. R.; CIOFFI, M. O. H. Determinação da densidade e quantidade de vazios em compósitos NCF/RTM6 processados via RTM. **RETEC-Revista de Tecnologias**, Guaratinguetá, v. 8, 2016.

MONTORO, S. R.; CIOFFI, M. O. H. **Influência dos Parâmetros de Processamento por RTM no Volume de Vazios em Compósitos Carbono/Epóxi**. 2014. Tese de Doutorado (Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

NAYA, F., *et al.* Interface Characterization in Fiber-Reinforced Polymer–Matrix Composites. **JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society**, [S.l.] , Madri, v. 69, n. 1, p. 1-9, 2017.

NIELSEN, L. W. **Mechanical Properties of Polymers and Composites**. New York: Marcel Dekker, 1974. v.1-2.

NIKBAKHT, M. *et al.* Delamination evaluation of composite laminates with different interface fiber orientations using acoustic emission features and micro visualization. **Composites Part B: Engineering**, Tehran, v. 113, 2017.

NING, Haibin *et al.* A review of Long fibre thermoplastic (LFT) composites. **International Materials Reviews**, Birmingham, v. 65, n. 3, p. 164-188, 2020.

OLIVEIRA, G. *et al.* Influência da temperatura no desempenho mecânico de compósitos PEI/fibras de vidro. **Polímeros**, Guaratinguetá, v. 19, p. 305-312, 2009.

PARK, C. *et al.* Modeling void formation and unsaturated flow in liquid composite molding processes: a survey and review. **Journal of reinforced plastics and composites**, Le Havre, v. 30, n. 11, p. 957-977, 2011.

PASCUAL-GONZÁLEZ, C. *et al.* An approach to analyse the factors behind the micromechanical response of 3D-printed composites. **Composites Part B: Engineering**, Madri, v. 186, p. 107820, 2020.

PATEL, N. *et al.* Modeling of void formation and removal in liquid composite molding. Part I: Wettability analysis. **Polymer composites**, Columbus, v. 17, n. 1, p. 96-103, 1996.

PAVANI, A. **Apostila sobre Materiais Compósitos: Reforço Estrutural com Compósitos de Fibra de Carbono**, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2014.

PUCCI, M. *et al.*, Capillary wicking in a fibrous reinforcement–Orthotropic issues to determine the capillary pressure components. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Saint-Étienne, v. 77, p. 133-141, 2015.

QI, L., *et al.* Numerical study of the effects of irregular pores on transverse mechanical properties of unidirectional composites. **Composites Science and Technology**, Kaiserslautern, v. 159, p. 142–151, 2018.

QUAN, D., *et al.* Interlaminar fracture toughness of CFRPs interleaved with stainless steel fibres. **Composite Structures**, London, v. 210, 2019.

REZAEI, F., *et al.*, Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Materials & Design**, Selangor, v.30, n.2, p. 260-263, 2009.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros: Ciência e tecnologia**. São José dos Campos, v. 10, n. 2, 2000.

ROHATGI, V. *et al.* Experimental investigation of flow-induced microvoids during impregnation of unidirectional stitched fiberglass mat. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 17, n. 2, p. 161–170, 1996.

ROUQUEROL, J., *et al.* The characterization of macroporous solids: An overview of the methodology. **Microporous and Mesoporous Materials**, Marseille, v. 154, p. 2-6, 2012.

RUIZ, E., *et al.* Optimization of injection flow rate to minimize micro/macro-voids formation in resin transfer molded composites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 66, 2006.

SALERNO, G. Análise numérica de delaminação em materiais compósitos carbonoepóxi. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, São Paulo, v. 10, n. 2, p. 153-161, 2013.

SANGRONIZ, L. *et al.* Rheology of polymer processing in Spain. **Polymers**, Donostia-San Sebastián, v. 13, 2021.

SANTOS, J. *et al.* Estudo da adesão interfacial resina epóxi/fibra de carbono por medidas de ângulo de contato. **Revista PubliCa**, [S.l.], Natal, v. 3, n. 2, 3 nov. 2009.

SANTOS, A. *et al.* Porosity characterization and respective influence on short-beam strength of advanced composite processed by resin transfer molding and compression molding. **Polymers and polymer composites**, [S.l.], Guaratinguetá, v. 29, n. 8, p. 1353–1362, 2021.

SÉGUIN-CHARBONNEAU, L. *et al.* Automated defect detection for ultrasonic inspection of CFRP aircraft components. **NDT & E International**, Saint-Hubert, v. 122, 2021.

SHIRVANIMOGHADDAM, K., *et al.* Carbon fiber reinforced metal matrix composites: Fabrication processes and properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Victoria, v. 92, p. 70-96, 2017.

SOROLLA-ROSARIO, D. *et al.* Study of microplastics with semicrystalline and amorphous structure identification by TGA and DSC. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Alicante, v. 10, n. 1, 2022.

SUN, Z. *et al.* Preparation of high-performance carbon fiber-reinforced epoxy composites by compression resin transfer molding. **Materials**, Shanghai, v. 12, n. 1, p. 13, 2018.

SURIANI, M. J. *et al.* Delamination and manufacturing defects in natural fiber-reinforced hybrid composite: A review. **Polymers**, Terengganu, v. 13, n. 8, p. 1323, 2021.

TOOREN, M.; KASAPLOGOU, C., BERSEE, H. Composite materials, composite structures, composite systems. **The Aeronautical Journal**, Cambridge, v. 115, n. 1174, 2011.

TÜRK, D. *et al.* Design and manufacturing of high-performance prostheses with additive manufacturing and fiber-reinforced polymers. **Production Engineering**, Zurich, v. 12, n. 2, p. 203-213, 2018.

UTHAMAN, A. *et al.* Durability of an epoxy resin and its carbon fiber-reinforced polymer composite upon immersion in water, acidic, and alkaline solutions. **Polymers**, Kerala, v. 12, n. 3, p. 614, 2020.

VAN DE WERKEN, N. *et al.* Additively manufactured carbon fiber-reinforced composites: State of the art and perspective. **Additive Manufacturing**, Albuquerque, v. 31, p. 100962, 2020.

VAN HATTUM, F. W. J.; REGEL, F.; LABORDUS, M. Cost reduction in manufacturing of aerospace composites. **Plastics, Rubber and Composites**, [S.l.], Guimarães, v. 40, p. 93-99, 2013.

VAN ZEE, N.; NICOLAÿ, R. Vitrimers: Permanently crosslinked polymers with dynamic network topology. **Progress in Polymer Science**, Paris, v. 104, 2020.

VITA, A., *et al.* Comparative life cycle assessment of low-pressure RTM, compression RTM

and high-pressure RTM manufacturing processes to produce CFRP car hoods. **Procedia Cirp**, New York, v. 80, p. 352-357, 2019.

WANG, Y. *et al.* Interfacial reinforced carbon fiber composites inspired by biological interlocking structure. **Iscience**, Changchun, v. 25, n. 4, p. 104066, 2022.

WEIDONG, Li *et al.* The processing characteristics and mechanical properties of semi-prepreg RTM composites. Advancement on Material Science and Manufacturing, Hyderabad, p.153-158, 2013. **In: International Conference on Recent Advances in Materials and Manufacturing Technologies**, 2013. [Hyderabad, Índia].

WETTON, R. E. **Developments in Polymer Characterization**. 1 ed. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1986.

WISNOM, M. *et al.*, Reduction in interlaminar shear strength by discrete and distributed voids. **Composites Science and Technology**, Bristol, v. 56, n. 1, p. 93-101, 1996.

WORKMAN, G.; KISHONI, D.; MOORE, P. Ultrasonic testing: Nondestructive testing handbook. 7 ed. [s.l.]: **American Society for Nondestructive Testing**, 2007.

WU, Q. *et al.* Layer-by-layer assembled nacre-like polyether amine/GO hierarchical structure on carbon fiber surface toward composites with excellent interfacial strength and toughness. **Composites Science and Technology**, Xi'an, v. 198, p. 108296, 2020.

WUNDERLICH, B. **Thermal Characterization of Polymer Materials**. 2 ed. New York: Academic Press Inc., 1997.

XU, P. *et al.* Evaluation of composite interfacial properties based on carbon fiber surface chemistry and topography: Nanometer-scale wetting analysis using molecular dynamics simulation. **Composites Science and Technology**, Beijing, v. 171, p. 252-260, 2019.

YAN, L. Preparation and impact properties of ES- U3160/5284 composites by RTM process. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIAL, MECHANICAL AND MANUFACTURING ENGINEERING ICME*, 3., 2015, Beijing. **Anais**. Beijing, China:

Atlantis Press, 2015.

YANG, X.; GU, F.; CHEN, X. Performance improvement of carbon fiber reinforced epoxy composite sports equipment. In: **Key Engineering Materials**, v.871, 228-233, 2021. Work presented in International Conference on Advanced Materials, Processing and Testing Technology, 2020 [Guangzhou, China].

YASHIRO, S. *et al.* Particle simulation of dual-scale flow in resin transfer molding for process analysis. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Fukuoka, v. 121, p. 283-288, 2019.

YE, L.; FRIEDERICH L. K. Mode I interlaminar Fracture of co-mingled yarn based glass/polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, Kaiserslautern, v. 46, 1993.

YIMING L.; KAI, Y.; XINGLONG, L. An ultrasonic signal reconstruction algorithm of multilayer composites in non-destructive testing, **Applied Acoustics**, Beijing, v. 186, 2022.

ZAK, G. *et al.* Layered-manufacturing of fiber-reinforced composites. **Journal of Manufacturing Science and Engineering**, Toronto, v.121, n.3, p.448–456, 1999.

ZHENG, H. *et al.* Enhancing the interfacial strength of carbon fiber/epoxy composites by introducing “rigid-flexible” structure onto carbon fiber surface via π – π interaction. **Surfaces and Interfaces**, Qingdao, v. 30, p. 101899, 2022.

ZHENG, H. *et al.* Recent advances in carbon-fiber-reinforced polymer composites: A review. **Composites Part B: Engineering**, Jilin City, v. 233, p. 109639, 2022.