

SÉRGIO ROBERTO MONTORO

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO POR RTM
NO VOLUME DE VAZIOS EM COMPÓSITOS CARBONO/EPÓXI**

Guaratinguetá
2014

SÉRGIO ROBERTO MONTORO

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO POR RTM NO
VOLUME DE VAZIOS EM COMPÓSITOS CARBONO/EPÓXI

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Odila Hilário Cioffi
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Tessie Gouvea da Cruz

Guaratinguetá
2014

M798i	Montoro, Sérgio Roberto Influência dos parâmetros de processamento por RTM no volume de vazios em compósitos carbono/epóxi / Sérgio Roberto Montoro - Guaratinguetá : [s.n.], 2014 140 f. : il. Bibliografia: f. 132-140 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2014. Orientadora: Profª Drª Maria Odila Hilário Cioffi Coorientadora: Profª Drª Tessie Gouvea da Cruz 1. Materiais compostos 2. Carbono 3. Resinas epóxi 3. Taguchi, Método de (Controle de qualidade). Título CDU 620.1(043)
-------	---

SÉRGIO ROBERTO MONTORO

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

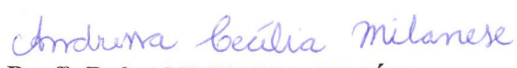
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

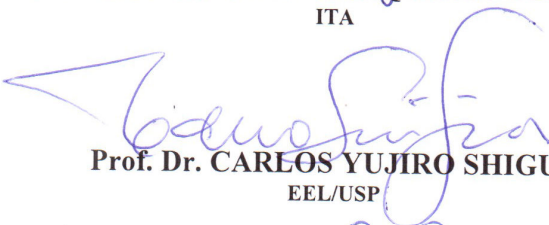

Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coordenador

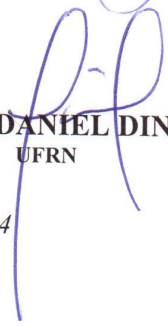
BANCA EXAMINADORA:


Profª. Drª. MARIA ODILA HILÁRIO CIOFFI
Orientadora / UNESP/FEG


Profª. Drª. ANDRESSA CECÍLIA MILANESE
UNESP/FEG


Profª. Drª. MIRABEL CERQUEIRA REZENDE
ITA


Prof. Dr. CARLOS YUJIRO SHIGUE
EEL/USP


Prof. Dr. JOSÉ DANIEL DINIZ MELO
UFRN

Janeiro de 2014

DADOS CURRICULARES

SÉRGIO ROBERTO MONTORO

NASCIMENTO	01.11.1977 – SANTA FÉ DO SUL / SP
FILIAÇÃO	Manoel Montoro Martin Nair Colatto Montoro
1997/2002	Curso de Graduação em Engenharia Química na Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP)
2003/2005	Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, nível de Mestrado, na Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP)
2009/2014	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da UNESP (FEG-UNESP)

DEDICATÓRIA

de modo especial, aos meus pais Manoel Montoro Martin e Nair Colatto Montoro, e à minha querida esposa Patrícia Silva Montoro, meus amores e grandes incentivadores.

AGRADECIMENTOS

Um dos melhores momentos do processo de escrever uma tese é aquele em que o autor tem a oportunidade de agradecer àqueles que o ajudaram, porque raramente (e neste caso certamente não) um pesquisador faz seu trabalho sozinho.

Meus sinceros agradecimentos:

A Deus, em quem sempre confio e ilumina meu caminho;

Aos meus pais, Manoel Montoro Martin e Nair Colatto Montoro pelo incentivo e apoio;

À minha esposa, Patrícia Silva Montoro pela compreensão e carinho;

Aos meus irmãos José Carlos Montoro e Valnei Montoro pelo apoio e admiração ao meu trabalho;

À Prof^a. Maria Odila Hilário Cioffi, minha amiga, orientadora e também educadora, que soube estimular, aconselhar, criticar e estimular de forma segura este trabalho até a sua conclusão, respeitando a minha liberdade e forma de trabalhar;

À Prof^a. Tessie Gouvêa da Cruz, minha coorientadora;

Ao Prof. Herman Jacobus Cornelis Voorwald, pelos ensinamentos e incentivos;

Aos técnicos do DMT/FEG/UNESP, em especial, Manoel Francisco dos Santos Filho e José Manoel Bernardes, pela ajuda e dedicação durante a realização das minhas pesquisas;

Ao técnico do Laboratório de Análises Térmicas do DMT/FEG/UNESP, Elton Luíz Espíndola, pela valiosa ajuda na realização de todas as análises térmicas (DMA, DSC, TGA);

À seção de pós-graduação, em especial, Regina Célia Galvão Faria Alves, Renata Pereira da R. Barbosa, Maria Cristina Silva de Oliva e Juliana Casella, pela ajuda;

Aos amigos do Grupo de Fadiga e Materiais Aeronáuticos GFMA/FEG/UNESP, Andressa Cecília Milanese, Marcos Yutaka Shiino, Midori Yoshikawa Pitanga, Kelly Cristina Coelho de Carvalho Benini, Thatiane Brocks, Paulo Henrique Fernandes Pereira, Rafael Bonora, Thiago Minto, pelo companheirismo, ajuda e apoio;

À minha amiga, Cirlene Fourquet Bandeira, pela amizade e pela ajuda nas análises térmicas;

Ao engenheiro Dr. Christian Egídio da Silva, pela grande ajuda na discussão dos dados gerados no software Minitab®16;

Ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida (Processo nº 141794/2010-0).

APOIO FINANCEIRO

Este trabalho contou com o apoio:

- Bolsa convênio CST-FEG;
- CAPES-DS e
- CNPq – Processo nº 141794/2010-0

MONTORO, S. R. **Influência dos parâmetros de processamento por RTM no volume de vazios em compósitos carbono/epóxi**. 2014. 140f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

RESUMO

Devido às suas elevadas propriedades mecânicas específicas, os materiais compósitos estão enfrentando demandas novas, onde a capacidade de produção em massa a um custo mais acessível se tornou indispensável. O processo de Moldagem por Transferência de Resina ou RTM (Resin Transfer Molding) constitui um promissor processo de fabricação de materiais compósitos. Na produção de compósitos estruturais de alto desempenho, considerando os critérios aeronáuticos, a reprodutibilidade e o baixo custo, a indústria tem mostrado grande interesse no processo RTM. Neste trabalho de tese, foi realizado um estudo experimental para a fabricação de compósitos com propriedades adequadas às aplicações tecnológicas, tendo como principal objetivo a otimização dos parâmetros de processamento: tempo de degasagem da resina, temperatura de injeção e temperatura de cura, além de avaliar a influência desses parâmetros no volume de vazios gerados em compósitos carbono/epóxi. O mérito da pesquisa está no uso do planejamento de experimentos em apoio à otimização do processamento de compósitos, com a utilização da metodologia de Taguchi e da Superfície de Respostas, para o controle e a minimização da formação de vazios, contribuindo dessa maneira, na concepção e caracterização de compósitos laminados poliméricos para aplicações aeronáuticas. As frações volumétricas de vazios foram determinadas por três diferentes métodos: método de Arquimedes (ASTM C830), digestão ácida da matriz (ASTM D3171) e porosimetria de mercúrio. Dentre os três métodos estudados para a determinação de vazios, o de digestão ácida mostrou-se mais adequado para quantificação de vazios em compósitos carbono/epóxi, uma vez que considera os poros abertos e em contato com a superfície do laminado, além dos poros fechados. A partir dos resultados das frações volumétricas de vazios obtidos por meio do método de digestão ácida, levando-se em conta os níveis dos parâmetros de otimização para o processo RTM, para as faixas de valores avaliadas em cada um dos três parâmetros estudados e para as matérias-primas utilizadas neste estudo, pode-se enunciar a seguinte rotina para minimização de vazios: tempo de degasagem superior a 50 min; temperatura de injeção superior a 115°C e temperatura de cura inferior a 170°C.

PALAVRAS-CHAVE: Compósito carbono/epóxi. Fração volumétrica de vazios. Método de Taguchi. Planejamento de experimentos. Processo RTM.

MONTORO, S. R. **Influence of RTM processing parameters in the volume of voids in carbon/epoxy composites.** 2014. 140f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

ABSTRACT

Due to their high specific mechanical properties, composite materials are facing new demands, in which the capacity of mass production at a more affordable cost became important. The Resin Transfer Molding process or RTM is a promising process for manufacturing composite materials. In the production of high performance structural composites, taking into account the aeronautical criteria, the reproducibility and the low cost, industries have shown great interest in RTM process. In this thesis, an experimental study for the manufacturing of composites with properties suitable for technological applications was performed with the main objective of optimizing the processing parameters: time of resin degassing, injection temperature and curing temperature, as well as the evaluation of the influence of these parameters on the volume of voids generated in carbon/epoxy composites. The merit of the research is the use of the design of experiments to support the optimization of composites processing, using Taguchi's Methodology and Response Surface Methodology, in order to control and to minimize the formation of voids, thus contributing in the design and characterization of polymeric laminate composites for aircraft applications. The volumetric fractions of voids were determined by three different methods: the Archimedes' method (ASTM C830), acid digestion of the matrix (ASTM D3171) and mercury porosimetry method. Among the three methods considered for the determination of voids, the acid digestion one was the most suitable for the quantification of voids in carbon/epoxy composites, since it considers the open pores and the ones in contact with the surface of the laminate, in addition to the closed pores. From the results of the volumetric fractions of voids obtained by the acid digestion method, taking into account the optimization parameters levels for the RTM process, for the range of values measured for each of the three studied parameters and for the raw materials used in this study, the following routine for the minimization of voids can be established: degassing time higher than 50 min, injection temperature higher than 115°C and curing temperature lower than 170°C.

KEYWORDS: Carbon/epoxy composite. Volumetric fraction of voids. Taguchi's method. Design of experiments. RTM process.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	12
1.1 OBJETIVO	15
1.2 ETAPAS A SEREM ATINGIDAS	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 MATRIZ POLIMÉRICA: RESINA EPÓXI	18
2.2 FIBRA DE CARBONO	20
2.2.1 Permeabilidade do tecido de carbono	23
2.3 PROCESSAMENTO VIA RTM	25
2.4 OS VAZIOS	28
2.4.1 Porosidade em materiais compósitos	29
2.4.2 Formato, tamanho, localização e distribuição da porosidade	30
2.5 DETERMINAÇÃO DE VAZIOS POR POROSIMETRIA DE MERCÚRIO	31
2.5.1 Princípio da técnica de porosimetria de mercúrio	32
2.5.1.1 Intrusão de mercúrio por um corpo poroso	34
2.6 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	36
2.7 MÉTODO DE TAGUCHI	39
2.7.1 Arranjo ortogonal	41
2.7.2 Razão sinal/ruído (S/R)	41
2.7.3 Análise de variância (ANOVA)	43
2.8 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OU DE CONTORNO	46
3 MATERIAIS	49
3.1 SISTEMA EPÓXI MONOCOMPONENTE	49
3.2 PREPARO DO SISTEMA EPÓXI	50
3.3 FIBRA DE CARBONO	50
4 MÉTODOS	51
4.1 CARACTERIZAÇÕES DA RESINA EPÓXI PRISM TM EP2400	51
4.1.1 Viscosimetria Brookfield	52
4.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial	52
4.1.3 Termogravimetria	52
4.1.4 Análise Dinâmico-Mecânica	53
4.1.5 Picnometria de Hélio	53
4.2 CARACTERIZAÇÕES DO TECIDO DE CARBONO	53
4.2.1 Permeabilidade do reforço quadriaaxial	53

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	56
4.3.1 Definição dos parâmetros.....	56
4.3.2 Arranjo ortogonal	57
4.4 PARÂMETROS DO PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS LAMINADOS	59
4.4.1 Degasagem da resina.....	59
4.4.2 Pressão de injeção	60
4.4.3 Temperatura de injeção	60
4.5 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS LAMINADOS	60
4.6 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA E AMOSTRAS	61
4.7 CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS LAMINADOS PROCESSADOS	61
4.7.1 Ultrassom C-Scan	62
4.7.2 Termogravimetria.....	63
4.7.3 Análise dinâmico-mecânica	63
4.7.4 Picnometria de hélio.....	64
4.7.5 Porosimetria de mercúrio	64
4.7.6 Digestão da matriz	65
4.7.7 Massa específica e porosidade aparente via método de Arquimedes	67
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1 CARACTERIZAÇÕES DA RESINA EPÓXI PRISM™ EP2400	68
5.1.1 Viscosidade Brookfield da resina epóxi PRISM™ EP2400	68
5.1.2 Calorimetria exploratória diferencial da resina epóxi PRISM™ EP2400	70
5.1.3 Termogravimetria da resina epóxi PRISM™ EP2400	71
5.1.4 Análise dinâmico-mecânica da resina epóxi PRISM™ EP2400.....	72
5.1.5 Picnometria de hélio da resina epóxi PRISM™ EP2400	75
5.2 CARACTERIZAÇÕES DO TECIDO DE CARBONO	75
5.2.1 Permeabilidade do tecido de fibras de carbono	75
5.3 CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS LAMINADOS	77
5.3.1 Análise acústica por Ultrassom (C-Scan) dos compósitos laminados	77
5.3.2 Análise termogravimétrica dos laminados compósitos.....	83
5.3.3 Análise dinâmico-mecânica dos compósitos laminados.....	86
5.3.4 Picnometria de hélio dos laminados compósitos	92
5.3.5 Determinação da fração volumétrica de vazios nos laminados compósitos	96
5.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS DOS RESULTADOS DE VAZIOS	106

5.4.1 Análises estatísticas nos resultados de vazios determinados pelo método de Arquimedes.....	107
5.4.2 Análises estatísticas dos resultados de vazios determinados pelo método de digestão ácida da matriz.....	114
5.4.3 Análises estatísticas nos resultados de vazios determinados pela técnica de porosimetria de mercúrio	121
5.5 REFINAMENTO ESTATÍSTICO.....	129
6 CONCLUSÃO	131
REFERÊNCIAS.....	132

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Atualmente, a indústria aeronáutica está à procura de novas soluções tecnológicas, devido à pressão do mercado frente às exigências econômicas e ambientais. A fim de cumprir as orientações ambientais sobre as emissões de CO₂, o próximo objetivo global envolve a redução no consumo de combustíveis, em cerca de 50% até o ano 2020 e de mais 20% até o ano 2025. Esses objetivos podem ser alcançados de várias maneiras, como por exemplo, com a utilização de estruturas mais leves, sendo esta a forma mais rentável do ponto de vista industrial (LAURENZI et al., 2013).

Assim, as indústrias, que tradicionalmente utilizam ligas metálicas, voltaram-se para a pesquisa e o desenvolvimento de compósitos poliméricos, os quais apresentam como vantagens, quando comparados aos metais, maiores resistências à corrosão e à fadiga e elevado desempenho mecânico com baixo peso. Esse conjunto de propriedades confere a essa classe de materiais aplicações atuais e futuras. Neste contexto, o processo de moldagem por transferência de resina (RTM) é considerado promissor, pois apresenta custo competitivo para a fabricação de estruturas aeronáuticas em materiais compósitos (LAURENZI et al., 2013; LAURENZI e MARCHETTI, 2012; KRUCKENBERG e PATON, 1998).

A moldagem por transferência de resina (RTM - *Resin Transfer Moulding*) é um processo de fabricação que objetiva a produção de compósitos de elevado desempenho mecânico a partir de pré-formas secas e, geralmente, usando-se uma resina termorrígida de baixa viscosidade. Tal processo necessita basicamente de alta pressão (entre 3 a 10 bar), vácuo relativamente baixo (≈ 500 mbar) e de um molde rígido que, por sua vez, deve suportar a pressão de injeção e, conseqüentemente, garantir a geometria final da peça produzida. Diferentemente do processo de moldagem por transferência de resina assistida por vácuo (VARTM), o RTM é um processo mais barato e tem sido empregado principalmente quando a fração volumétrica de fibras deve ser elevada (maior que 50%) e, também, quando se requer que a peça produzida apresente boas características superficiais em ambos os lados (BROCKS et al., 2013).

Trata-se do processo mais indicado para a produção de estruturas de compósitos poliméricos com geometrias complexas, que exigem elevada qualidade de acabamento e sem limitação de tamanho.

Contudo existem ainda alguns problemas técnicos que limitam a utilização em grande escala, como: a) o projeto do ferramental, que exige um adequado arranjo dos orifícios de injeção e respiros, variáveis essas que têm impacto significativo sobre a eficiência do

processo e as propriedades do produto final; b) a configuração da injeção de resina, a qual quando efetuada sem controle, pode conduzir à formação de espaços não impregnados na peça e, c) a variabilidade do reforço, que pode afetar o fluxo de resina e as propriedades mecânicas finais do componente processado.

A ocorrência de vazios é um dos problemas que pode ocorrer durante a fabricação de laminados, pois são defeitos difíceis de serem evitados e podem aparecer em qualquer região do compósito laminado, sendo mais comum nas bordas dos componentes. Esses defeitos são particularmente preocupantes, pois são concentradores de tensão e podem ocasionar grandes perdas de resistência mecânica dos compósitos laminados (COSTA et al., 2001; OLIVIER et al., 1995; BROWNING, 1986).

Compósitos fabricados por processos de moldagem, utilizando-se resinas de baixa viscosidade, muitas vezes apresentam defeitos, devido ao aprisionamento de ar durante a injeção da resina, o que leva, como consequência, a falhas do produto. O ar aprisionado, que induz à geração de vazios, pode ocorrer durante a fase de impregnação do reforço seco em virtude do fluxo de resina ao redor da fibra que compõe o reforço. O fluxo da resina é influenciado principalmente pelo volume das fibras no reforço, pela complexidade do molde, além do arranjo da fibra que afeta sua permeabilidade (DEVALVE, PITCHUMANI, 2013).

O aparecimento de porosidades ou vazios também podem estar relacionado à presença de umidade durante o processo de fabricação da resina e/ou pré-impregnados. Ainda, no caso de compósitos de matrizes termorrígidas, durante o processo de cura das resinas pode ocorrer a liberação de voláteis (subprodutos de reação) e/ou umidade e esses podem ficar aprisionados no material, ocasionando vazios e/ou bolhas, quando não se utiliza um sistema de vácuo adequado, que promova a retirada desses subprodutos de reação do meio (COSTA et al., 2001; BROWNING, 1986). Após a fabricação dos laminados, muitas vezes, não se consegue identificar visualmente a ocorrência de tais defeitos, pois frequentemente ficam localizados internamente.

Considerados os distúrbios inerentes ao ferramental e ao processo, é possível promover a otimização para minimizar o tempo de processamento, reduzir o custo operacional e assegurar a obtenção da peça final com sucesso, principalmente no que diz respeito à minimização da formação de vazios no componente produzido. A formação e o crescimento de vazios causam a perda de resistência mecânica, rigidez e diminuição da vida em fadiga do laminado, resultando, muitas vezes, em falha catastrófica. Sabe-se que, a resistência mecânica dos compósitos a alguns tipos de esforços (cisalhamento interlaminar e compressão, entre

outros) diminui com o aumento do volume de vazios (COSTA et al., 2001; JEONG, 1997; SAVAGE, 1997).

Além disso, quando expostos aos efeitos ambientais, como umidade do ar, elevadas temperaturas e radiação ultravioleta, os compósitos podem ter suas propriedades físicas e mecânicas afetadas. Um fato significativo é que os vazios favorecem a absorção de água pela matriz polimérica, implicando em aumento potencial dos vazios pré-existentes (JEONG, 1997; ALMEIDA e NOGUEIRA NETO, 1994; STONE e CLARK, 1975).

O controle de vazios em estruturas aeronáuticas promove, então, o conhecimento da influência da porosidade na resistência mecânica de compósitos poliméricos, sendo um parâmetro de grande importância na caracterização destes (COSTA et al., 2001).

Outro parâmetro a ser controlado é a microestrutura, como característica física do material, visto que governa as propriedades finais dos materiais obtidos e pode revelar informações sobre os vazios, os quais devem ser quantificados por meio de procedimentos contidos em normas como a ASTM D3171 e a ASTM C830. O conjunto de dados obtidos, referente à quantificação dos vazios, é usado nesta tese para a otimização do processamento via RTM.

Esta pesquisa pretende desenvolver o estudo experimental para promover a otimização do processo RTM, de forma a obter compósitos com propriedades pertinentes às aplicações tecnológicas, tendo como principal foco o estudo da influência dos parâmetros de processamento no volume de vazios em compósitos carbono/epóxi, pois, mesmo o RTM sendo um processo já utilizado para estruturas de compósitos poliméricos, devido aos defeitos inerentes, requer um maior controle de propriedades dos componentes.

Inicialmente, este documento apresenta as caracterizações físico-químicas das matérias-primas utilizadas na produção dos laminados compósitos, tais como: ensaios de viscosidade da resina e análises térmicas para a determinação da temperatura e do tempo necessário para a cura da matriz epóxi e o estudo de permeabilidade para a determinação do parâmetro de permeabilidade (K) do tecido de fibras de carbono, parâmetros esses fundamentais para a configuração do processo. Em seguida, são apresentados os parâmetros de processamento que foram estudados (temperatura de injeção, tempo de degasagem da resina e temperatura de cura) e a matriz ortogonal de experimentos de Taguchi, a partir da qual são apresentadas todas as condições experimentais realizadas nos processamentos dos laminados compósitos.

Após o processamento de todos os materiais, a partir da matriz otimizada de experimentos de Taguchi, os laminados compósitos produzidos são caracterizados considerando:

- Grau de impregnação a partir de análises de ultrassom C-Scan;
- Comportamento térmico por meio de análises de DSC, DMA e TGA/DTG;
- Quantidade de vazios, obtida pelo método de digestão ácida da matriz (ASTM D3171);
- Porosidade aparente via método de Arquimedes (ASTM C830);
- Massa específica real via picnometria de hélio;
- Volume de vazios obtido pela técnica de porosimetria de mercúrio.

Todos os resultados de vazios (que são os dados de saída) encontrados pelo uso das diferentes técnicas de caracterização, juntamente com os parâmetros de processamento estudados e seus respectivos níveis (que são os dados de entrada) são analisados por meio de ferramentas estatísticas, como: análise de variância (ANOVA) e relação sinal/ruído (S/R), visando a determinação da importância dos fatores de controle.

De posse dos resultados analisados, após os tratamentos estatísticos realizados, é usada a Metodologia de Superfície de Respostas (MSR) para propor um modelo de otimização do processo RTM, visando, dessa forma, a determinação dos níveis mais adequados para cada um dos parâmetros de processamento estudados, objetivando assim a minimização dos vazios. Para os cálculos estatísticos é usado o *software Minitab®16*.

Em outras palavras, com a realização do presente estudo de doutorado, é proposta uma condição otimizada do processamento via RTM, a partir da determinação dos níveis mais adequados de três parâmetros de processamento (temperatura de injeção, tempo de degasagem da resina e temperatura de cura), tendo como foco a redução da geração de vazios.

1.1 OBJETIVO

O objetivo geral deste projeto de doutorado envolve o estudo experimental e estatístico para a otimização do processo RTM através do uso de uma matriz ortogonal de experimentos de Taguchi L₄ e pela Metodologia de Superfície de Resposta, com o auxílio do *software* estatístico *Minitab®16*, tendo como principal foco o estudo da influência dos parâmetros de processamento no volume de vazios em compósitos carbono/epóxi.

1.2 ETAPAS A SEREM ATINGIDAS

Para que o objetivo geral seja atingido, faz-se necessário executar as seguintes etapas:

- Estudar as propriedades físicas e químicas das matérias-primas: fibra de carbono e matriz epóxi;
- Processar os laminados compósitos via RTM, em molde plano;
- Analisar por ultrassom (C-Scan) os compósitos laminados processados para verificar o grau de impregnação alcançado;
- Empregar o planejamento experimental de Taguchi (matriz ortogonal L_4) para analisar a influência de três parâmetros de processamento (tempo de degasagem da resina, pressão de injeção e temperatura de cura), em três níveis (alto, médio e baixo), no controle da quantidade de vazios nos compósitos processados via RTM;
- Definir os parâmetros mais relevantes no controle do processo RTM, visando a redução na formação de vazios, de modo a garantir o desempenho adequado do processamento, de forma que o reforço seja devidamente impregnado pela resina formando um material uniforme;
- Caracterizar os compósitos laminados processados via RTM quanto à quantidade de vazios, utilizando-se as técnicas e/ou métodos de digestão ácida da matriz (ASTM D3171 - Procedimento B), porosidade aparente via método de Arquimedes (ASTM C830), massa específica real via técnica de picnometria de hélio e fração volumétrica de vazios via técnica de porosimetria de mercúrio;
- Efetuar análises estatísticas nos resultados encontrados, por meio da análise de variância (ANOVA), visando a determinação da significância dos fatores de controle;
- Aplicar a Metodologia de Superfície de Respostas (MSR) para propor um modelo de otimização do processo RTM, visando a minimização dos vazios.

Mérito e Contribuição:

O mérito da pesquisa está no uso do planejamento de experimentos em apoio à otimização do processamento de compósitos via RTM, utilizando a metodologia de Taguchi e de Superfície de Respostas, objetivando o controle e a minimização da formação de vazios, contribuindo, dessa maneira, na concepção e caracterização de compósitos laminados poliméricos para aplicações aeronáuticas.

A comunidade científica tem publicado poucos trabalhos utilizando ferramentas estatísticas, como, por exemplo, uso de matrizes ortogonais de Taguchi, análise via ANOVA,

aplicação da Metodologia de Superfície de Respostas, no controle da produção de compósitos estruturais via RTM, fato este que motivou a presente pesquisa.

Outro caráter original da pesquisa é a caracterização de vazios via porosimetria de mercúrio, visto que essa técnica ainda não está consolidada dentro da área de materiais compósitos, pois, até hoje, a técnica mais usada para a determinação de vazios é a de digestão ácida da matriz (ASTM D3171). Dessa forma, a técnica de porosimetria de mercúrio pode ser uma ferramenta que complemente o resultado obtido na digestão ácida da matriz, uma vez que a porosimetria de mercúrio é capaz de determinar a quantidade e a distribuição de poros superficiais e poros abertos (poros que apresentam conexão com o meio externo). A relevância em se quantificar a quantidade de poros superficiais é que esses tipos de poros são responsáveis pela redução da resistência à fadiga do material.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica foi organizada com o intuito de apresentar o histórico e as possíveis aplicações dos materiais em estudo, as recentes pesquisas correlatas ao tema deste trabalho e os fundamentos necessários à compreensão do estudo, de forma a trazer um argumento embasado teoricamente que justifique a realização do mesmo.

2.1 MATRIZ POLIMÉRICA: RESINA EPÓXI

Embora as propriedades mecânicas dos compósitos sejam dominadas pelo elemento fibroso, a matriz deve ser selecionada de acordo com necessidades relacionadas à processabilidade e desempenho.

A matriz polimérica é a fase responsável pela união das fibras e pela definição do formato da peça, distribuição das tensões aplicadas no compósito, além de ser a fase que determina os parâmetros de processamento. Uma matriz perfeita deve ser capaz de redistribuir constantemente a carga aplicada, ou seja, se uma fibra se romper a carga anteriormente suportada por ela deve ser imediatamente transferida para as fibras adjacentes. Por isso, é essencial que a matriz possua boa tenacidade para evitar que a capacidade de distribuição de carga seja prejudicada. As matrizes poliméricas, especialmente as termorrígidas, são as mais usadas na fabricação de materiais avançados. No entanto, essa opção deve vir acompanhada de um cuidadoso estudo térmico, visto que a temperatura de operação da peça fabricada será limitada pela matriz. Nos termorrígidos, o aquecimento além do limite de estabilidade térmica da matriz polimérica em questão promove sua degradação, com a perda de suas propriedades mecânicas (VASILIEV, MOROZOV, 2001).

Em função disso, é importante determinar, por meio de ensaios térmicos, as temperaturas limites de trabalho que, por questões de segurança, não devem exceder a Temperatura de Transição Vítrea (T_g), a partir da qual as propriedades mecânicas do polímero sofrem redução acentuada. Segundo Martinez (2011), a T_g de uma matriz para aplicação estrutural deve ser pelo menos 30°C acima da temperatura de serviço. Outro parâmetro que deve ser bem caracterizado é o valor da viscosidade da resina em função da temperatura, pois esse é um parâmetro relacionado à boa impregnação do reforço e ao acabamento da peça produzida (SIDDIQUI et al., 2011).

Para a indústria aeronáutica, o bom desempenho das funções da matriz é tão importante quanto a baixa densidade. Isso motiva o uso de matrizes poliméricas na fabricação de materiais compósitos que, quando reforçados com fibras de vidro e carbono, por exemplo, apresentam boas características para aplicação estrutural e baixo peso (REZENDE e BOTELHO, 2000).

Devido à necessidade de compósitos de alto desempenho mecânico, as resinas epóxis têm sido largamente utilizadas como matrizes termorrígidas para compósitos avançados, aplicados nas indústrias aeronáutica e espacial (SHIINO, 2011). As resinas epóxis apresentam excelentes propriedades térmicas e mecânicas em relação a outras matrizes poliméricas, como elevado módulo e resistência à tração, além de excelente resistência química e propriedades elétricas, mantidas em uma faixa de -60°C a 180°C (TSANZALIS et al., 2007).

O sistema epóxi é recomendado como o mais adequado para a impregnação de fibras secas no processo RTM (WOO e MAO, 1996). Assim, considerando-se as características e os parâmetros do processo RTM, foram desenvolvidos sistemas epóxis específicos para esta finalidade. São resinas com viscosidades reduzidas para permitir a impregnação do reforço. Diversas companhias já desenvolveram sistemas epoxídicos especialmente para este processo, objetivando, principalmente, a produção de componentes aeronáuticos. Exemplos deste tipo de sistema são: a Cycom 977-2 da *Cytec*, que necessita somente de uma dada temperatura para ser ativado, reduzindo as variáveis do processo de moldagem; a MVR 444 da *Advanced Composites Group* e a Reinfusin 8610 da *Huntsman*, ambas desenvolvidas para processamento via RTM para aplicação em componentes aeronáuticos.

Com a aplicação de temperatura, há, a partir de um ponto de mínimo, o aumento da viscosidade e a cura do polímero. Os sistemas epóxis para RTM podem ser mono ou bicomponente, os monocomponentes são aqueles em que o polímero e o agente de cura coexistem, de maneira pré-estabelecida, desde a síntese da resina, o que exige refrigeração constante para prolongar sua vida útil. Os bicomponentes são aqueles em que o agente de cura é adicionado ao polímero no momento da injeção da resina (BROCKS, 2011). Mesmo que a matriz seja próxima da ideal (com relação linear entre tensão e deformação e elevado módulo de elasticidade) e tenha ótima compatibilidade com as fibras escolhidas, suas propriedades não são demonstradas se a adesão entre essas fases não for boa o suficiente. A adesão promove a integridade necessária para o elevado desempenho mecânico do compósito (VASILIEV e MOROZOV, 2001). As condições para uma boa interface são: baixa viscosidade da matriz para o preenchimento adequado do tecido, inclusive entre os filamentos dos cabos de fibras; boa molhabilidade da superfície do tecido; fibras de carbono com energia

superficial alta para que a resina se mantenha na superfície no tecido já impregnado e parâmetros de processamento bem definidos em função das características da matriz (BROCKS, 2011 e VASILIEV e MOROZOV, 2001).

A matriz utilizada neste trabalho é o sistema monocomponente de epóxi PRISM™ EP2400. Trata-se de um novo sistema epóxi monocomponente de cura a 180°C da *Cytec Engineered Materials*. É uma resina líquida e tenacificada, que permite um processamento simples e flexível e com tolerância ao dano, requisito exigido para compósitos aplicados em estruturas primárias.

2.2 FIBRA DE CARBONO

Os reforços podem ser formados por diferentes tipos de fibras, bem como diferentes arquiteturas (REZENDE e BOTELHO, 2000).

As fibras de vidro foram as primeiras utilizadas para reforçar compósitos avançados. No entanto, o padrão requerido pela indústria aeronáutica, no que diz respeito à fabricação de componentes estruturais, só foi atingido com o desenvolvimento das fibras de carbono, um importante passo para o aumento de rigidez das fibras (VASILIEV e MOROZOV, 2001; REZENDE e BOTELHO, 2000).

As fibras de carbono apresentam elevada relação resistência-peso, excelente resistência à fadiga, elevado módulo elástico, elevadas resistências química e biológica, reduzidos densidade e coeficiente de expansão térmica, além de suportarem temperaturas acima de 1500°C, na ausência de oxigênio, sem alteração na resistência mecânica (BROCKS, 2011).

Existem diversos tipos de fibras de carbono, classificados quanto ao processo de fabricação e ao tipo de precursor. Sua massa específica fica em torno de 1,78 g/cm³. A superfície das fibras, em sua maioria, é tratada para garantir adesão da matriz polimérica. O tratamento é feito no decorrer do processo de fabricação por meio de tratamento da sua superfície, por exemplo, por plasma, ácido ou recobrimento com material metálico ou cerâmico (VASILIEV e MOROZOV, 2001).

As fibras de carbono podem ser de alto módulo (HM), módulo intermediário (IM) e alta resistência (HS). A Tabela 2.1 apresenta os respectivos valores para esta classificação. Apesar da fibra HM ser muito atrativa, com seu módulo maior que 540 GPa, sua superfície apresenta elevada inércia química, devido ao maior ordenamento de sua estrutura química, gerando fraca adesão entre a fibra e a matriz de resina epóxi e, conseqüentemente, apresentando baixa resistência ao cisalhamento interlaminar (entre 50 MPa e 70 MPa) (SHIINO, 2011).

Tabela 2.1 – Classificação das fibras quanto ao módulo de elasticidade

Classificação	Módulo (GPa)
Ultra alto módulo (UHM)	> 500
Alto módulo (HM)	300 - 500
Módulo intermediário (IM)	< 300
Baixo módulo (LM)	< 100

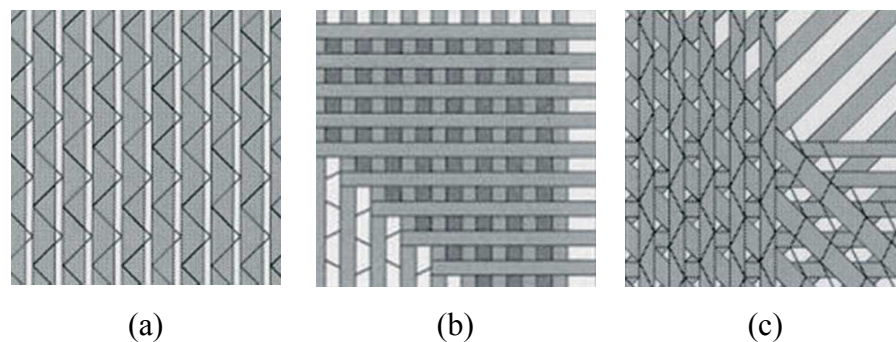
Fonte: (SHIINO, 2011)

A partir das fibras são produzidos cabos ou mechas que podem variar de 200 a 24000 filamentos de fibras, que são os produtos iniciais para a confecção de tecidos, que por sua vez são extensivamente usados em processos de moldagem líquida, como RTM, pois podem ser obtidas melhores propriedades mecânicas através da orientação das fibras.

A orientação das fibras no compósito é um ponto crucial, pois a fibra irá alcançar suas melhores propriedades na direção do seu comprimento e não da sua secção transversal. A orientação das fibras também apresenta uma elevada importância na concepção de materiais anisotrópicos, que por sua vez, apresentam propriedades diferentes de acordo com a direção em que as fibras são observadas ou medidas. A orientação do fibra no compósito pode ser determinada na etapa de projeto (o chamado *lay-up*) (HABERKERN, 2006).

A Figura 2.1 ilustra os principais tipos de orientação de fibras empregados em reforços estruturais.

Figura 2.1 – Principais tipos de orientação de fibras em reforços estruturais: (a) unidirecional, (b) bidirecional, (c) quadriaxial

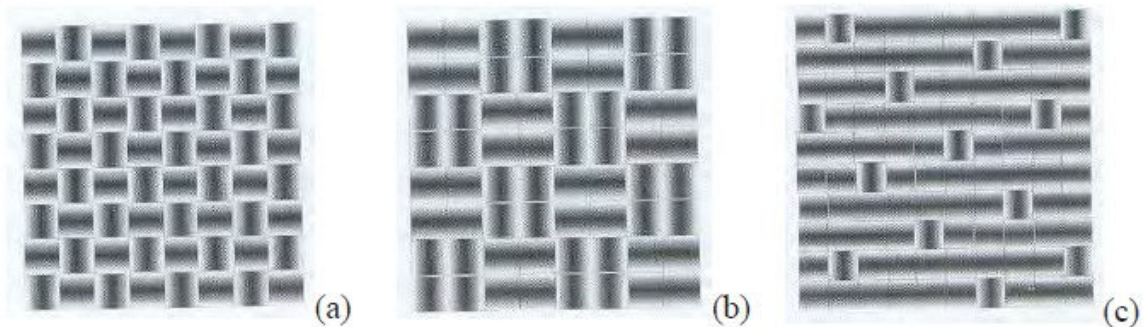


Fonte: (Adaptado de HABERKERN, 2006)

Como o material de reforço geralmente não é usado no compósito em forma de fibra, mas sim na forma de tecidos, a orientação também vai depender da concepção de tecido, ou, em outras palavras, da orientação da fibra na trama e no urdume.

O tipo de tecido interfere também na dinâmica do preenchimento do reforço pela resina, visto que a ondulação interfere na permeabilidade, sendo maior para tecidos do tipo *plain weave* (BROCKS, 2011). A Figura 2.2 ilustra os principais tipos de tecido empregados em reforços estruturais, sendo o *plain weave* o padrão mais comum. Nesse tipo de tecido, as fibras são intercaladas em duas direções ortogonais, mas pode haver variação, gerando tecidos diferentes (PARNAS, 2000).

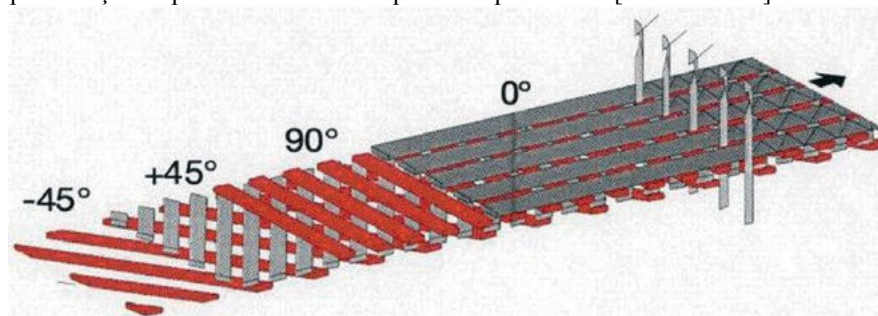
Figura 2.2 – Tipos de tecido: (a) *plain weave*, (b) *twill*, (c) *HS weave*



Fonte: (PARNAS, 2000)

O reforço utilizado neste trabalho foi o tecido biaxial $[-45/+45]$ da empresa *SAERTEX* de fibra de carbono Hexcel IM7 GP, contudo montado em uma arquitetura quadriaxial de $[0/90/+45/-45/-45/+45/90/0/0/90/+45/-45/-45/+45/90/0]$ em 8 camadas, de forma a garantir um volume de fibras superior a 50%. A Figura 2.3 apresenta uma representação esquemática de uma arquitetura quadriaxial $[0/90/+45/-45]$.

Figura 2.3 – Representação esquemática de uma arquitetura quadriaxial $[0/90/+45/-45]$



Fonte: (HABERKERN, 2006)

2.2.1 Permeabilidade do tecido de carbono

Nas técnicas de infusão, a resina líquida tem que fluir por uma longa distância, através do reforço formado por fibras secas previamente inseridas na cavidade interna do molde, o que por vezes leva a sérios problemas durante a fase de impregnação (MILANESE, 2012). De acordo com Chen et al. (2010), o conhecimento prévio de alguns parâmetros da matriz e do comportamento da forma de impregnação da resina sobre o reforço composto de fibras secas é fundamental para evitar vários problemas e, consequentemente, garantir a fabricação de compósitos adequados. As simulações de impregnação são realizadas a fim de se obter conhecimento sobre o processo de interação da resina com o reforço (CHEN et al., 2010 e ADVANI et al., 2005).

Segundo Luo et al. (2001), a permeabilidade é a medida da resistência de um fluxo de resina através da preforma de fibras. Portanto, a permeabilidade e a porosidade da preforma (reforço) são pontos importantes a serem considerados. Muitas vezes, uma caracterização experimental ou simulações são estudadas e utilizadas para aperfeiçoar o processamento via RTM (KIM et al., 2010).

Para os pesquisadores Kim et al. (2010) e Rodríguez et al. (2004), os valores da permeabilidade são afetados pela condição do arranjo da fibra e pelo arranjo da camada, ou seja, dependem do espaçamento entre as tramas e os urdumes, da abertura entre as fibras de cada filamento e da porosidade das fibras. Além disso, a permeabilidade e o tempo de impregnação dependem do volume de fibras, e da direção entre fibra e fluxo, uma vez que, as preformas são normalmente anisotrópicas e apresentam diferentes permeabilidades em diferentes direções (HAN, LEE, RICE, 2000).

Devido ao reforço ser um meio poroso e a resina ser um fluido newtoniano, essas simulações de enchimento do molde são geralmente baseadas na Lei do físico francês Henry Darcy que, em meados do século XIX, estabeleceu a lei que considera a velocidade do fluido newtoniano através de um meio poroso, como sendo proporcional ao gradiente de pressão aplicado e inversamente proporcional à viscosidade do fluido (BEJAN et al., 2006; AMICO et al., 2009).

O coeficiente de permeabilidade é chamado de fator de proporcionalidade, o qual descreve e indica a facilidade com que o fluido permeia através do reforço (AMICO et al., 2009). Quanto maior a permeabilidade, mais fácil será a impregnação da resina no reforço.

Uma caracterização do parâmetro permeabilidade do reforço é obrigatória para garantir a realização de simulações de processos. Experiências de visualizações de fluxos são

utilizadas para determinar a velocidade da frente de fluxos de fluidos, sendo um valor necessário para aplicação da Lei de Darcy.

De acordo com Parnas (2000), a lei de Darcy pode ser apresentada em diferentes formas dependendo, porém, das condições de fluxo, sendo sua forma geral escrita como (1):

$$v = -\frac{K}{\mu} \cdot \Delta P \quad (1)$$

na qual: v é a velocidade do fluido, P é a pressão, μ a viscosidade do fluido e K o tensor de permeabilidade do meio poroso (GIFFARD et al., 2007).

Ferramentas computacionais, baseadas na lei de Darcy, são utilizadas para simular o preenchimento do molde e o processo de cura. Porém, dois parâmetros, viscosidade da resina e permeabilidade da preforma, precisam ser conhecidos para a condução dessa simulação (HAN, LEE, RICE, 2000).

Portanto, com relação às condições de processamento, a Lei de Darcy é utilizada para descrever o fluxo de infusão da resina através de preformas, na qual a permeabilidade fornece a resistência de um fluxo através de um meio poroso saturado (RODRÍGUEZ et al., 2004 e RODRÍGUEZ et al., 2007) e seu comportamento pode ser expresso pela Equação 2:

$$K_{sat} = \frac{Q}{A} \mu \frac{\Delta L}{\Delta P} = \frac{\langle v \rangle \mu}{(\Delta P / \Delta L)} = \frac{v \phi \mu}{(\Delta P / \Delta L)} \quad (2)$$

Na qual:

K_{sat} é a permeabilidade em m^2 ;

Q é a taxa do fluxo volumétrico em m^3/s ;

$\Delta P / \Delta L$ é a pressão por unidade de comprimento em Pa/m ;

μ é a viscosidade do fluxo em $Pa.s$;

A é a área média da seção em m^2 ;

$\langle v \rangle$ é a velocidade média em m/s ;

v é a velocidade linear em m/s e

ϕ é a porosidade.

Porém, a partir de estudos experimentais com fluxo unidirecional e pressão de injeção constante, foi verificado que o tempo necessário para o fluido alcançar um determinado ponto

dentro do molde pode ser obtido pela Equação 3. Deste modo, partindo-se da Equação 3, se x^2 *versus* tempo (t) for representado em um gráfico, a inclinação da curva pode ser utilizada para determinar a permeabilidade (K), a partir da Equação 4 (SCHMIDT et al., 2009).

$$t = \frac{\phi \cdot \mu}{2 \cdot K \cdot P_{inj}} x^2 \quad (3)$$

$$K = \frac{\phi \cdot \mu}{2 \cdot P_{inj}} \cdot \frac{x^2}{t} \quad (4)$$

Na qual:

t é o tempo, em s;

K é a permeabilidade do reforço (m^2);

ϕ é a porosidade do reforço ($\phi = 1 - v_f$, onde v_f é a fração volumétrica de fibra);

μ é a viscosidade dinâmica do fluxo, em Pa.s;

P_{inj} é a pressão de injeção, em Pa;

x é a distância percorrida pelo fluxo, em m.

2.3 PROCESSAMENTO VIA RTM

Historicamente, o processo RTM foi desenvolvido nos anos 1980 para aplicações gerais, seguidas de pequena aplicação aeronáutica. No entanto, foram encontrados registros do seu uso em 1946 pela marinha americana na produção de barcos de fibra de vidro/matriz de poliéster, moldados através do método de injeção a vácuo. Este método era problemático e inapropriado para a fabricação de peças para aplicações aeronáuticas e a partir de 1952 surgiram algumas patentes que registraram o desenvolvimento da fabricação de peças moldadas através de injeção de resina por pressão, garantindo o total preenchimento do molde (POTTER, 1999).

O processamento de materiais compósitos via RTM é considerado uma das técnicas mais eficientes e atrativas para a produção de compósitos avançados de matrizes poliméricas reforçadas com fibras (ANTONUCCI et al., 2000). Trata-se de uma tecnologia de baixo custo efetivo para a produção de componentes de compósitos em grande escala. Este processo foi desenvolvido ao longo dos anos com a intenção de se obter uma fabricação econômica,

produzindo compósitos de alta qualidade para a fabricação de peças mais complexas do que às obtidas pelos métodos tradicionais (HILLERMEIER e SEFERIS, 2001), com excelente controle de suas propriedades mecânicas e um curto ciclo de produção, quando comparado com processos similares (LUO, LIANG, WANG, 2001).

O considerável aumento de interesse pelo RTM justifica-se devido ao fato dele ser um processo que não contamina o ambiente de trabalho, além de produzir materiais com alta resistência mecânica, com elevada fração volumétrica de reforço e com ótimo acabamento superficial em ambos os lados da peça.

Portanto, o RTM é o processo mais adequado para a produção automatizada de compósitos em larga escala. O RTM difere dos outros métodos de produção de compósitos, pelo fato de seu fluxo de resina ser de longo alcance, através dos poros do reforço seco fibroso (PEARCE, GUILD, SUMMERSCALES, 1998).

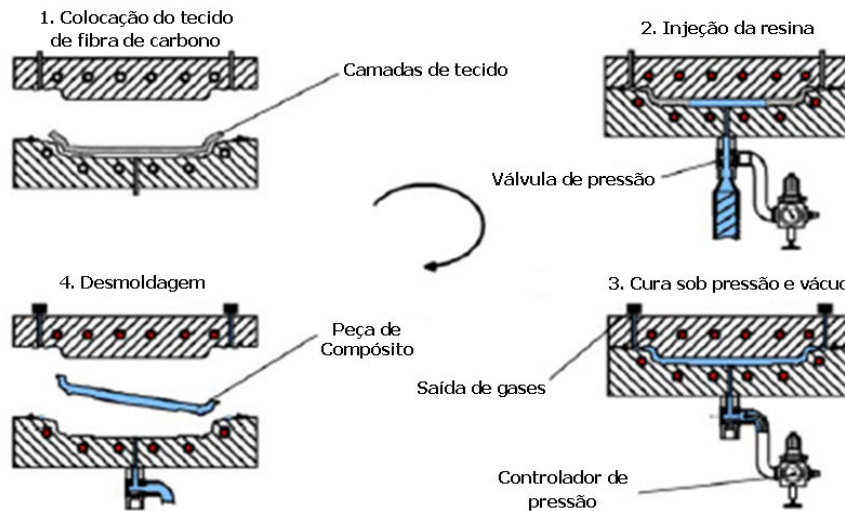
Durante o processo, a resina pré polimerizada é injetada no molde sob pressões moderadas, frequentemente com o auxílio de uma bomba de vácuo ligada aos respiros para aumentar o fluxo de resina (CAIRNS, HUMBERT, MANDELL, 1999).

O processamento por RTM obedece a seguinte sequência: colocação da preforma no molde; compactação da preforma no interior do molde por ocasião de seu fechamento; injeção de resina para a cavidade do molde, criando um gradiente de pressão da parte impregnada para a não impregnada da fibra e a remoção do compósito após a cura. O tempo de cura representa aproximadamente 80% do tempo total do ciclo de processamento, o que coloca o RTM entre os processos médios de produção em série (DELÉGLISE et al., 2011). Uma representação esquemática pode ser observada na Figura 2.4.

A impregnação do reforço seco ocorre através de orifícios pré-selecionados no molde em uma orientação desejada, de acordo com a forma final da peça (LAWRENCE et al., 2002).

Após o preenchimento, inicia-se o ciclo de cura no qual o molde é aquecido para a polimerização da resina. O aumento da temperatura reduz sensivelmente a viscosidade da resina, até que a reação de cura é ativada, elevando a viscosidade até a polimerização da peça. Variações mínimas na colocação ou na permeabilidade do reforço podem causar desvios no fluxo de resina. A velocidade de fluxo através de um meio poroso está relacionada diretamente à redução de pressão e inversamente ao comprimento, sendo o coeficiente de proporcionalidade conhecido como permeabilidade (LAWRENCE et al., 2002; YANG et al., 2007; LOKAKOU et al., 1996; WEITZENBÖCK, SHENOI, WILSON, 1999).

Figura 2.4 - Esquema simplificado do processo RTM



Fonte: (Adaptado de DELÉGLISE et al., 2011)

O ciclo de cura é geralmente o estágio mais crítico e caro na produção de estruturas de compósitos via RTM. Muitas complicações podem ocorrer se o processo não for realizado de maneira cuidadosa, considerando o componente geométrico ou os constituintes do material. Geralmente, este estágio é baseado na recomendação do fabricante, o qual toma como referência a resina não reforçada (GOROVAYA e KOROTKOK, 1996).

O processo em autoclave é uma tecnologia madura, capaz de produzir materiais de elevada qualidade e com alto volume de fibras e baixo volume de vazios, mas geralmente são aplicáveis aos compósitos pré-impregnados (*prepregs*). Pelo processo RTM, tem-se uma economia sobre o custo de materiais comparados ao elevado preço dos *prepregs* e uma melhoria no ambiente de trabalho comparado à manufatura com *wet lay-up*. Devido à redução de mão de obra, ao controle de processo em tempo real e à elevada velocidade de produção, a técnica de RTM oferece vantagens em relação aos outros tipos de processamento de compósitos (ABRAHAM, MATTHEWS, McLLHAGGER, 1998).

A redução no tempo de ciclo obtida com o processo RTM é associada à mais elevada temperatura inicial, que elimina o prolongado tempo de aquecimento do molde. Trata-se também de um processo menos trabalhoso, com duração média de 1,5 h. Estes dados são relativos aos ambientes laboratoriais, para os quais este processo é muito apropriado devido ao seu fácil manuseio, ao pequeno porte do equipamento e à habilidade de produção de tipos de peças variados. Porém, certamente, em escala industrial o processo RTM seria muito eficaz, devido à alta velocidade de produção e por usar moldes fechados (ABRAHAM,

MATTHEWS, McLLHAGGER, 1998).

Existem, também, as aplicações de pequeno porte como a produção de raquetes de tênis, portas, canoas, etc. Enfim, com o processo RTM pode-se fabricar todos os tipos de compósitos já produzidos pelos processos tradicionais para as diversas aplicações.

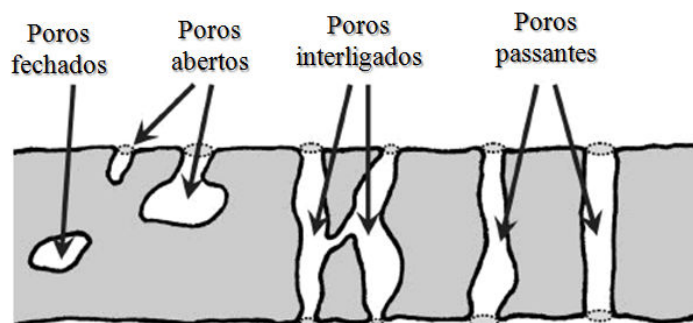
2.4 OS VAZIOS

Qualquer estrutura que contenha poros (também chamados de vazios) é constituída por uma fração sólida, que pode consistir de uma ou de várias fases e de espaços vazios, os poros. Estes poros podem ou não estar em contato com a superfície do material, ou seja, eles podem ter conexão com exterior. Isto é importante, pois poros conectados com a superfície são condutores de material entre o interior e o exterior da estrutura. Por exemplo, umidade pode ser conduzida para o interior da estrutura causando danos a fase sólida (RICHERSON, 1992).

Poros conectados à superfície são mais prejudiciais à resistência mecânica, visto que muitas fraturas têm início em falhas estruturais superficiais, e são denominados abertos. Poros não conectados com a superfície são denominados fechados, mesmo que eles sejam conectados internamente. Poros fechados podem ser causados pelo fechamento de poros abertos ou, no caso de materiais compósitos de matriz epóxi, podem ser causados pela evolução de gases da fase líquida no processo de cura que não conseguiram sair da estrutura. Estes últimos tendem a assumir forma esférica (RICHERSON, 1992).

A Figura 2.5 ilustra uma estrutura na qual estão representadas a fase sólida e as porosidades aberta e fechada (GIESCHE, 2006).

Figura 2.5 – Representação esquemática dos poros



Fonte: (Adaptado de GIESCHE, 2006)

2.4.1 Porosidade em materiais compósitos

Uma das maiores dificuldades na fabricação de componentes estruturais de aeronaves, usando compósitos avançados, é a tendência que esses materiais têm à formação de vazios e trincas no interior e na superfície dos componentes. A formação de vazios em compósitos avançados deve-se, em geral, às bolhas de ar aprisionadas no sistema de resina, quando da sua formulação, bolsas de resina, umidade absorvida pelo pré-impregnado durante o seu armazenamento, processamento e ciclos de cura inadequados, além valores de pressão e temperaturas fora do indicado (COSTA, REZENDE e ALMEIDA, 2001; WIEDEMANN e ROTHE, 1986).

A presença de vazios em compósitos estruturais pode ter efeitos significativos. Em geral, os vazios diminuem a resistência estática e a vida em fadiga de laminados. Essa influência é bastante pronunciada na resistência ao cisalhamento interlaminar, compressão, entre outras, onde as propriedades mecânicas da matriz exercem maior influência sobre o comportamento do compósito (COSTA, ALMEIDA, REZENDE, 2001). A fração volumétrica de vazios aceita é inferior a 2% em relação ao volume total e muitas vezes este valor chega a ser de no máximo 1% em processos que utilizam materiais pré-impregnados (ALMEIDA e NOGUEIRA NETO, 1994).

Isto implica em um severo controle de qualidade nas etapas de fabricação, principalmente naquelas que envolvem a impregnação da fibra. A importância do controle das frações volumétricas está ligada às propriedades do material, como resistência mecânica e módulo de Young. Por exemplo, as propriedades de um compósito unidirecional na direção longitudinal (direção da fibra), adotando-se o modelo de Voigt (1987), que admite que as deformações da fibra, da matriz e do compósito são iguais e conduz à formulação de tensão (σ_c) e do módulo de Young (E_c) segundo as Equações 5 e 6, nas quais o índice “i” indica os elementos constituintes do material e o “L” a direção longitudinal correspondente à direção do comprimento da fibra.

Estas equações estabelecem o que se denomina de “regra da mistura”, indicando que a contribuição da fibra e da matriz em relação às propriedades do compósito são proporcionais às frações volumétricas. Este modelo desconsidera a existência de defeitos no interior das camadas, incluindo aí a presença de vazios, tendo-se assim uma situação hipotética que pressupõe o compósito perfeito.

$$\sigma_{c_L} = \sum_{i=1}^n \sigma_i \cdot V_i \quad (5)$$

$$E_{c_L} = \sum_{i=1}^n E_i \cdot V_i \quad (6)$$

As equações obtidas pelo modelo de Voigt (1987) mostram que quanto maior a fração volumétrica de fibra mais elevada é a resistência mecânica do material e, conseqüentemente, maior rigidez teria a estrutura.

Com relação aos vazios, que podem ser elementos nucleadores de trincas na microestrutura do compósito, atenção deve ser dada tanto em relação à sua quantidade (indicada pelo volume de vazio) quanto à sua forma. Vazios de forma esférica quase sempre estão presentes no interior das camadas, enquanto vazios de forma alongada estão localizados na interface entre as camadas do compósito podendo causar defeitos intralaminares (MARINUCCI e ANDRADE, 2003). A formação de vazios no interior de compósitos de matriz orgânica está associada, preponderantemente, a duas causas: impregnação incompleta da fibra pela matriz, resultando em retenção de ar no interior dos filamentos e liberação de substâncias voláteis presentes nos componentes da formulação da matriz, que ocorre na etapa de polimerização (GIOVEDI et al., 2004). Outras variáveis também influem na formação de vazios ou porosidade, como a composição química da resina, configuração do compósito e espessura do compósito (ANCELOTTI, 2006; RUBIN e JERINA, 1993).

Na literatura, as palavras “porosidade” e “vazios” são empregadas indistintamente e com o mesmo significado. No presente trabalho, as palavras serão utilizadas também como sinônimos.

2.4.2 Formato, tamanho, localização e distribuição da porosidade

Vários estudos tentam descrever o comportamento mecânico de compósitos que apresentam diferentes tamanhos e formatos de vazios e suas influências. Em geral, os vazios são pequenos e esféricos, quando a fração volumétrica de vazios é inferior a 1,5%. Porém, quando superiores a esse valor, e limitando-se a 10%, os vazios tendem ser maiores, achatados e alongados (ANCELOTTI, 2006; TONE e CLARKE, 1975).

O formato e o tamanho dos vazios também são influenciados pela distribuição e orientação do reforço na matriz. Comparativamente, compósitos reforçados com fibras

unidirecionais e compósitos reforçados com tecidos apresentam diferenças na formação de vazios. Para compósitos unidirecionais (*tapes*), os vazios são esféricos e menores que os presentes em compósitos quase-isotrópicos, onde os vazios tendem a ser achatados e alongados. Porém, em ambos os casos, os vazios acompanham preferencialmente a direção adjacente das fibras (ANCELOTTI, 2006; COSTA, ALMEIDA, REZENDE, 2000; HSU e UHL, 1987).

Para compósitos com reforço na forma de tecido, os vazios concentram-se principalmente nas regiões ricas em resina. Porém, quanto ao formato, existem relatos diferentes que indicam certas diferenças, variando desde o esférico (HSU, 1988), em formato de cones truncados de seção elíptica (RUBIN e JERINA, 1993) até formatos triangulares (COSTA, ALMEIDA, REZENDE, 2000).

Quanto à distribuição de porosidade, Bowles e Frimpong (1992) determinaram que quanto maior for a formação de vazios nos compósitos, mais homogênea é a distribuição e quanto menor a quantidade de vazios, a tendência é de ocorrer segregação dos mesmos em certas áreas do compósito, como por exemplo, em áreas ricas em resina.

2.5 DETERMINAÇÃO DE VAZIOS POR POROSIMETRIA DE MERCÚRIO

A porosimetria de mercúrio é uma técnica de caracterização relativamente rápida para a caracterização de materiais sólidos, que apresentam poros no seu interior. É sem dúvida a técnica mais importante para a determinação de porosidade de materiais, pois em uma única medida, de duração de aproximadamente 30 a 45 minutos, é possível a determinação da densidade aparente, da densidade do sólido, da distribuição de tamanho de poros, do volume total de poros e da área específica do material. Nenhuma outra técnica de caracterização de porosidade é capaz de determinar todos esses parâmetros em uma única análise (GIESCHE, 2006).

A utilização da intrusão de mercúrio para obter informação sobre a estrutura porosa dos materiais, como a distribuição de tamanhos de poros, a área de superfície, a densidade e a porosidade, remonta aos anos 1920 e foi da autoria de Washburn (MOURA e FIGUEIREDO, 2002).

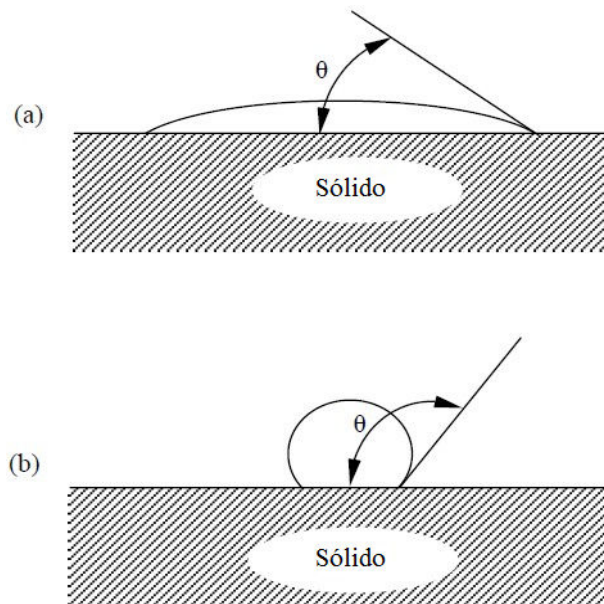
Vale ressaltar que a técnica de porosimetria de mercúrio só é capaz de medir os poros contidos na superfície dos materiais e também os poros presentes no interior dos materiais mas que, por sua vez, apresentem conexão com o meio externo.

2.5.1 Princípio da técnica de porosimetria de mercúrio

Quando uma superfície de um sólido é colocada em contato com um líquido e não houver reações químicas ou dissolução do sólido pelo líquido, por exemplo, uma gota de água ou de mercúrio sobre uma superfície sólida, a gota irá se espalhar até uma certa geometria de equilíbrio (QUANTACHROME INSTRUMENTS, 2009).

A afinidade de um líquido com uma superfície sólida é geralmente descrita como sendo molhante. Quando um líquido espalha-se espontaneamente sobre uma superfície sólida, geralmente o líquido molhará a superfície, pois, nesse caso, as forças adesivas serão maiores que as forças coesivas. Por outro lado, se o líquido sob a forma de uma gota, permanecer estacionária e apresentar uma forma pseudo-esférica, o líquido não molhará a superfície, pois nesse caso, as forças de coesão do líquido serão maiores que as forças adesivas entre o líquido e a superfície do substrato. A Figura 2.6 ilustra as situações de molhabilidade e de não-molhabilidade de líquidos sobre uma superfície sólida (QUANTACHROME INSTRUMENTS, 2009).

Figura 2.6 – (a) Forma de equilíbrio de uma gota de água e (b) de uma gota de mercúrio (b) sobre uma superfície sólida



Fonte: (Adaptado de QUANTACHROME INSTRUMENTS, 2009)

Observando a Figura 2.6, é possível diferenciar (a) um líquido que apresenta a capacidade de molhabilidade de (b) um líquido que não é capaz de molhar uma superfície sólida. Dessa forma, quando o ângulo de contato θ for superior a 90° , então o líquido não

molhará o sólido, ou seja, não haverá formação de uma superfície sólido-líquido extensa e o líquido ficará na forma de uma gota.

A Equação 7, desenvolvida por Young (1805) e Dupré (1869), estabelece os critérios de molhabilidade. O ângulo de contato pode ser determinado a partir dos valores das três tensões interfaciais (QUANTACHROME INSTRUMENTS, 2009).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (7)$$

A forma final de uma gota é determinada pela relação entre as energias das diferentes superfícies: superfície sólido-líquido (γ_{SL}), superfície sólido-vapor (γ_{SV}), e superfície líquido-vapor (γ_{LV}), conforme mostrado na Figura 2.7a.

A Equação 8 pode ser estabelecida através dessas energias e o ângulo de contato, θ , formado entre o líquido e o sólido.

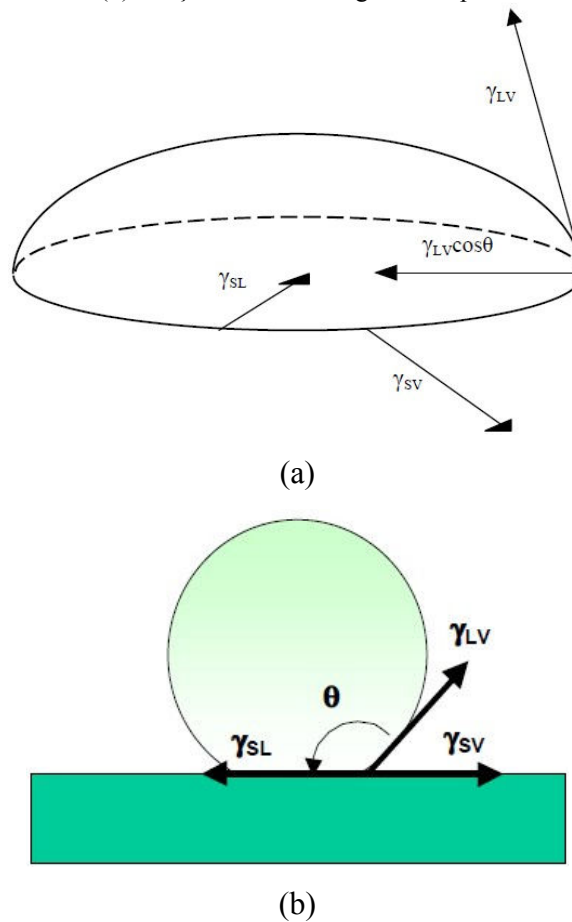
$$\cos\theta = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (8)$$

Quando o valor de γ_{SV} exceder o valor γ_{SL} , então o valor de $\cos\theta$ deverá ser positivo com $\theta < 90^\circ$. Agora quando o valor de γ_{SL} exceder o valor de γ_{SV} , o termo $\cos\theta$ deverá ser negativo, com $\theta > 90^\circ$.

O molhamento completo de uma superfície sólida ocorrerá quando o ângulo de contato for de 0° e o não-molhamento total ocorrerá quando o ângulo de contato for igual a 180° . Molhamento e não-molhamento são termos gerais associados aos ângulos de contato menores ou maiores do que 90° , respectivamente. Dessa forma, o molhamento de uma superfície sólida por um líquido ocorrerá quando as forças de adesão (FA) excederem as forças de coesão (FC) e o não-molhamento ocorrerá quando a coesão for maior que a adesão. Dessa forma, é possível relacionar as forças de adesão e de coesão a partir das Equações 9 e 10 (QUANTACHROME INSTRUMENTS, 2009).

Para a maioria dos materiais, o ângulo de contato θ entre o mercúrio e o sólido é maior que 90° (variam de 112° a 142°), ou seja, o mercúrio não molha o sólido. Dessa forma, materiais porosos colocados em contato com o mercúrio não serão penetrados por ele e, para que ocorra a penetração, deverá ser introduzida uma força externa que seja superior a tensão superficial do mercúrio (WEBB e ORR, 1997).

Figura 2.7 – (a) tensões interfaciais e (b) relação entre as energias de superfície e o ângulo de contato



Fonte: (WEBB e ORR, 1997; QUANTACHROME INSTRUMENTS, 2009)

$$FA = \frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}} \quad (9)$$

$$FC = \frac{\gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (10)$$

2.5.1.1 Intrusão de mercúrio por um corpo poroso

O mercúrio é utilizado como líquido de intrusão para a determinação de porosidade de materiais, pois ele apresenta algumas características importantes (WEBB e ORR, 1997):

1- Não molha a maioria dos materiais, pois seu ângulo de contato é elevado para os diferentes materiais;

- 2- Apresenta alta tensão superficial ($\gamma = 485 \text{ mN/m}$);
- 3- Apresenta baixa reatividade química com a maioria dos materiais em temperatura ambiente.

Como já comentado, quando o mercúrio é colocado com uma amostra porosa ele não conseguirá penetrar em seus poros. Para que isso ocorra, será necessária a utilização de uma força externa que supere a tensão superficial do mercúrio e o ângulo de contato entre o mercúrio e o material. A força capilar, Equação 11, pela qual o mercúrio resiste a penetração no poro, considerando uma geometria cilíndrica, é dada por (WEBB e ORR, 1997):

$$F = -\pi D \gamma \cos \theta \quad (11)$$

Sendo que D é o diâmetro do poro e o sinal negativo é devido ao ângulo de contato ser maior que 90° e $\cos \theta < 0$. A força que é exercida, Equação 12, no contato entre o mercúrio e o poro que tem origem em uma pressão externa, P , é dada por (WEBB e ORR, 1997):

$$F_{EXT} = \frac{\pi D^2 P}{4} \quad (12)$$

No equilíbrio, as duas forças são iguais e assim pode ser obtida a Equação 13 básica da porosimetria (WEBB e ORR, 1997):

$$D = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P} \quad (13)$$

Através desta expressão, tem-se uma relação entre o tamanho do poro e a pressão necessária para que o mercúrio seja introduzido nele. Quanto menor for o poro, maior será a pressão necessária para promover a penetração do mercúrio. Durante a porosimetria de mercúrio, a pressão aplicada ao mercúrio é constantemente medida, que por sua vez pressiona a amostra e o volume de mercúrio que penetra a amostra numa determinada pressão (WEBB e ORR, 1997).

É importante salientar que, as amostras de materiais sólidos que serão analisados pela técnica de porosimetria de mercúrio, deverão estar totalmente secas, pois a amostra analisada não pode conter nenhum traço de umidade.

2.6 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

A necessidade crescente da otimização de produtos e processos, minimizando custos e tempos, maximizando rendimento, produtividade e qualidade de produtos, dentre outros objetivos, tem levado profissionais de diferentes formações a buscarem técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos. A metodologia do planejamento fatorial, associada à análise de superfície de respostas, é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro (RODRIGUES e LEMMA, 2009).

A seguir são apresentadas algumas justificativas da utilização do planejamento experimental (RODRIGUES e LEMMA, 2009):

1. Sabe-se bem que o desenvolvimento de um novo produto e/ou processo é, em geral, dependente de um grande número de variáveis. O planejamento consciente dos experimentos que devem ser realizados para determinar e mesmo quantificar, a influência das variáveis sobre as respostas desejadas, é indispensável para que resultados confiáveis sejam obtidos e para que análises estatísticas consistentes possam ser realizadas. Nesse contexto, pode-se considerar que para o desenvolvimento de produtos e processos através de procedimentos de tentativa e erro, conforme registros do século passado foram, de fato, importantes naquele momento. No entanto, a forte competitividade, a difusão da tecnologia, bem como a competência e a responsabilidade dos pesquisadores atuais inviabiliza tais procedimentos;

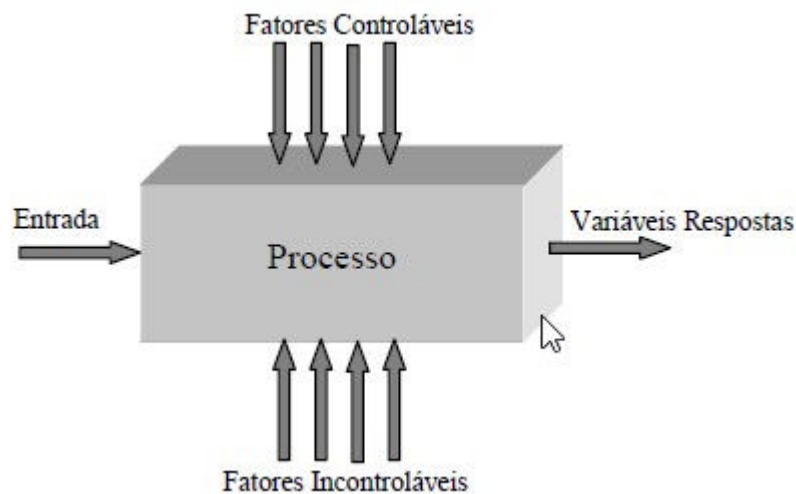
2. Quantificar o efeito das variáveis do processo através das técnicas do planejamento experimental, com o objetivo de obter informações sobre a robustez ou não das respostas desejadas, é de fundamental importância para a área de implementação de controle de processos;

3. Otimização do rendimento de processos, de formulações que conduzam à maior aceitação global do produto, bem como do custo, da competitividade, etc.

Um experimento pode ser definido como um teste ou uma série de ensaios, em que são realizadas mudanças intencionais nas variáveis de entrada de um processo ou sistema para que seja possível, depois a observação das mudanças ocorridas nas variáveis de saída, ou seja, nas variáveis respostas, identificar as possíveis razões para tal mudança. Em geral, os experimentos são usados para estudar a eficiência dos processos e sistemas. Pode-se visualizar o processo como uma combinação de máquinas, métodos, pessoas e outros recursos que transforma uma entrada (geralmente um material) em uma saída, que possui uma ou mais respostas observáveis. Algumas variáveis do processo são controláveis, enquanto outras

variáveis são incontroláveis. Um experimento pode determinar quais variáveis de entrada são influentes na resposta, definir qual o nível das variáveis influentes proporciona uma resposta perto do valor desejado, com uma variabilidade pequena na resposta e até mesmo a diminuição dos efeitos causados pelas variáveis incontroláveis. A Figura 2.8 apresenta de maneira simplificada um processo (MONTGOMERY, 2001).

Figura 2.8 – Modelo Geral de um sistema de processo



Fonte: (Adaptado de MONTGOMERY, 2001)

O planejamento de experimentos, também conhecido como DOE (*Design of Experiments*) é uma poderosa ferramenta para a identificação de um conjunto de fatores de um processo (parâmetros). Esses parâmetros são importantes e exercem influência sobre o mesmo e determinam que níveis desses fatores devem ser mantidos para otimizar a resposta (ou característica de qualidade) de interesse. O DOE ajuda a maximizar as informações obtidas a partir de um determinado número de experimentos, utilizando o mínimo de recursos. Pode ser obtida por meio de um planejamento fatorial, ou seja, uma abordagem estruturada com base em métodos estatísticos que suportam a simultânea mudança de mais de um fator (GUNASEGARAM et al., 2009).

O início das técnicas de planejamento de experimentos (DOE), foi liderado pelo trabalho pioneiro de Ronald Fisher entre 1920 e 1930. Durante este tempo Fisher foi responsável pela análise estatística de dados na Estação Agrícola Experimental de Rothamsted, Inglaterra. A partir de observações realizadas na rotina de trabalho, Fisher observou que as falhas ocorridas na realização dos experimentos muitas vezes prejudicavam

a análise de dados do processo ou sistema e, a partir dessas observações, sistematizou o pensamento estatístico e os princípios para projetar investigações experimentais, incluindo o conceito de planejamento fatorial e da análise de variância (MONTGOMERY, 2001).

Embora o uso de planejamento estatístico em ambientes industriais tenha começado somente na década de 1930, este foi impulsionado pelo desenvolvimento da metodologia de superfície de resposta proposta por Box e Wilson, em 1951. Box e Wilson reconheceram e exploraram o fato de que muitos experimentos industriais eram fundamentalmente diferentes dos experimentos agrícolas de duas maneiras: a variável resposta geralmente podia ser observada imediatamente e o pesquisador podia aprender rapidamente informações cruciais de um pequeno grupo de pistas e que, por sua vez, poderiam ser usados para planejar o próximo experimento. Ao longo dos 30 anos posteriores, a metodologia de superfície resposta e as técnicas de planejamento de experimento foram espalhadas por todas as indústrias de processo, principalmente em pesquisa e desenvolvimento.

Os métodos de planejamento de experimentos podem desempenhar um papel importante em projetos de engenharia, onde novos produtos são desenvolvidos ou os já existentes, melhorados. Algumas aplicações incluem: avaliação e comparação de projeto básico, avaliação de alternativas de material, seleção de parâmetros do projeto para assegurar que o produto funcione em amplas condições de campo, tornando o produto robusto e determinação de parâmetros chave do projeto que produzem impacto na execução (MONTGOMERY, 2001).

A seguir são apresentadas algumas vantagens do planejamento experimental (RODRIGUES e LEMMA, 2009):

1. Redução do número de experiências ou repetições e melhora na qualidade da informação obtida através dos resultados;
2. Os fatores podem ser analisados simultaneamente;
3. É possível otimizar mais de uma resposta ao mesmo tempo;
4. Permite calcular e avaliar o erro experimental. Isso é fundamental para que se possa especificar o nível de confiança estatística com o qual será possível estimar a reprodutibilidade do resultado desejado, ou seja, não é prudente confiar num resultado isolado.

No final de 1970 teve início o crescente interesse da indústria ocidental na melhoria da qualidade com o uso de planejamento de experimentos. Este fato deve-se ao trabalho de Genichi Taguchi, que defendeu o uso de experimentos projetados, que o mesmo chamou de projeto robusto. Com isso, os processos se tornam insensíveis a fatores ambientais ou outros

fatores que são difíceis de controlar, encontrando os níveis das variáveis do processo que proporcionam uma variável resposta em torno do valor desejado, ao mesmo tempo reduzindo a variabilidade em torno deste valor. Taguchi sugeriu os experimentos fatoriais fracionários e matrizes ortogonais, juntamente com alguns métodos estatísticos para resolver estes problemas (MONTGOMERY, 2001).

2.7 MÉTODO DE TAGUCHI

Logo após a Segunda Guerra Mundial, Genichi Taguchi, cientista japonês, envolveu-se com o desenvolvimento de um método de melhoria de qualidade, que mais tarde seria adotado por muitas empresas como Toyota, Fuji Film, entre outras, método este reconhecido mundialmente como o método de Taguchi, que fez as técnicas de planejamento de experimentos mais aplicáveis (ROY, 2001).

Taguchi dividiu as estratégias da engenharia de qualidade em três fases: projeto do sistema, projeto dos parâmetros e projeto da tolerância. Para o projeto do sistema, deve-se determinar as configurações do produto ou processo para garantir um bom resultado. Para a fase de projetos dos parâmetros, aplica-se o que se tem por conhecimento como método de Taguchi, usado para melhorar o desenvolvimento do processo por meio do ajuste dos níveis dos fatores, controlando-se os ruídos para obter um produto final de maior qualidade ou diminuir os custos de produção e, por último, para o projeto da tolerância, o objetivo é determinar um limite para o qual as características dos níveis dos fatores mantêm a variabilidade do processo aceitável, ou seja, dentro do esperado pelos clientes e para as empresas em termos de custo (ROY, 2001; WERKEMA e AGUIAR, 1996).

Ressalta-se que, a segunda fase citada anteriormente, de projeto dos parâmetros, pode ser considerada a fase mais importante, visto que as características da qualidade do produto ou processo otimizado, a resposta considerada para o propósito do experimento em questão, é encontrada nesta fase, sendo ainda determinado nesta mesma fase, os parâmetros que podem influenciar nessas características de qualidade, os quais são classificados como fatores de sinal (valores pretendidos para a resposta a ser otimizada), ruído (parâmetros que não podem ser controlados no processo, que causam desvio da resposta da meta especificada, levando a perda de qualidade) e controle (fatores especificados pela equipe que faz os experimentos e seus respectivos níveis), como já indicado anteriormente na Figura 2.8. O modelo proposto por Taguchi, inserido dentro das técnicas de planejamento de experimentos, é útil na redução

do número de experimentos. Para isso, matrizes ortogonais, das quais se extrai o máximo de informações possíveis através de um número mínimo de experimentos realizados, são escolhidas, proporcionando um modelo que irá gerar informações suficientes para a otimização de um problema (ASILTURK e AKKUS, 2011).

Um arranjo ou matriz ortogonal é uma matriz bidimensional construída com propriedades matemáticas especiais, de tal maneira que, a escolha de um par qualquer de colunas no arranjo fornece todos os pares de combinação de cada número do arranjo. O registro mais antigo da matemática dos arranjos ortogonais data de 1897, por Jacques Hadamard, matemático francês. De fato, a exploração desse artifício matemático, deu-se apenas a partir da Segunda Guerra Mundial, com o emprego do conceito de projeto saturado pelos estatísticos ingleses Plackett e Burman (ROSS, 1991).

Basicamente, a partir do problema em estudo, uma vez identificado o número de fatores que se deseja investigar, os respectivos níveis e a quantidade de experimentos que se pretende realizar, levando em consideração tempo e custo, escolhe-se o arranjo ortogonal de Taguchi que melhor se ajusta as características de tal problema (SENTHILKUMAR *et. al.*, 2010).

Segundo Chiang e Hsieh (2009), o método de Taguchi é uma ferramenta de cálculo poderosa, capaz de encontrar os parâmetros significativos de um processo ideal através de múltiplos aspectos qualitativos. A aplicação do método de Taguchi compreende as seguintes etapas (FREITAS *et. al.*, 2013):

- ✓ Selecionar a variável resposta a ser otimizada;
- ✓ Identificar os fatores (variáveis de entrada) e escolher os seus respectivos níveis;
- ✓ Selecionar a matriz ortogonal apropriada ao estudo em questão;
- ✓ Realizar os experimentos de forma aleatória, evitando possíveis erros sistemáticos;
- ✓ Analisar os resultados encontrados através da relação sinal-ruído (S/R) e por meio de análise de variância (ANOVA);
- ✓ Identificar parâmetros significativos que controlam o processo.

A etapa de escolha da matriz ortogonal apropriada pode ser realizada consultando-se a literatura de TAGUCHI e KONISHI, (1987).

Podem existir variáveis independentes (ou entradas) na relação sinal-ruído que podem comprometer o desempenho de um processo. Por esta razão, são definidas duas categorias: fatores controláveis e fatores não-controláveis (FREITAS *et al.*, 2013). O método de Taguchi utiliza matrizes ortogonais para estudar diversos fatores com um número reduzido de

experimentos (FREITAS et al., 2013; SHARMA et al., 2005). Além disso, o método pode oferecer outras vantagens como: a redução da variabilidade do processo, a conformidade do resultado esperado e, conseqüentemente, a redução de custos operacionais (BARROS, BRUNS e SCARMINIO, 1995). A análise de variância (ANOVA) é aplicada no método estatístico de Taguchi para avaliar a significância dos parâmetros utilizados no processo (ROSA et al., 2009).

2.7.1 Arranjo ortogonal

Genichi Taguchi teve como meta de seu trabalho o projeto de parâmetros, que utiliza experimentos estatisticamente planejados, propondo uma estratégia para realização de experimentos, a qual foi baseada em experimentos fatoriais fracionários (MATTOS, 2004).

Taguchi desenvolveu um tipo de matriz especial que pode ser utilizado em várias situações. Essas matrizes são denominadas arranjos ortogonais. A importância da utilização do arranjo ortogonal consiste na habilidade de avaliar vários fatores com um número mínimo de testes (LOPES, 2008; ROSS, 1991).

A escolha da matriz ortogonal de Taguchi que melhor se ajusta ao problema depende do número de fatores que se deseja investigar, dos níveis dos fatores e da quantidade de experimentos que se pretende realizar, conforme a disponibilidade de tempo e custo. Os arranjos ortogonais com dois níveis são denominados L_4 , L_8 , L_{12} , L_{16} e L_{32} , com três níveis podem ser L_9 , L_{18} e L_{27} . O número na designação do arranjo indica quantos ensaios serão necessários, por exemplo, L_{16} possui 16 ensaios (ROSS, 1991).

Com o arranjo ortogonal selecionado, os fatores e as interações que se deseja analisar poderão ser atribuídos às diversas colunas. Cada fator deve ser colocado em uma coluna e às colunas restantes, as interações que se pretendem analisar seus efeitos. Para a realização da distribuição das colunas de interação, deve-se utilizar uma das ferramentas propostas por Taguchi (ROSS, 1991).

2.7.2 Razão sinal/ruído (S/R)

Para o aperfeiçoamento do processo e, conseqüentemente, melhorar a qualidade dos produtos produzidos, é preciso reduzir a variação existente. Essa variação pode ser identificada observando a resposta do experimento. Taguchi idealizou uma transformação dos

dados em outro valor, que representa a relação Sinal-Ruído (S/R). Essa relação é determinada pela medição da variação. A relação S/R exige no mínimo dois valores observados de cada configuração do experimento, combinando várias repetições em um valor que reflete o quanto de variação está presente (ROSS, 1991).

A relação S/R não leva em consideração o tipo de resposta analisada. Ela representa uma diminuição da variabilidade do processo em relação à média, melhorando a qualidade do processo (PAIVA, 2004). Segundo Ozbay et al. (2009), a metodologia de Taguchi refere-se a fatores de ruído como as causas de variabilidade no desempenho, inclusive porque os produtos podem falhar. Um fator de ruído é algo que faz com que o produto ou processo com características mensuráveis, sofra um desvio no seu valor alvo.

Foram desenvolvidas por Taguchi mais de setenta relações sinal/ruído, porém três destas podem ser utilizadas para um grande número de características relacionadas ao processo estudado. As três relações sinal-ruído mais utilizadas são:

Menor é melhor:

$$S / R = -10 \log \frac{\sum_{i=1}^n y_i^2}{n} \quad (14)$$

Nominal é melhor:

$$S / R = 10 \log \frac{\bar{y}^2}{s^2} \quad (15)$$

Maior é melhor:

$$S / R = -10 \log \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2}}{n} \quad (16)$$

onde:

n = número de repetições no ensaio;

$\bar{y}$ = média das observações;

s^2 = variância das observações.

O objetivo da relação sinal/ruído é identificar os valores que minimizam a perda esperada, o que implica na sua maximização, ou seja, quanto maior a relação S/R, melhores

são os níveis de controle ou parâmetros do processo, resultando na minimização da variabilidade do processo (ANTONY et al., 2006; WERKEMA e AGUIAR, 1996).

Para acrescentar o resultado dos efeitos encontrados com a relação S/R, pode-se aplicar a análise estatística ANOVA padrão em relação ao S/N para identificar os fatores significantes para o aumento do valor médio da relação S/R, proporcionando assim a redução da variação do produto ou do processo (ROSS, 1991).

2.7.3 Análise de variância (ANOVA)

Com o objetivo de complementar a resposta do estudo, obtendo-se a melhor combinação dos parâmetros, toda a análise de efeito dos fatores é realizada através da análise de variância (ANOVA), que verifica se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente, identificando quais fatores são os principais responsáveis pela variação da relação sinal/ruído. A ANOVA é uma ferramenta estatística que auxilia na tomada de decisão, verificando a significância das variáveis experimentadas. Basicamente, aplica-se o teste da distribuição “F” de Snedecor-Fisher para analisar cada fator. A distribuição “F” de Snedecor é uma ferramenta estatística que auxilia na determinação dos fatores que são significantes no processo, através da comparação da variância “dentro” dos tratamentos com a variância obtida “entre” estes. Se a razão do fator do experimento é muito maior que o valor padrão do “F” de Snedecor, logo o fator correspondente exerce efeito significativo no processo (ROSS, 1991).

A Tabela 2.2 ilustra todos os dados necessários para a determinação do valor final de “F” de Snedecor utilizado para comparação e posterior análise do processo.

Tabela 2.2 – Exemplo de estrutura de tabela ANOVA

Fontes de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (gl)	Quadrado Médio (QM)	F
Fator A	SQ_A	$a - 1$	SQ_A / gl_A	QM_A / QM_{ERRO}
Fator B	SQ_B	$b - 1$	SQ_B / gl_B	QM_B / QM_{ERRO}
Interação AB	SQ_{AB}	$(a - 1)(b - 1)$	SQ_{AB} / gl_{AB}	QM_{AB} / QM_{ERRO}
Erro	SQ_{ERRO}	$ab(n - 1)$	SQ_{ERRO} / gl_{ERRO}	
Total	SQ_{TOTAL}	$abn - 1$		

Fonte: (Adaptada de MATTOS, 2004)

Desta forma, pode-se generalizar SQA, SQB e SQAB pela Equação 17 (ZHOU et al.,2010):

$$SQ_p = t \cdot \sum_{i=1}^q (E_{p,i} - \bar{Y})^2 \quad (17)$$

Na qual:

p = fatores / interações;

t = número de repetições da variável resposta para cada nível dos fatores do arranjo ortogonal;

q = número de níveis de cada fator;

$E_{p,i}$ = efeito dos fatores para cada nível i a ser estudado;

$\bar{Y}$ = média global.

Para o SQ_{ERRO} , a Equação 18 abaixo mostra que este é representado pela soma dos quadrados devido ao erro que provém do experimento:

$$SQ_{ERRO} = \sum_{i=1}^q (\bar{y}_i - \bar{Y})^2 - \sum_{j=1}^k SQ_p \quad (18)$$

Onde:

$\bar{y}_i$ = média das respostas para cada condição experimental;

j = número mínimo de fatores a serem analisados;

k = número máximo de fatores e interações a serem analisados;

$\bar{Y}$ = média global.

Já o SQ_{TOTAL} é representado pela soma dos Quadrados Total de cada fator do experimento e interações entre os fatores, segundo a Equação 19 abaixo:

$$SQ_{TOTAL} = \sum_{j=1}^k SQ_p + SQ_{ERRO} \quad (19)$$

O valor padrão de F de Snedecor ou $F_{\text{crítico}}$, comparado com o valor encontrado pela ANOVA leva em consideração o nível de confiança, o grau de liberdade associado a fonte de variação e o grau de liberdade associado ao erro. Por meio destes três aspectos, determina-se o valor de $F_{\text{crítico}}$ na tabela de Snedecor-Fisher. Vale ressaltar que se o valor de F encontrado pela ANOVA for maior que o $F_{\text{crítico}}$, o fator ou interação de fatores correspondentes exerce influência na variável resposta, do contrário, o fator ou interação de fatores correspondente ao F obtido pela ANOVA que é menor que o $F_{\text{crítico}}$ não tem significância no processo, não exercendo influência alguma sobre o mesmo do ponto de vista da otimização deste (ROSS,1991). A partir desta definição, define-se o valor-p, estatística utilizada para sintetizar o resultado de um teste de hipóteses, cujos fatores/interações com valor-p menor que 0,05 causam efeitos significativos na variável resposta (MATTOS, 2004).

O p-valor determina a adequação de rejeitar a hipótese nula em um teste de hipótese. Os valores de p varia de 0 a 1. O valor de p é a probabilidade de se obter um teste estatístico que é pelo menos tão extremo quanto o valor calculado, se a hipótese nula é verdadeira. Antes de realizar quaisquer análises, determina-se o seu nível alfa (α). Um valor de nível utilizado é de 0,05. Se o p-valor de um teste estatístico é menor do que o seu nível, pode-se rejeitar a hipótese nula (MINITAB®16). Em outras palavras, o p-valor está associado à um cálculo matemático que avalia a probabilidade estatística dos valores estarem dentro ou fora do intervalo de confiança adotado, que normalmente é de 95%. O valor do F avalia a relação entre as variâncias da resposta em relação ao fator de estudo. Trata-se de um cálculo estatístico que, por sua vez, está relacionado ao intervalo de confiança. Na ANOVA, os fatores p-valor e F precisam convergir da seguinte forma: p-valor “baixo” e F “alto”.

Portanto, o método proposto por Genichi Taguchi é baseado na análise da variância (ANOVA), envolvendo o conceito de Sinal/Ruído e escolha do arranjo ortogonal adequado para delineamento do experimento. Trata-se do modelo robusto de Taguchi, que faz com que as empresas aumentem a qualidade de seus produtos e processos, tornando-se competitivas no mercado.

Em suma, determinar os parâmetros de projeto necessários para o produto ou processo e seus respectivos níveis, realizar as experiências, analisar os resultados por meio da razão sinal-ruído e análise de variância para determinar as condições de melhor ajuste e, por fim, a realização de um teste de confirmação com as melhores condições depois de ajustados os níveis, são as principais etapas do método de Taguchi (SENTHILKUMAR et al, 2010).

Para obter informações detalhadas, muitos textos introdutórios sobre a teoria estatística elementar estão disponíveis na literatura e também podem ser encontrados na maioria dos

pacotes de programas de estatística para microcomputadores (MINITAB®, STATISTICA®, SPSS e outros) (ROSA et al., 2009).

Palardy et al. (2008) usaram o método de Taguchi para investigar o efeito de algumas variáveis deste processo no acabamento da superfície de painéis compostos de resina poliéster e fibra de vidro.

Karbhari et al. (1992) estudaram o efeito do material e das variáveis de processo no desempenho mecânico de peças moldadas por RTM, utilizando o planejamento experimental baseado no método de Taguchi. Este método foi escolhido por se tratar de uma ferramenta eficiente e econômica, que por sua vez foi capaz de avaliar a importância relativa e a interação de ambos os processos e parâmetros no desempenho desejado.

2.8 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OU DE CONTORNO

A metodologia de superfície de resposta ou MSR, também chamada de superfície de contorno é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas que são úteis para modelagem e análise nas aplicações em que a resposta de interesse seja influenciada por muitas variáveis e o objetivo seja otimizar essa resposta. Por exemplo, suponha que um engenheiro químico deseja encontrar os níveis de temperatura (x_1) e concentração da alimentação (x_2) que maximizem o rendimento (y) de um processo. O rendimento de um processo é uma função dos níveis de temperatura e de concentração de alimentação, como demonstra a Equação 20:

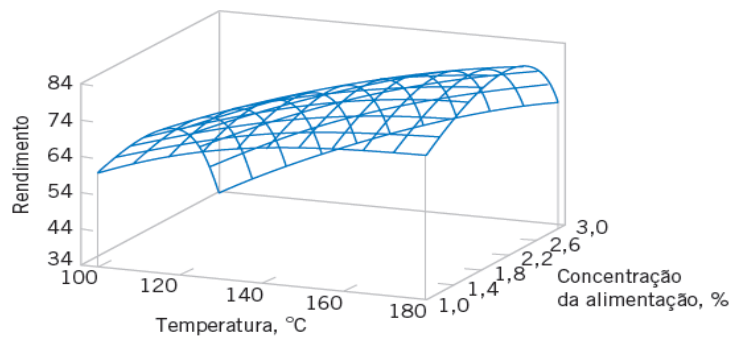
$$Y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (20)$$

em que ε representa o ruído ou erro observado na resposta Y . Se denotarmos a resposta esperada por $E(Y) = f(x_1, x_2) = \eta$, então a superfície representada por $\eta = f(x_1, x_2)$ é chamada de uma superfície de resposta. (MONTORO et al., 2013; MONTGOMERY e RUNGER, 2012). É possível representar graficamente a superfície de resposta conforme mostrado na Figura 2.9, sendo η plotado contra os níveis de x_1 e x_2 . Note que a resposta foi representada como um gráfico de superfície em um espaço tridimensional.

Com o objetivo de visualizar a forma de uma superfície de resposta, frequentemente são plotados os contornos da superfície de resposta, como mostrado na Figura 2.10. No gráfico

dos contornos, conhecido como gráfico das curvas de nível, linhas de resposta constante são desenhadas no plano x_1, x_2 .

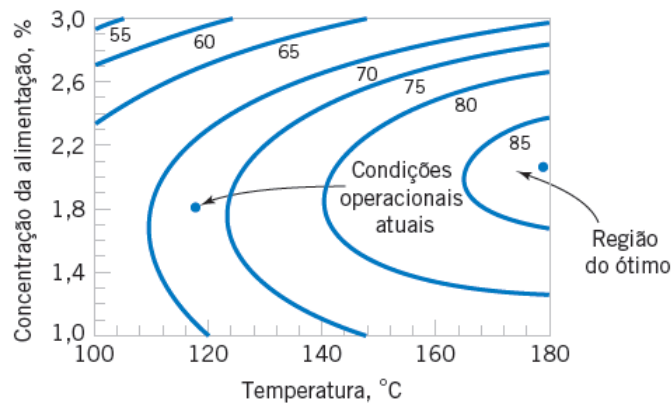
Figura 2.9 - Uma superfície tridimensional de resposta, mostrando o rendimento esperado, como uma função da temperatura e da concentração de alimentação



Fonte: (MONTGOMERY e RUNGER, 2012)

Cada contorno corresponde a uma altura particular da superfície de resposta. O gráfico das curvas de nível é útil no estudo dos níveis de x_1 e x_2 que resultam em mudanças na forma ou na altura da superfície de resposta.

Figura 2.10 - Curvas de nível da superfície de resposta da Figura 2.9



Fonte: (MONTGOMERY e RUNGER, 2012)

Na maioria dos problemas de MSR, a forma da relação entre a resposta e as variáveis independentes é desconhecida. Assim, a primeira etapa na MSR é encontrar uma aproximação adequada para a relação verdadeira entre Y e as variáveis independentes. Geralmente, emprega-se um polinômio de baixo grau em alguma região das variáveis independentes. Se a resposta for bem modelada por uma função linear das variáveis independentes, então, a

função de aproximação será o modelo de primeira ordem (MONTGOMERY e RUNGER, 2012):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (21)$$

Se houver curvatura no sistema, então, um polinomial de maior grau terá que ser usado, tal como o modelo de segunda ordem (MONTGOMERY e RUNGER, 2012):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (22)$$

Muitos problemas de MSR utilizam uma ou ambas dessas aproximações polinomiais. Naturalmente, é impossível que um modelo polinomial seja uma aproximação razoável da relação funcional verdadeira sobre o espaço inteiro das variáveis independentes. Porém, para uma região relativamente pequena, elas geralmente funcionam muito bem. O método dos mínimos quadrados é usado para estimar os parâmetros nas aproximações polinomiais. A análise de superfície de resposta é, então, feita em termos da superfície ajustada. Se a superfície ajustada for uma aproximação adequada da função verdadeira de resposta, a análise da superfície ajustada será aproximadamente equivalente à análise do sistema real. MSR é um procedimento sequencial.

Frequentemente, quando ocorrer em um ponto na superfície de resposta longe do ótimo, como as condições operacionais atuais da Figura 2.10, haverá pouca curvatura no sistema, e o modelo de primeira ordem será apropriado. O objetivo é conduzir o experimento a uma região mais próxima a região do ótimo. Uma vez que esta região tenha sido encontrada, um modelo mais elaborado, tal como o modelo de segunda ordem, pode ser empregado, e uma análise pode ser feita para, então, localizar o ótimo. A partir da Figura 2.10 pode-se observar que a análise de uma superfície de resposta pode ser pensada como "subindo o morro", onde o topo do morro representa o ponto de resposta máxima. Se o ótimo verdadeiro for um ponto de resposta mínima, então, pode-se pensar como "descendo para um vale".

O objetivo futuro da MSR é determinar as condições operacionais ótimas para o sistema ou determinar uma região do espaço fatorial, em que as especificações operacionais sejam satisfeitas. Vale ressaltar que a palavra "ótimo" na MSR é usada em um sentido especial. Os procedimentos da MSR de "subir o morro" garantem convergência para somente um ótimo local (MONTGOMERY e RUNGER, 2012).

3 MATERIAIS

Para os compósitos estudados neste trabalho foi utilizado como reforço um tecido de carbono e como matriz uma resina epóxi. As propriedades, a preparação dos materiais utilizados, assim como, os métodos de ensaios utilizados na avaliação dos materiais e dos compósitos são descritos neste capítulo.

3.1 SISTEMA EPÓXI MONOCOMPONENTE

A resina epóxi utilizada foi a PRISMTM EP2400 fabricada pela *Cytec Engineered Materials*. Trata-se de uma resina líquida tenacificada que permite um processamento simples e flexível e que confere ao componente final maior tolerância ao dano, requisito exigido para compósitos aplicados em estruturas primárias. Esse sistema apresenta uma relação de temperatura/viscosidade ótima permitindo injeções a partir de 70°C, sem a necessidade de aquecimento excessivo ou altas pressões. Ainda, segundo o fabricante, observa-se uma temperatura de transição vítrea (T_g), a partir do módulo de armazenamento, de 179°C livre de umidade e de 163°C em presença de umidade. A cura recomendada ocorre a 180°C por 2 h.

Como consta em seu boletim técnico, esta resina possui as características apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1– Características da resina PRISMTM EP2400

Propriedades físico-químicas	Valores
Massa específica da resina curada	1,24 g/cm ³
Tempo de prateleira (-18°C)	1 ano
Resistência à Tração	95 MPa
Módulo de Young	3,4 GPa
Resistência à Flexão	164 MPa
Módulo de Flexão	3,6 GPa

Fonte: Datasheet Cytec (2010)

3.2 PREPARO DO SISTEMA EPÓXI

A resina epóxi foi mantida em freezer a -18°C . Para promover a retirada das quantidades de resina necessárias para o processamento de cada laminado, o recipiente contendo a resina foi retirado do acondicionamento e mantido em temperatura ambiente até que a resina descongelasse. Após esse procedimento, as quantidades de resina para cada laminado foram separadas em béqueres e os mesmos foram novamente congelados até o momento da sua utilização.

3.3 FIBRA DE CARBONO

Como reforço foi utilizado o tecido de fibra de carbono NCF (*carbon non crimp fabric*) biaxial $[-45/+45]$ da empresa *SAERTEX*. Esse tecido, por sua vez, é constituído de fibra de carbono Hexcel IM7 GP. Este reforço apresenta uma arquitetura quadriaxial de $[0/90/+45/-45/-45/+45/90/0/0/90/+45/-45/-45/+45/90/0]$, disposto em 8 camadas, de forma a garantir um volume de fibras superior a 50%. Considerando a gramatura do tecido igual a 410 g/m^2 e sendo a massa específica da fibra igual $1,78 \text{ g/cm}^3$. O volume de fibra foi calculado a partir da Equação 23 (LEVY e PARDINI, 2006).

$$V_F = \frac{m_F}{\rho_F} \quad (23)$$

Sendo:

V_F = volume de fibras (%),

m_F = massa de fibras (g),

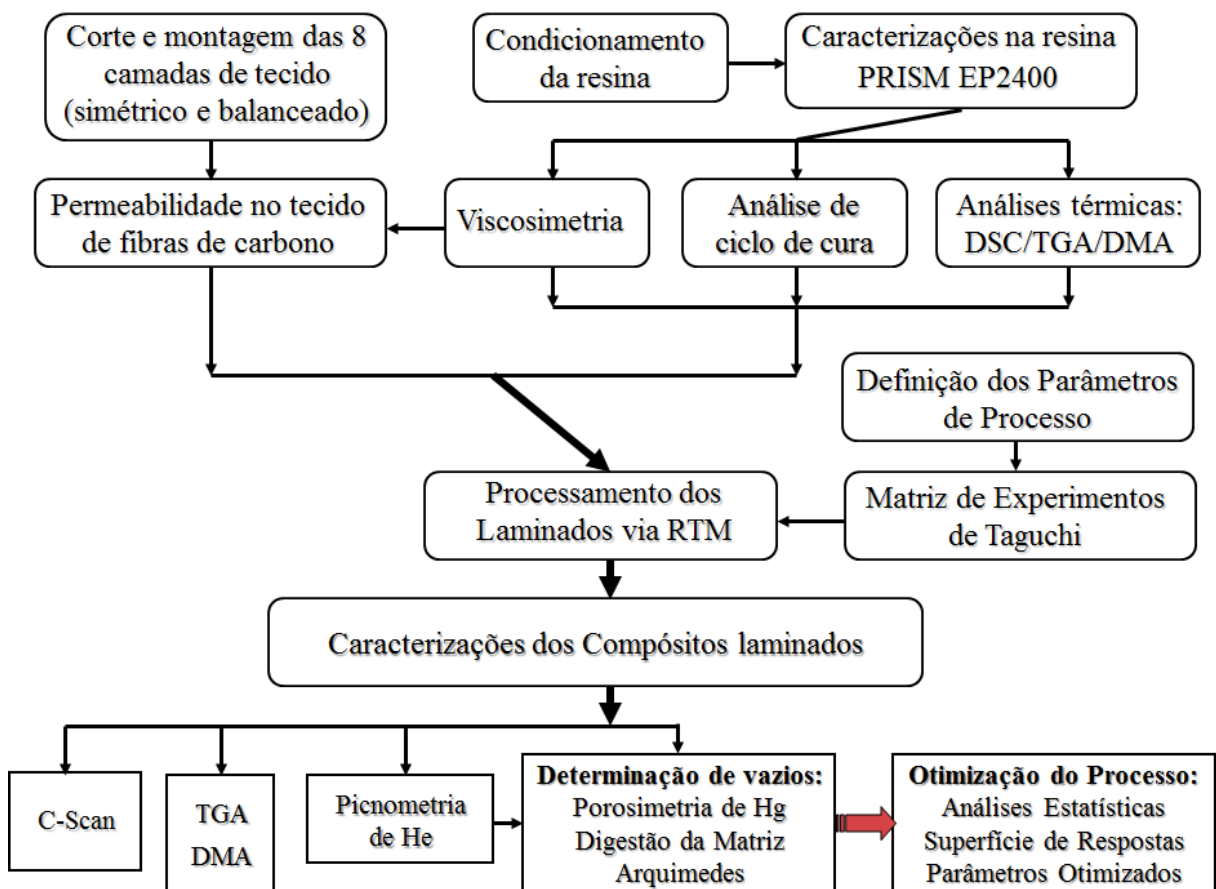
ρ_F = massa específica da fibra (g/cm^3).

4 MÉTODOS

Este capítulo apresenta os estudos e ensaios que foram feitos nas matérias-primas empregadas no processamento do compósito, o planejamento experimental e as caracterizações realizadas nos compósitos processados via RTM.

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma de todas as etapas envolvidas nas caracterizações realizadas nos matérias-primas e nos laminados compósitos processados.

Figura 4.1 - Fluxograma de todas as etapas envolvidas nas caracterizações realizadas nos matérias-primas e nos laminados compósitos processados



Fonte: (do autor)

4.1 CARACTERIZAÇÕES DA RESINA EPÓXI PRISM™EP2400

A fim de comprovar os dados fornecidos pelo fabricante e levantar dados para a determinação dos parâmetros de processamento, foram realizados ensaios de viscosimetria Brookfield, termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA), descritos a seguir.

4.1.1 Viscosimetria Brookfield

Um dos parâmetros ajustados para promover a preparação dos laminados foi a viscosidade, em que o método escolhido foi utilizado para medir sistemas dependentes da temperatura sob cisalhamento constante. O equipamento utilizado para esta medida foi um viscosímetro Brookfield modelo DV-II + PRO – RV, com *spindle* tipo SC4-27 alocado no DMT-FEG-UNESP. O volume de amostragem foi de 10 mL.

4.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

4.1.2.1 Parâmetros de cura da resina PRISM™ EP2400

Para a determinação das temperaturas inicial e final de cura, a resina PRISM™ EP2400 foi analisada no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP), utilizando-se um equipamento DSC TA *Instruments* Q1000 de fluxo de calor, em uma célula de alumínio hermeticamente fechada em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de gás de 50 mL/min e razão de aquecimento de 2°C/min. O aquecimento da resina ocorreu entre as faixas de temperatura de 40°C a 300°C.

4.1.2.2 Análise do ciclo de cura da resina PRISM™ EP2400

Para a determinação do ciclo de cura da resina epóxi foram levantadas três isotermas. As temperaturas de 150°C, 180°C e 210°C foram escolhidas com base na curva gerada pela cura da resina. Foi usado o equipamento da marca *SII Nano Technology INC*, série EXSTAR 6000, modelo DSC 6220, do DMT/FEG/UNESP. Utilizou-se uma célula de alumínio em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de gás de 20 mL/min e razão de aquecimento de 10°C/min.

4.1.3 Termogravimetria

Após a cura da resina epóxi PRISM™ EP2400, submeteu-se uma amostra à análise termogravimétrica, de modo a conhecer a temperatura de degradação térmica e seus estágios de degradação. Assim, a amostra com aproximadamente 10 mg foi analisada no equipamento *SII Nano Technology INC*, modelo TG/DTA 6200, disponível no DMT/FEG/UNESP,

operando sob fluxo de nitrogênio, em uma faixa de temperaturas de 24°C a 900°C, a taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.1.4 Análise Dinâmico-Mecânica

Por meio de um sistema com controle de temperatura e frequência, o material foi caracterizado quanto às propriedades de rigidez e dissipação de energia. A análise foi realizada com o equipamento *SII Nanotechnology INC* modelo DMA 6100, em uma amostra de dimensões 50 x 10 x 3 mm, em uma faixa de temperatura entre 25 a 250°C, com fluxo de calor de 1,5°C/min e frequência de 1 Hz em atmosfera de nitrogênio. A análise foi realizada em 5 diferentes frequências: 0,5, 1, 2, 5 e 10 Hz.

4.1.5 Picnometria de Hélio

Foram realizadas análises de picnometria de hélio para a determinação da densidade real da resina curada. Utilizou-se um Analisador de Densidade Real, marca *Quantachrome Instruments*, modelo *UltraFoam 1200e*, locado no Laboratório de Caracterização de Compósitos do DMT/FEG/UNESP. Foi analisada uma amostra com dimensões de 23 mm x 5 mm x 3 mm da resina curada. A temperatura do ensaio foi de 20°C e o resultado da análise foi obtido a partir da média de cinco leituras realizadas pelo equipamento na mesma amostra.

4.2 CARACTERIZAÇÕES DO TECIDO DE CARBONO

4.2.1 Permeabilidade do reforço quadriaxial

Para o ensaio de permeabilidade foi utilizado o tecido biaxial [-45+45] da *SAERTEX* de fibra de carbono Hexcel IM7 GP, contudo montado em uma arquitetura quadriaxial de [0/90/+45/-45/-45/+45/90/0/0/90/+45/-45/-45/+45/90/0] em 8 camadas, com fração volumétrica de fibras igual a 61,4%. O objetivo desse ensaio foi verificar se a arquitetura quadriaxial montada a partir de um tecido biaxial causaria alguma interferência na permeabilidade do tecido. Para a realização do ensaio de permeabilidade foi usado o mesmo ferramental utilizado no processamento dos compósitos laminados, conforme mostrado nas

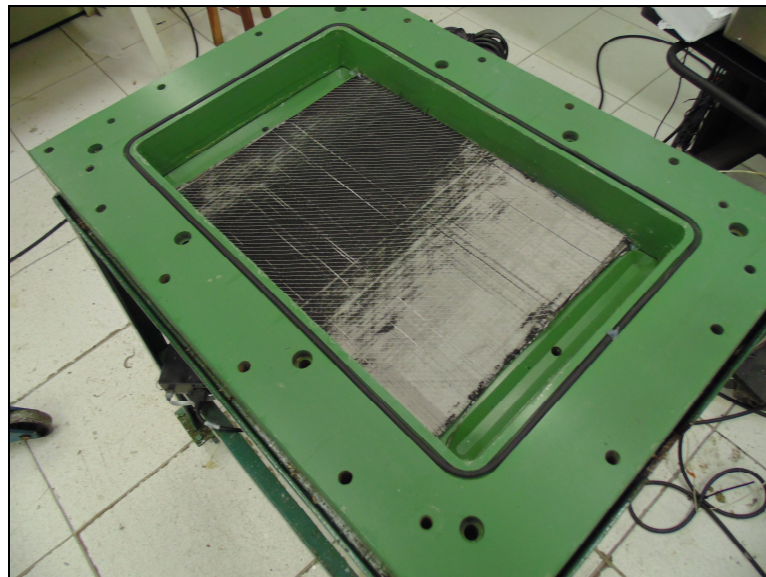
Figuras 4.2 e 4.3. Porém, a parte superior em metal foi substituída por um molde em acrílico, que permitiu a captação de dados do avanço do fluxo por meio de uma filmadora.

Figura 4.2 – Representação do sistema RTM e acessórios: A) injetora e B) molde



Fonte: (do autor)

Figura 4.3 – Detalhe do molde de RTM: cavidade interna contendo as oito camadas de tecido de fibras de carbono



Fonte: (do autor)

A fração volumétrica do tecido (vf), em porcentagem, considerada neste estudo de permeabilidade foi a mesma dos laminados de compósitos processados por RTM.

Como o valor da permeabilidade varia conforme o volume de fibras (LUO et al., 2001; CHEN et al., 2010), diminuindo normalmente com o aumento do volume dessas, a permeabilidade foi calculada para o tecido de carbono, com uma fração volumétrica de 61,4% e porosidade de 38,5%. O fluido utilizado neste estudo foi uma solução de glicerina, cuja

viscosidade foi determinada por análise no viscosímetro Brookfield, ou seja, $123,19 \pm 0,24$ mPa.s a 25°C, valor equivalente ao da resina PRISMTM EP2400 a 100°C.

A solução de glicerina foi injetada a 25°C com pressão constante, sem vácuo, por uma extremidade do molde até sair pela outra, percorrendo todo o comprimento do tecido seco de carbono. Durante o ensaio, uma câmera realizou a gravação da linha de fluxo e os dados foram extraídos por meio dos programas *Windows Movie Maker* e *Image J*.

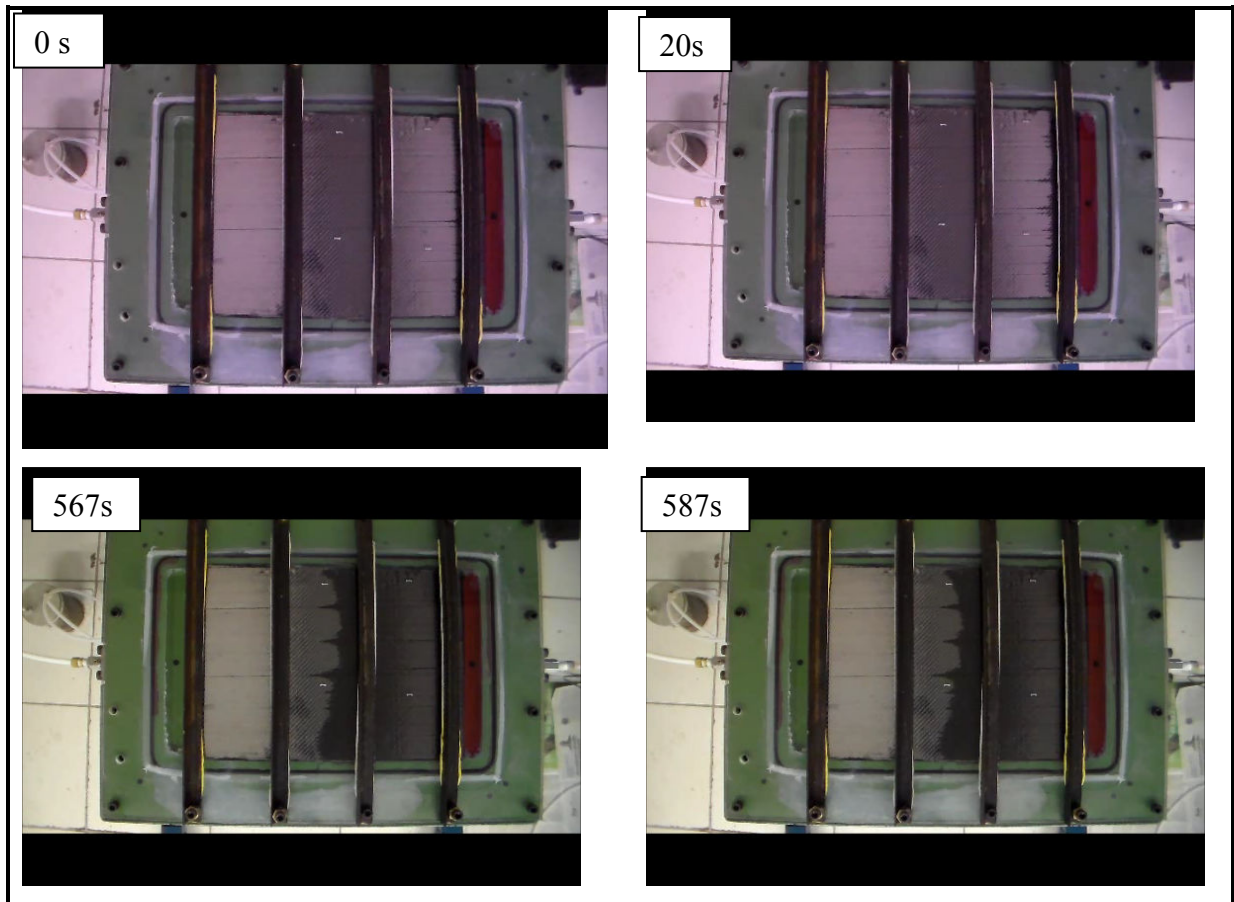
O tempo total de filmagem foi de 2359 s e as imagens foram adquiridas em intervalos de tempo de 20 s. O valor inicial considerado foi adquirido 65 s após o início da injeção, quando a pressão de injeção passou a ser constante dentro do molde e igual a 37 psi (255 kPa). Em seguida, a gravação em vídeo foi analisada por 2294 s, utilizando-se o total de 99 imagens. Na Figura 4.4 são apresentadas quatro imagens, que mostram a progressão da frente do fluxo de glicerina.

Neste trabalho, considerando a fina espessura do laminado de compósito plano, foi realizado o estudo de permeabilidade em um tecido de fibra de carbono não dobrável (*carbon non crimp fabric – NCF*), considerando-se fluxo unidirecional e pressão de injeção constante.

O objetivo foi determinar a permeabilidade do meio insaturado partindo das Equações 3 e 4 que foram apresentadas anteriormente.

Assim, com base na lei de Darcy foi determinada a permeabilidade de um tecido de fibra de carbono não dobrável (*carbon non crimp fabric – NCF*). Mais precisamente, a relação entre a posição da frente de fluxo e o tempo de injeção foram obtidas por meio da análise da aquisição em vídeo do processo de impregnação. O quadrado da distância da posição de frente de fluxo foi representada graficamente em função do tempo. Essa curva será apresentada na discussão dos resultados. O declive desta curva foi usado para resolver a Lei de Darcy, como explicado posteriormente.

Figura 4.4 – Imagens extraídas do ensaio de permeabilidade com solução de glicerina à temperatura de 25°C nos tempos de 0,0 s, 20 s, 567 s e 587 s



Fonte: (do autor)

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Como mencionado anteriormente, neste trabalho foi utilizada uma matriz otimizada de experimentos obtida por meio da aplicação da metodologia de Taguchi, objetivando a minimização de vazios. A definição dos parâmetros é a primeira parte da experimentação, ou seja, a escolha dos fatores, assim como seus respectivos níveis e variáveis respostas do processamento. Em seguida, foi preciso definir o arranjo ortogonal mais adequado para as condições já estabelecidas, e com isso, promover a realização da confecção dos compósitos laminados.

4.3.1 Definição dos parâmetros

A definição dos parâmetros para a realização dos ensaios foi estabelecida, principalmente, em relação às informações contidas nas fichas técnicas dos materiais,

baseando-se nos conceitos sobre o processo RTM, à formação de vazios e aos estudos já realizados pela comunidade científica, por meio da consulta de periódicos. Também foi levada em conta a experiência do Grupo de Fadiga e Materiais Aeronáuticos da UNESP/FEG, através dos vários trabalhos desenvolvidos no processamento de materiais compósitos via RTM (BROCKS, CIOFFI, VOORWALD, 2013; BROCKS et al., 2013; MONTORO et al., 2013; MILANESE, 2012; BROOKS, 2011; MONTORO et al., 2011; SHIINO, 2011).

Após o estudo realizado, foram selecionados três fatores: tempo de degasagem da resina, temperatura de injeção e temperatura de cura da resina epóxi. A variável resposta definida foi a quantidade de vazios, que por sua vez foi medida em termos da quantidade de poros contidos nos compósitos laminados, que foram processados via RTM, sendo que quanto menor melhor. A Tabela 4.1 apresenta os fatores de entrada do processo e seus respectivos níveis.

Tabela 4.1 - Fatores de entrada e seus respectivos níveis

Fatores	Baixo (nível 1)	Médio (nível 1,5)	Alto (nível 2)
A: Tempo de degasagem da resina (min)	30	45	60
B: Temperatura de injeção (°C)	100	110	120
C: Temperatura de cura (°C)	150	180	210

Fonte: (o autor)

4.3.2 Arranjo ortogonal

Com os parâmetros definidos, foi consultada a Tabela 4.2, para a escolha do melhor arranjo de Taguchi, considerando a quantidade de fatores e de seus níveis, com a intenção de analisar possíveis interações. Analisando a Tabela 4.2, foi selecionado o arranjo ortogonal de Taguchi L_4 (destacado em vermelho na Tabela 4.2). Com este arranjo é possível analisar até três fatores com dois níveis (alto e baixo), sendo que esta configuração proporciona um número suficiente de ensaios para analisar a influência dos fatores.

Selecionado o Arranjo Ortogonal de Taguchi, foi possível montar o arranjo experimental L_4 para a realização dos experimentos, mas com a inserção de mais três experimentos no ponto médio dos parâmetros (tréplica no nível médio), totalizando, assim, sete experimentos. A inserção da tréplica é recomendada para a obtenção do erro experimental do planejamento, a partir da determinação da média e desvio-padrão dos pontos centrais.

Tabela 4.2 - Arranjos ortogonais de Taguchi

Arranjo Ortogonal	Número de Experimentos	Número de Fatores	Número máximo de colunas na matriz			
			2 níveis	3 níveis	4 níveis	5 níveis
L₄	4	3	3	-	-	-
L ₈	8	7	7	-	-	-
L ₉	9	4	-	4	-	-
L ₁₂	12	11	11	-	-	-
L ₁₆	16	15	15	-	-	-
L' ₁₆	16	5	-	-	5	-
L ₁₈	18	8	1	7	-	-
L ₂₅	25	6	-	-	-	6
L ₂₇	27	13	-	13	-	-
L ₃₂	32	31	31	-	-	-
L' ₃₂	32	10	1	-	9	-
L ₃₆	36	23	11	12	-	-
L' ₃₆	36	16	3	13	-	-
L ₅₀	50	12	1	-	-	11
L ₅₄	54	26	1	25	-	-
L ₆₄	64	63	63	-	-	-
L' ₆₄	64	21	-	-	21	-
L ₈₁	81	40	-	40	-	-

Fonte: (Adaptado de Santos, 2007)

A Tabela 4.3 apresenta o arranjo ortogonal de Taguchi L₄ com a inserção da réplica no nível médio.

Tabela 4.3 – Arranjo Ortogonal de Taguchi L₄ com a inserção da réplica no nível médio

Experimentos	COLUNAS (FATORES)		
	A	B	C
1	1	1	1
2	1	2	2
3	2	1	2
4	2	2	1
5	1,5	1,5	1,5
6	1,5	1,5	1,5
7	1,5	1,5	1,5

Fonte: (do autor)

A matriz experimental para o planejamento fatorial é mostrada na Tabela 4.4. Cabe ressaltar que, os experimentos foram realizados aleatoriamente, com o objeto de se evitar possíveis erros sistemáticos. E o erro experimental do planejamento foi obtido através da média e desvio padrão dos pontos centrais que foram repetidos (triplicata no nível médio).

Tabela 4.4 – Matriz de experimentos (Taguchi L₄)

Laminados	A: Tempo de Degasagem (min)	B: Temperatura de Injeção (°C)	C: Temperatura de Cura (°C)
1	30	100	150
2	30	120	210
3	60	100	210
4	60	120	150
5	45	110	180
6	45	110	180
7	45	110	180

Fonte: (do autor)

A partir da matriz ortogonal de Taguchi L₄ contendo os três principais fatores e com a réplica no nível médio, foram calculadas as médias, os seus respectivos efeitos e realizada a análise de variância (ANOVA) para testar a significância dos resultados em função da variável resposta. Para tanto foi necessário determinar quais parâmetros realmente apresentaram influência estatística significativa ao nível de significância de 95%.

De posse dos resultados, foi usada a Metodologia de Superfície de Respostas (MSR) para propor um modelo de otimização do processo RTM, visando a minimização dos vazios. Para os cálculos estatísticos foi usado o *software Minitab®16*.

4.4 PARÂMETROS DO PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS LAMINADOS

4.4.1 Degasagem da resina

Antes do processamento do laminado visando a remoção de bolhas, a resina foi submetida ao vácuo (pressão de ≈ 600 mmHg), à temperatura de 90°C em três diferentes tempos: 30, 45 e 60 min. Vale ressaltar que, o fabricante da resina recomenda que a

degasagem da resina seja realizada na temperatura de 90°C no intervalo de 30 a 45 minutos. O objetivo foi avaliar o efeito de um tempo maior de degasagem da resina na geração de vazios nos laminados.

4.4.2 Pressão de injeção

A pressão de injeção variou de 2,5 a 7,5 bar (250 a 750 kPa), devido à elevada fração volumétrica de fibras e da variação da viscosidade com o tempo, como apresentado e discutido mais adiante.

4.4.3 Temperatura de injeção

As três temperaturas de injeção estudadas foram escolhidas em função dos perfis de viscosidade alcançados pela resina com o emprego das temperaturas de 100°C, 110°C e 120°C. Para a escolha dessas três temperaturas de injeção foram considerados os seguintes fatores:

Injeção a 100°C: segundo as informações do fabricante, esta é uma temperatura que fornece tempo suficiente para que a injeção ocorra em um tempo adequado, de forma a evitar um processo precoce de cura.

Injeção a 110°C: trata-se da temperatura média entre os valores máximo (120°C) e mínimo (100°C) adotados.

Injeção a 120°C: ainda segundo informações contidas na ficha técnica da resina, no caso de peças com geometrias complexas, recomenda-se que a injeção seja realizada na temperatura de 120°C, garantindo, assim, um fluxo otimizado de resina. Levando-se em conta que, no caso dos laminados processados, o volume de fibras alcançado com a utilização de oito camadas de tecido foi igual a 61,4%, decidiu-se que seria avaliada a viscosidade a 120°C, sendo considerado o elevado volume de fibras como uma “configuração complexa”.

4.5 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS LAMINADOS

Os compósitos laminados foram processados via moldagem RTM pelo uso do equipamento *Radius 2100cc RTM Injector*, instalado no DMT/FEG/UNESP. O equipamento de RTM (Figura 4.2, detalhe A) possui um sistema de pressão e injeção controladas, sendo

que o cilindro injetor de resina, que contém um pistão, se move por um dispositivo de ativação pneumática. A resina é transferida por meio de uma linha de injeção conectada a uma ferramenta ligada a um sistema de aquisição de dados (RADIUS, 2009).

O molde metálico, revestido com Politetrafluoretileno (PTFE) foi projetado pelo Grupo de Pesquisa de Materiais Aeronáuticos – GFMA da UNESP/FEG. Esse molde tem seu aquecimento realizado por resistência elétrica, sendo fechado por parafusos, como mostra a Figura 4.2-detalhe B. O molde é constituído por três partes: a parte inferior, onde se localiza o ponto de injeção da resina; a parte central, que define a espessura do compósito e a parte superior, responsável pelo fechamento do molde.

Oito camadas do tecido de carbono foram colocadas dentro do molde metálico, conforme foi mostrado na Figura 4.3, que posteriormente foi fechado para injeção da resina. A resina epóxi foi vertida para dentro do cilindro da injetora, que contém um pistão.

Antes da injeção da resina foi aplicado vácuo no molde na ordem de 550 mbar (52 kPa) para a retirada do ar interno e o mesmo foi mantido durante todo o processamento, a fim de minimizar a formação de bolhas na matriz durante a etapa de injeção. Todo o processo de injeção foi realizado usando-se temperaturas de 100°C ou 110°C ou 120°C, no molde e na injetora, respectivamente, seguindo-se a matriz ortogonal de experimentos de Taguchi apresentada na Tabela 4.4 e somente após o término da injeção, o molde foi submetido às temperaturas de 150°C, 180°C e 210°C para a cura, sendo a desmoldagem do compósito realizada após o resfriamento do molde metálico. A espessura dos laminados de compósito foi de aproximadamente 3,0 mm.

4.6 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA E AMOSTRAS

Com o objetivo de se evitar a geração de novos defeitos durante o corte e preparação de todos corpos de prova e amostras, foi usada uma cortadeira metalográfica com avanço automático marca *Allied High Tech Products*, modelo *TechCut-5*, provida de disco de corte diamantado, locada no Laboratório de Caracterização de Compósitos do DMT/FEG/UNESP.

4.7 CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS LAMINADOS PROCESSADOS

Todos os compósitos laminados processados foram caracterizados com o objetivo de verificar algumas das propriedades importantes, como: grau de impregnação da resina no

reforço, temperatura de transição vítrea (T_g) e, principalmente, a quantidade de vazios gerados após o processamento via RTM, pois todos os resultados de frações volumétricas de vazios serão usados para a obtenção de um procedimento otimizado de processamento. Todos os métodos de caracterização aplicados aos compósitos laminados são descritos a seguir:

4.7.1 Ultrassom C-Scan

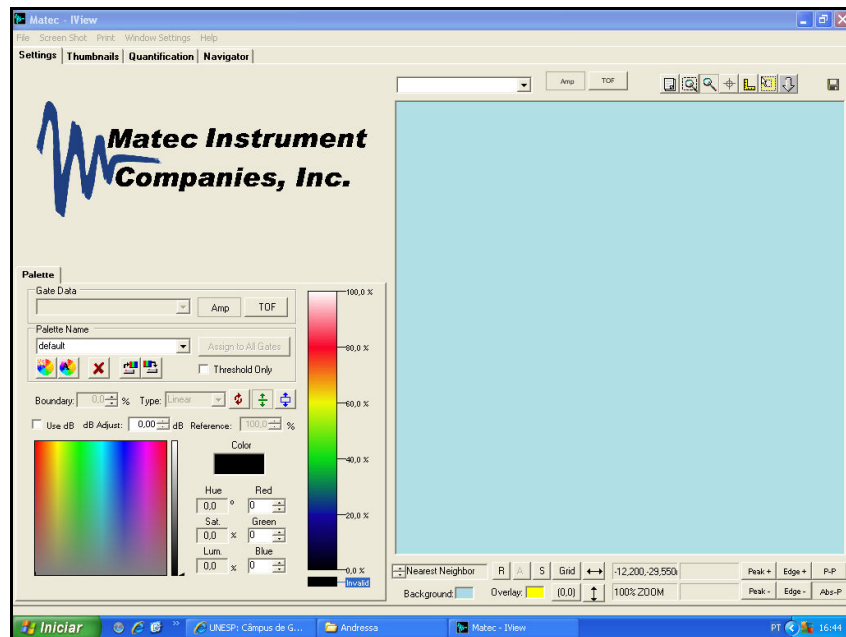
A inspeção acústica por ultrassom foi realizada com o equipamento MI-SCAN (Figura 4.5), por imersão em água do compósito produzido, com imagens obtidas pelo programa MUIS32 da MATEC. Os dados foram coletados por meio de transmissão usando um transdutor côncavo de frequência de 2,25 MHz e foram analisados no *software I-view*, desenvolvido pela MATEC, cuja base de trabalho é ilustrada na Figura 4.6. Este *software* permite ter uma visão mais elaborada das atenuações encontradas no equipamento MI-SCAN, através de escalas de cores, assim como outros parâmetros importantes para a análise qualitativa dos compósitos. As análises foram realizadas nos sete compósitos laminados carbono/epóxi.

Figura 4.5 – Equipamento MI-Scan



Fonte: (do autor)

Figura 4.6 – Área de trabalho do software I-View



Fonte: (Software IView)

4.7.2 Termogravimetria

Os ensaios de TGA necessários para a análise da estabilidade e decomposição dos compósitos foram realizados no Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT), da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG), da Universidade Estadual Paulista (UNESP) em um equipamento da marca SII Nano Technology INC, série EXSTAR 6000, modelo TG/DTA 6200, com razão de aquecimento de 10°C/min, em uma célula de platina em atmosfera inerte de nitrogênio. Para analisar o comportamento térmico de todos os materiais utilizou-se uma faixa de temperaturas, em média, entre 30°C e 900°C.

A definição da temperatura inicial de degradação baseou-se na norma ASTM E2550 - *Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry*, pela qual a temperatura é determinada quando a primeira deflexão na linha de base da curva TGA ou DTG é observada.

4.7.3 Análise dinâmico-mecânica

Por meio de um sistema com controle de temperatura e frequência, o material foi caracterizado quanto ao módulo e dissipação de energia. Uma amostra de cada laminado processado foi analisada. Os ensaios foram realizados em conformidade com os

procedimentos da ASTM D4065. O método de solicitação de força foi o *dual cantilever* ensaiado com equipamento *SII Nanotechnology*, modelo DMS6100 disponível no DMT/FEG/UNESP. Os parâmetros escolhidos para o ensaio foram: intervalo de temperatura de 20°C a 200°C, taxa de aquecimento de 3°C/min, ambiente do ensaio com fluxo de nitrogênio (100 mL/min), força aplicada de 2 N e amplitude de 10 µm. A análise foi realizada em 5 diferentes frequências: 0,5, 1, 2, 5 e 10 Hz.

4.7.4 Picnometria de hélio

Foram realizadas análises de picnometria de hélio para a determinação da massa específica real dos compósitos processados. Foi usado um Analisador de Densidade Real, marca *Quantachrome Instruments*, modelo *UltraFoam 1200e*, alocado no Laboratório de Caracterização de Compósitos do DMT/FEG/UNESP. Foram analisadas nove amostras (dimensões de 23 mm x 5 mm x 3 mm) de cada laminado processado. A temperatura dos ensaios foi de 20°C e o resultado de cada análise foi obtido a partir da média de cinco leituras.

Vale ressaltar que, o valor do volume de cada amostra determinado na picnometria de hélio é usado nos cálculos para a obtenção dos valores de vazios pela técnica de porosimetria de mercúrio.

4.7.5 Porosimetria de mercúrio

Para a determinação da distribuição e do volume total dos vazios (ou poros) a partir de amostras dos compósitos processados, foram realizadas análises de porosimetria de mercúrio em um Porosímetro Automático de Mercúrio, marca *Quantachrome*, modelo *Poremaster 33GT* do Laboratório de Caracterização de Compósitos do DMT/FEG/UNESP. Esse equipamento realiza medições do volume total de poros, quanto à distribuição de diâmetros na faixa de 950 µm a 6,4 nm.

A pressão de intrusão de mercúrio foi feita em duas estações: estação de baixa pressão ($P = 50$ psi ou 345 kPa) e estação de alta pressão ($P = 33000$ psi ou 228 MPa). Foram analisadas nove amostras (dimensões de 23 mm x 5 mm x 3 mm) de cada laminado processado, que previamente foram analisadas por picnometria de hélio para a determinação do volume real de cada amostra. A temperatura dos ensaios foi de 20°C.

4.7.6 Digestão da matriz

Com o objetivo de se determinar as frações volumétricas de fibra, de matriz e da porosidade, amostras de cada laminado produzido foram extraídas, pesadas e submetidas à análise de digestão ácida. Foram analisadas nove amostras (dimensões 23 mm x 5 mm x 3 mm) de cada laminado processado, que previamente foram analisadas por picnometria de hélio para a determinação do volume real de cada amostra. As análises de digestão da matriz foram realizadas de acordo com o método padrão ASTM D3171 para resinas epóxi, procedimento B. A digestão ácida foi realizada em um digestor marca Marconi, por meio da imersão das amostras em ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). O sistema em geral é aquecido até a temperatura de 150°C e mantido por um período de 3 horas. Ao término do processo de digestão, fez-se a adição de uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 50% (v/v), fazendo com que as fibras flutuem sobre a solução. As soluções obtidas foram filtradas através de um funil de *Büchner*, com auxílio de vácuo. O resíduo (fibra de carbono) foi lavado três vezes com água destilada e uma vez com acetona. Em seguida, as fibras foram secas em estufa a 105°C por 1 hora e, após esfriar em dessecador por 1 hora, foram pesadas em balança analítica.

Com a realização da digestão ácida, pretende-se determinar o volume de fibras, o volume de vazios e o volume da matriz, conforme as Equações 24, 25, 26 e 27 descritas a seguir:

Para o reforço:

Massa percentual (W_r):

$$W_r = \left(\frac{m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (24)$$

Onde:

W_r = massa percentual de reforço (fibra) (%)

m_i = massa inicial da amostra (g)

m_f = massa final da amostra (g)

Volume percentual (V_r):

$$V_r = \left(\frac{m_f}{m_i} \right) \times \frac{\rho_c}{\rho_r} \times 100 \quad (25)$$

Onde:

V_r = volume percentual de reforço (fibra) (%)

ρ_c = massa específica do compósito (g/cm^3)

ρ_r = massa específica do reforço (fibra) (g/cm^3)

m_i = massa inicial da amostra de compósito (g)

m_f = massa final do reforço depois da digestão (g)

Para a determinação de vazios:

Volume de vazios (V_v), em %:

$$V_v = 100 - (V_r - V_m) \quad (26)$$

Onde: V_m é o volume da matriz em % e pode ser determinado pela Equação 27:

$$V_m = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times \frac{\rho_c}{\rho_m} \times 100 \quad (27)$$

Onde:

ρ_m = massa específica da matriz (g/cm^3)

ρ_c = massa específica do compósito (g/cm^3)

ρ_r = massa específica do reforço (fibra) (g/cm^3)

m_i = massa inicial da amostra de compósito (g)

m_f = massa final do reforço depois da digestão (g)

4.7.7 Massa específica e porosidade aparente via método de Arquimedes

No cálculo da massa específica aparente (ρ_{ap}), baseado no método de Arquimedes (ASTM C830), foram determinadas as massas das amostras nas seguintes condições: Massa seca (m_s), obtida após secagem do material em estufa a 110°C por um período de 2 h; Massa imersa (m_i), obtida após imersão das amostras em água destilada, fervida durante 2 h e mantida em repouso por um período mínimo de 12 h; Massa úmida (m_u), obtida após ser retirado o excesso de água contido na amostra. Todas as medições foram efetuadas à temperatura ambiente, com o auxílio de uma balança analítica. Por este método foi possível, também, a obtenção da porosidade aparente, por meio das Equações 28 e 29:

$$P_{ap} = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \quad (28)$$

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \quad (29)$$

Onde:

m_u = massa úmida da amostra de compósito (g)

m_s = massa seca da amostra de compósito (g)

m_i = massa imersa da amostra de compósito (g)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e as discussões referentes às matérias-primas empregadas e aos compósitos laminados carbono/epóxi obtidos.

5.1 CARACTERIZAÇÕES DA RESINA EPÓXI PRISM™ EP2400

5.1.1 Viscosidade Brookfield da resina epóxi PRISM™ EP2400

A partir da Figura 5.1 pode-se observar a viscosidade da resina epóxi PRISM™ EP2400, em diferentes temperaturas, com relação ao tempo. Foram determinadas as isotermas de viscosidade nas temperaturas de 90°C, 100°C, 110°C e 120°C, temperaturas essas de degaseificação, processamento dos laminados 1 e 3, processamento dos laminados 5-6-7 e processamento dos laminados 1 e 4, respectivamente. As isotermas de viscosidade da resina PRISM™ EP2400 apresentaram uma redução inicial com o tempo, seguido do aumento da viscosidade. Observa-se ainda que, a viscosidade decresce com o aumento da temperatura da isoterma e, posteriormente, ocorre um aumento contínuo da viscosidade com o aumento das temperaturas analisadas. Esse comportamento é previsto e deve-se, inicialmente, ao distanciamento entre as cadeias poliméricas, favorecida pela energia térmica até atingir um valor mínimo de viscosidade. A partir deste ponto, observa-se o aumento da viscosidade atribuído ao início da reticulação da resina, favorecido pelo aumento da temperatura, que por sua vez, fornece a energia necessária para ocorrer as reações de reticulação. Ou seja, a redução inicial da viscosidade deve-se à inércia térmica da resina contida no porta amostra, uma vez que o sistema está sendo aquecido até ser atingida a isoterma da temperatura de análise. Observa-se ainda que, a viscosidade decresce com o aumento da temperatura da isoterma e, posteriormente, ocorre um aumento gradativo e contínuo da viscosidade nas temperaturas analisadas (reações de reticulação ou etapa de gelificação).

É importante salientar que, antes do processamento, a resina epóxi permaneceu sob vácuo por 30 min (para os laminados 1 e 3), por 45 min (para os laminados 5-6-7) e por 60 min (para os laminados 2 e 4) para a degaseificação e retirada das bolhas. Em seguida, a resina foi colocada dentro do cilindro da injetora, que por sua vez, já se encontrava na temperatura de processamento (100°C, 110°C ou 120°C), onde foi mantida dentro do cilindro da injetora por aproximadamente 30 min para alcançar a temperatura de processamento. No

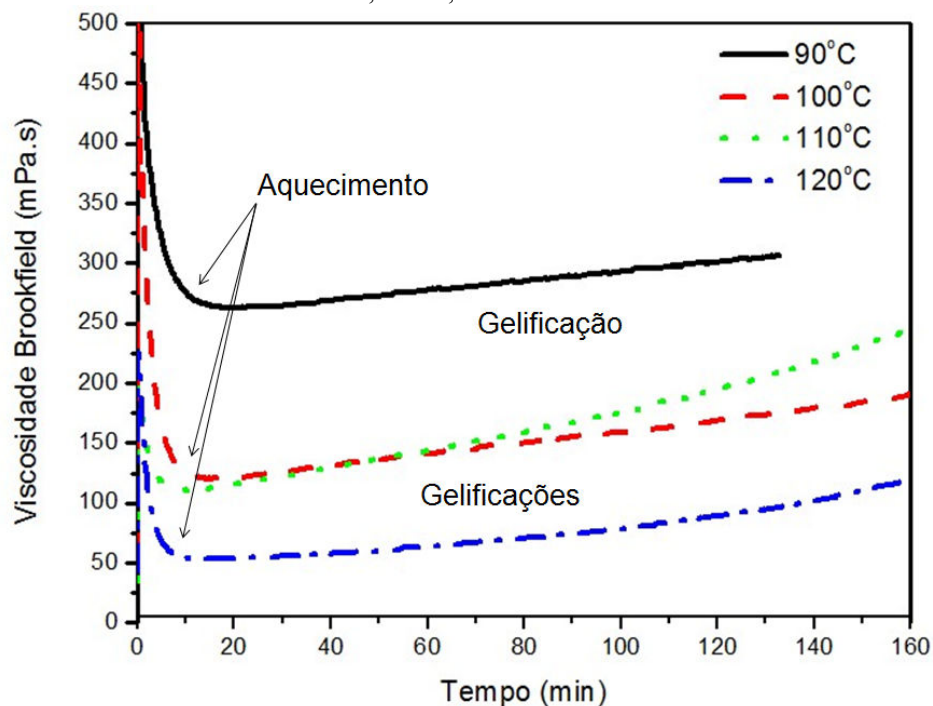
decorrer dos 30 min de aquecimento até o início da injeção foram realizadas a purga da injetora para a retirada do ar contido no cilindro, conexão da injetora no molde e seleção dos parâmetros na injetora. Nesse momento, o molde já se encontrava na temperatura de processamento.

Decorridos os 30 min para promover o aquecimento adequado, as viscosidades iniciais da resina, nas temperaturas de 100°C, 110°C e a 120°C, foram de aproximadamente 125 mPa.s, 122 mPa.s e 56 mPa.s, respectivamente, como pode ser observado a partir da Figura 5.2.

Analisando-se a Figura 5.2, foi comprovado que, para o estudo da influência da temperatura de injeção na redução da geração de vazios, e considerando que os valores de viscosidades permaneceram por pelo menos 120 min entre 125 e 170 mPa.s na temperatura de 100°C, entre 122 e 195 mPa.s na temperatura de 110°C e entre 56 e 88 mPa.s na temperatura de 120°C, a resina pode ser considerada adequada ao processamento via RTM.

Para o estudo de permeabilidade do tecido de carbono a 100°C, que está apresentado no item 5.2.1, foi preparada uma solução de glicerina que apresentou um valor de viscosidade de 123 mPa.s.

Figura 5.1 – Gráfico da viscosidade *versus* tempo da resina epóxi PRISM™ EP2400 para as temperaturas de 90°C, 100°C, 110°C e 120°C

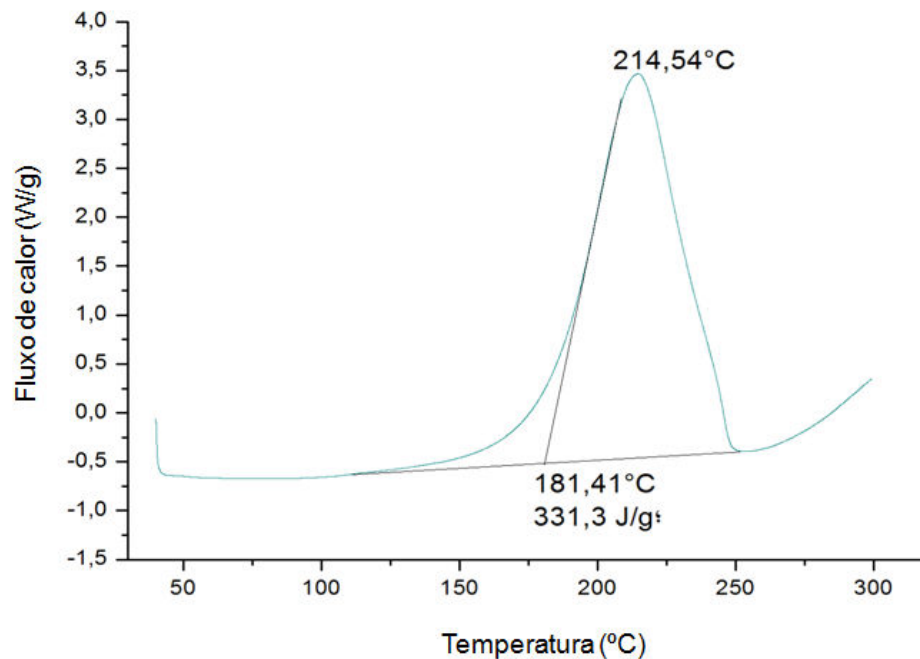


Fonte: (do autor)

5.1.2 Calorimetria exploratória diferencial da resina epóxi PRISM™ EP2400

A Figura 5.2 apresenta a curva de DSC, onde pode ser observado um fenômeno exotérmico característico da reação de cura das resinas termorrígidas, o qual teve início em 110°C (início da cura) e terminou em 250°C, ou seja, cura completa da resina. Pode ainda ser observado que a taxa máxima de cura ocorreu em 214,5°C.

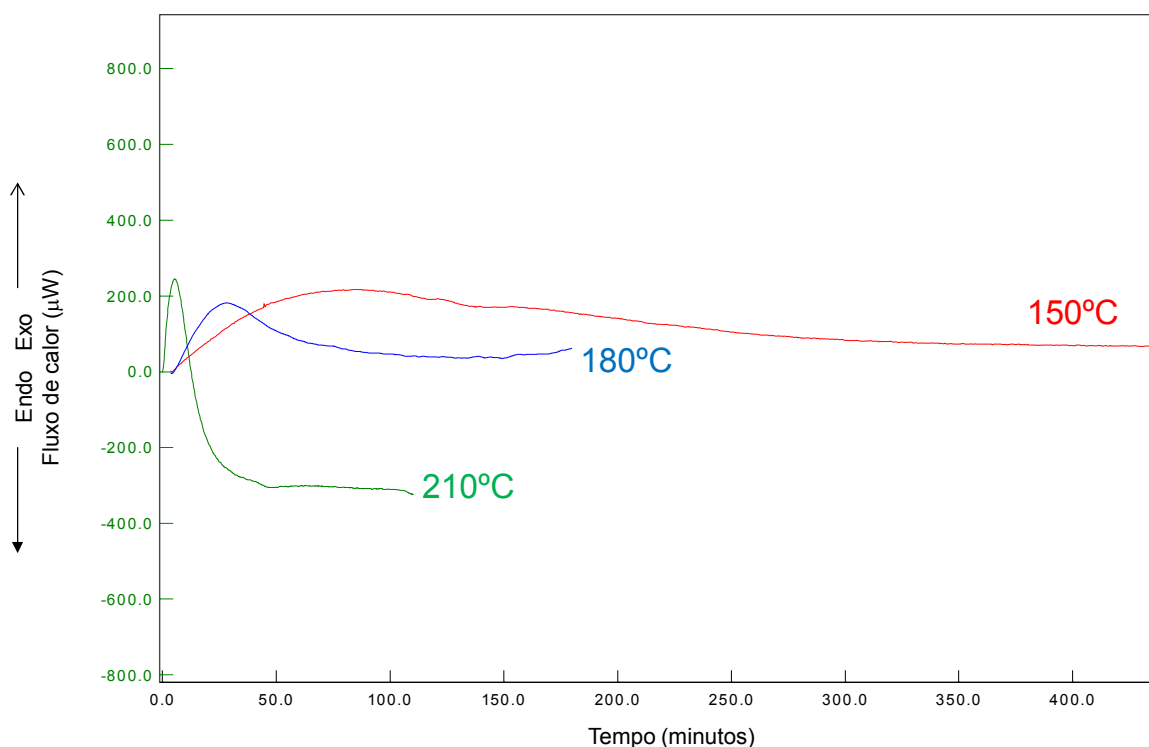
Figura 5.2 – Curva de DSC dinâmica (fluxo de calor x temperatura de cura) da resina epóxi PRISM™ EP2400



Fonte: (do autor)

Para a análise de cura da resina, foram levantadas três isotermas. As temperaturas de 150°C, 180°C e 210°C foram escolhidas com base na curva de DSC dinâmica gerada na cura da resina, Figura 5.2. Todas as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, a fim de se determinar o tempo necessário para a cura em cada temperatura. As curvas obtidas estão indicadas na Figura 5.3.

Figura 5.3 – Curvas de DSC isotérmicas da resina PRISM™ EP2400. Temperaturas para taxa mínima (150°C), média (180°C) e máxima (210°C) de cura



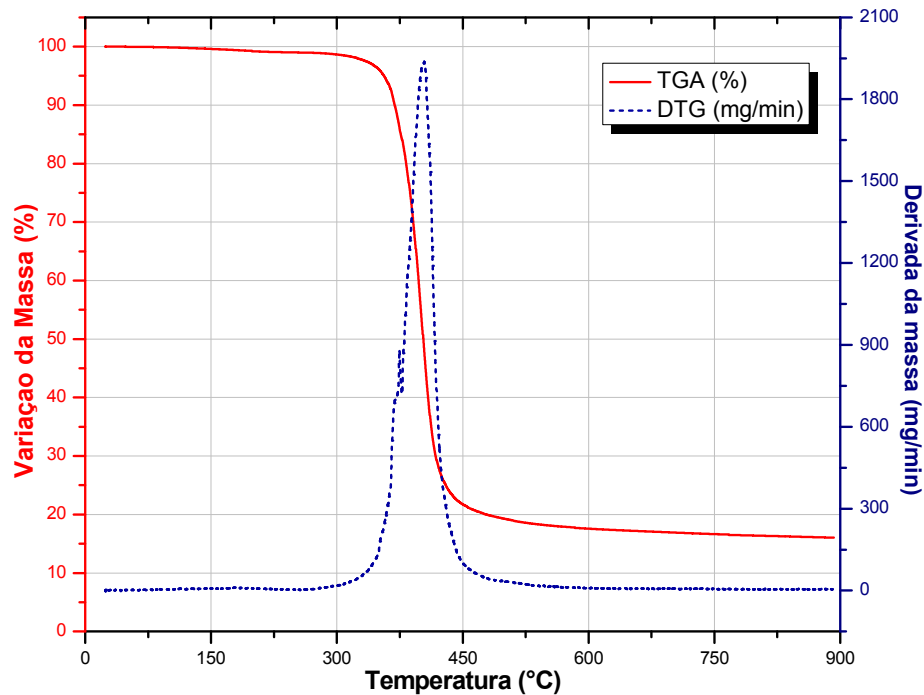
Fonte: (do autor)

Pode-se observar a partir da Figura 5.3 que a 150°C foram necessários pelo menos 300 min para que a cura completa do material fosse atingida, a 180°C foram necessários cerca de 100 min e a 210°C a cura completa ocorreu em, aproximadamente, 50 min. Vale ressaltar, que a temperatura de 180°C trata-se justamente da temperatura de cura recomendada pelo fabricante, mas para o estudo do efeito da temperatura de cura na geração de vazios nos compósitos laminados processados, foram escolhidas as temperaturas de 150°C e 210°C, por se tratarem de temperaturas que ainda não foram estudadas. O objetivo foi avaliar o efeito em se promover a cura em uma temperatura 30°C menor e em outra temperatura 30°C maior que a temperatura recomendada para a cura e avaliar suas consequências nas propriedades térmicas e, principalmente, no teor de vazios gerados.

5.1.3 Termogravimetria da resina epóxi PRISM™ EP2400

A resina PRISM™ EP2400 foi curada e submetida à análise termogravimétrica, de modo a estabelecer a temperatura de degradação térmica e seus estágios de degradação, como indicado na Figura 5.4.

Figura 5.4 – Curva de perda de massa *versus* temperatura da resina epóxi PRISM™ EP2400, sob atmosfera N₂



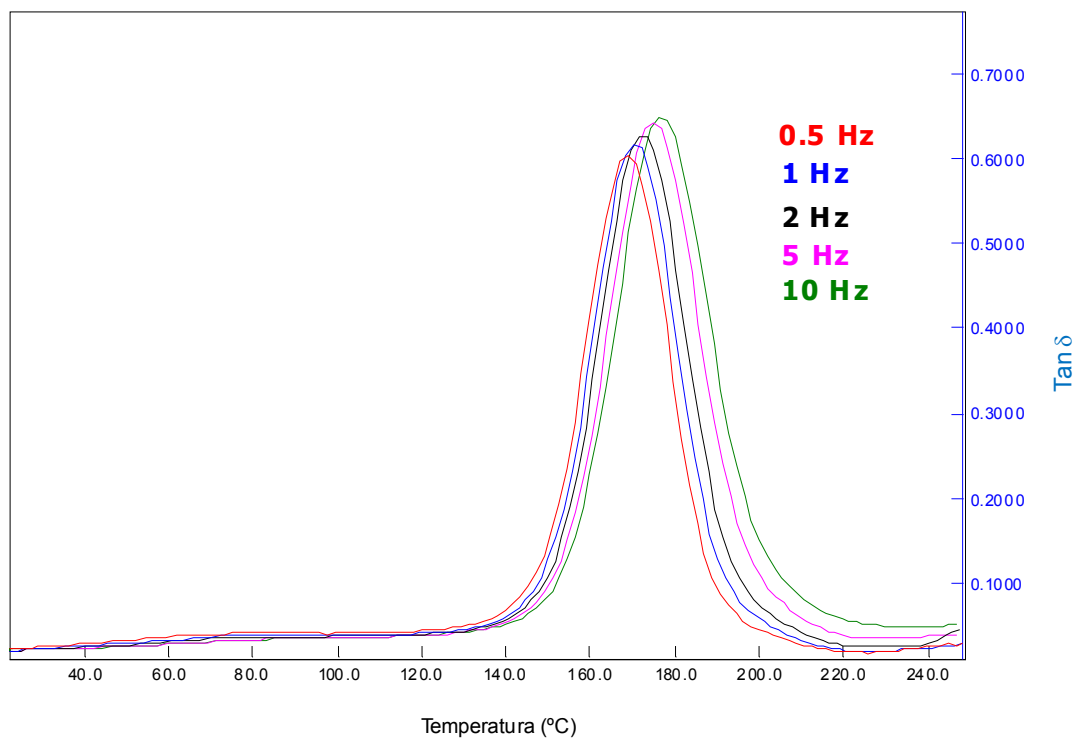
Fonte: (do autor)

Pode ser observado que, a temperatura inicial de degradação é de 270°C, ocorrendo a maior perda de massa até a temperatura de 550°C, quando se observou uma massa restante de 16%, provavelmente atribuído ao resíduo em carbono fixo proveniente da resina.

5.1.4 Análise dinâmico-mecânica da resina epóxi PRISM™ EP2400

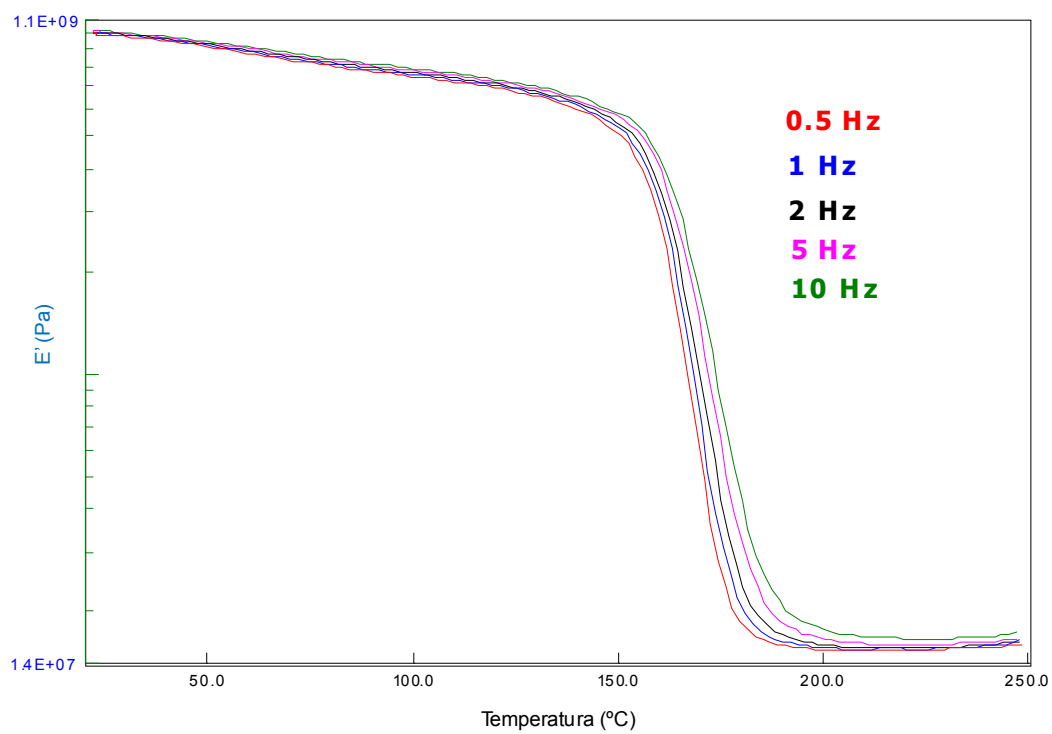
As curvas obtidas nos ensaios de DMA para a resina epóxi PRISM™ EP2400 podem ser observadas nas Figuras 5.5, 5.6 e 5.7, nas quais tem-se as curvas do módulo de armazenamento em verde, do módulo de perda em vermelho e do $\tan \delta$ em azul para cinco frequências de ensaio.

Figura 5.5 – Curva $\tan \delta$ versus temperatura da resina epóxi PRISM™ EP2400



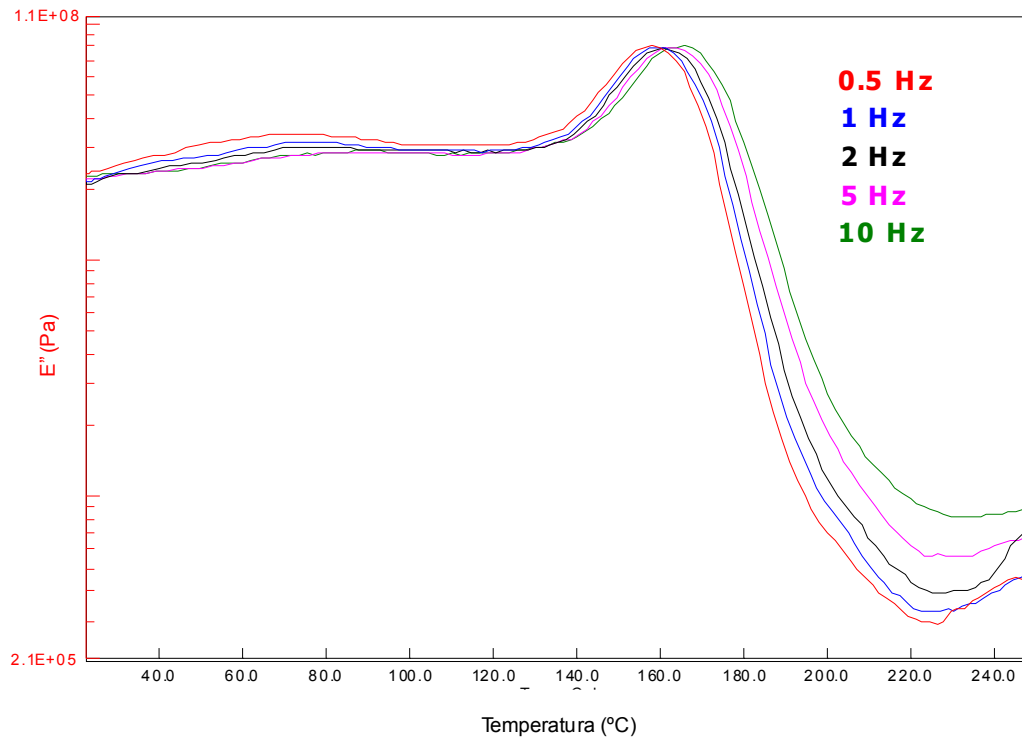
Fonte: (do autor)

Figura 5.6 - Curva módulo de armazenamento (E') versus temperatura da resina epóxi PRISM™ EP2400



Fonte: (do autor)

Figura 5.7 - Curva módulo de perda (E'') versus temperatura da resina epóxi PRISM™ EP2400



Fonte: (do autor)

A análise foi realizada em cinco diferentes frequências 0,5, 1, 2, 5 e 10 Hz como pode ser observada nas curvas apresentadas. Os parâmetros viscoelásticos foram, então, determinados e pode ser observada a influência da frequência sobre o comportamento do material, ou seja, com uma maior frequência observou-se que as transições sofreram um desvio para a direita da curva, ocorrendo em temperaturas mais altas. Este fato se justifica devido ao fenômeno de relaxação característico dos polímeros, isto é, para maiores frequências os polímeros absorvem mais energia diminuindo o tempo de relaxação. Dessa forma, é necessário mais temperatura para que a transição ocorra. Na Figura 5.5 observa-se o pico de $\tan \delta$ ocorrendo entre as temperaturas de 167°C e 177°C, dependendo da frequência aplicada. Na Figura 5.6, na qual está apresentada a curva $E' \times T$, observa-se que a 150°C, inicia a perda de energia associada ao armazenamento, ou seja, para a região elástica do material, com pequena variação, de acordo com a frequência aplicada, momento no qual o módulo de perda associado à parte viscosa do material começou a aumentar, sendo máximo na temperatura de 170°C (Figura 5.7).

5.1.5 Picnometria de hélio da resina epóxi PRISM™ EP2400

A Tabela 5.1 apresenta os dados obtidos no ensaio por picnometria de hélio, para a determinação da massa específica da resina epóxi curada, sendo o valor considerado para fins de cálculo de $1,27 \text{ g/cm}^3$. Esse valor foi usado para a determinação das frações volumétricas de fibra e de matriz, além do teor percentual de vazios através da técnica de digestão da matriz (ASTM D3171 para resinas epóxis, Procedimento B).

Tabela 5.1 – Determinação da massa específica por picnometria de hélio da resina epóxi PRISM™ EP2400 curada

Corrida	Volume da amostra de resina (cm^3)	Massa específica da resina (g/cm^3)
1	0,9481	1,2712
2	0,9508	1,2677
3	0,9529	1,2648
4	0,9535	1,2641
5	0,9542	1,2631
Média (g/cm^3)		1,2662
Desvio-padrão		0,0029
Coefficiente de variação (%)		0,2314

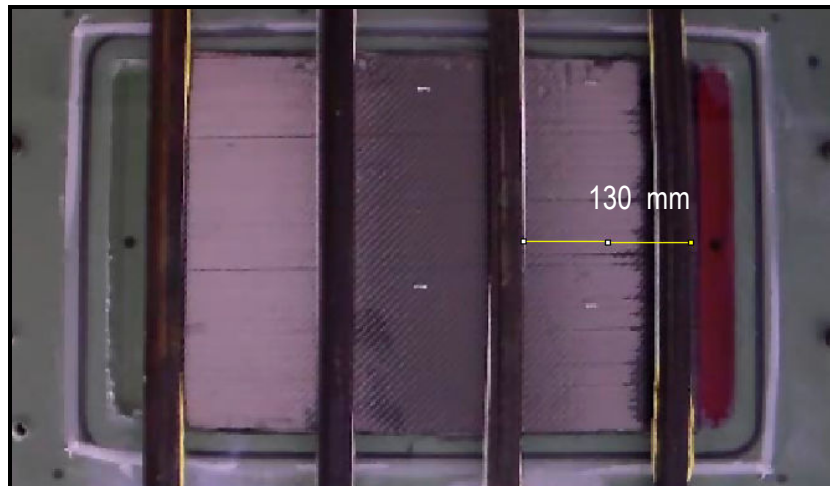
Fonte: (do autor)

5.2 CARACTERIZAÇÕES DO TECIDO DE CARBONO

5.2.1 Permeabilidade do tecido de fibras de carbono

Como mencionado, o objetivo desse ensaio foi verificar se a arquitetura quadriaxial montada a partir de um tecido biaxial causaria alguma interferência na permeabilidade do tecido. Para prever a velocidade da frente de fluxo, ao tempo real de cada imagem foi atribuída a distância efetiva da frente de escoamento em relação à porta de injeção. Consequentemente, a distância da frente de fluxo de cada uma das 99 imagens foi medida manualmente e analisada com o auxílio do programa *ImageJ*. Como as travas de metal estavam distantes entre si por 13 cm de comprimento, como mostrado na Figura 5.8, esta medida foi usada como referência para ajustar a escala no programa *Image J*.

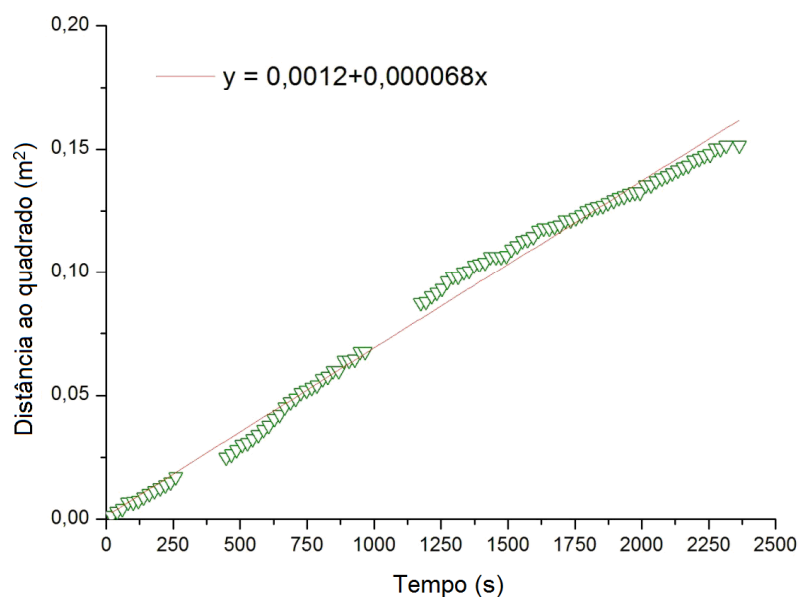
Figura 5.8 - Escala usada para calibrar o programa *ImageJ*



Fonte: (do autor)

Considerando o que foi discutido anteriormente, o processo de injeção é modelado conforme o comportamento de escoamento do fluido em meio poroso, e a permeabilidade foi calculada de acordo com a lei de Darcy, Equação 4. Deste modo, a construção do gráfico da distância ao quadrado (x^2) percorrida pela resina em determinado tempo (t) (Figura 5.9) forneceu uma correlação linear, cuja inclinação da curva foi utilizada para determinar a permeabilidade (K) (SCHMIDT et al., 2009).

Figura 5.9 - Gráfico da distância ao quadrado *versus* tempo, dados extraídos de 99 imagens



Fonte: (do autor)

As medidas da distância ao quadrado *versus* tempo forneceram boa correlação, de acordo com a Figura 5.9. Levando-se em conta as condições de escoamento de fluxo insaturado unidirecional (1D), a pressão de injeção constante (37 psi ou 255 kPa), a porosidade do tecido de carbono ($\phi = 0,385$ m²/s), a viscosidade do fluido usado no ensaio ($\mu = 0,123$ Pa.s) e utilizando-se o coeficiente angular da reta da Figura 5.9, a partir da Equação 4, foi possível determinar o valor da permeabilidade do tecido de carbono igual a **$K = 6,311 \times 10^{-12}$ m²**.

O valor de permeabilidade na ordem de grandeza de 10^{-12} é um resultado adequado para esse tipo de fibra e está de acordo com valores encontrados na literatura. No estudo realizado por Shiino (2011), o autor determinou a permeabilidade de um tecido originalmente quadriaxial produzido pela empresa *SIGMATEX*, feito de fibras de carbono Hexcel IM7 GP e encontrou o parâmetro K com a mesma ordem de grandeza 10^{-12} . Dessa forma, pode-se concluir que o ensaio realizado foi validado e, portanto, a montagem do tecido na arquitetura quadriaxial a partir de um tecido biaxial não alterou a permeabilidade, quando comparado com um tecido de fibras de carbono originalmente quadriaxial.

Além disso, o valor da permeabilidade poderá ser utilizado para estudos posteriores em projetos de desenvolvimento e caracterização de materiais compósitos, fabricados por meio de processos de infusão. Um exemplo de utilização do parâmetro de permeabilidade (K) é a previsão do tempo necessário para a total impregnação do reforço em função da pressão de injeção desejada, objetivando-se a otimização do tempo de processamento do compósito.

5.3 CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS LAMINADOS

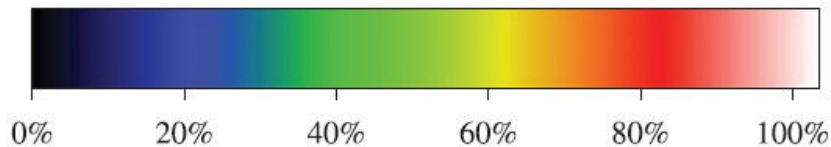
A seguir são apresentadas algumas caracterizações realizadas nos compósitos laminados processados. Para se evitar o erro sistemático, os laminados foram processados aleatoriamente. A sequência dos processamentos foi: **LAM 1 – LAM 3 – LAM 4 – LAM 2 – LAM 5 – LAM 7 – LAM 6**.

5.3.1 Análise acústica por Ultrassom (C-Scan) dos compósitos laminados

Aqui são reportadas as inspeções mais relevantes nos sete laminados compósitos processados. A escala de cores da Figura 5.10 foi utilizada como referência para análise dos mapas de atenuação utilizando o método C-scan. A escala 0% em preto representa alta

atenuação ou região do material de baixa densidade, com vazios, e 100% em branco representa nenhuma atenuação ou completo retorno do eco. A Figura 5.11 apresenta os mapas de C-Scan dos laminados 1-2-3-4.

Figura 5.10 – Escala de atenuação para mapas de C-scan



Fonte: (do autor)

5.3.1.1 Laminado 1 (LAM 1)

A Figura 5.11(a) apresenta o mapa de C-Scan do laminado 1. Pode-se observar que, as bordas do laminado apresentaram alta atenuação (regiões em preto). Esse defeito ocorreu devido ao excesso de silicone aplicado no momento da colocação dos tecidos secos de carbono na cavidade interna do molde. O silicone, por sua vez, impediu que a matriz impregnasse o reforço de carbono. Para evitar esse tipo de defeito, a quantidade de silicone foi reduzida nos demais laminados processados.

Foi observado também na região da saída do molde a presença de regiões com tonalidades nas cores azul, amarela e verde, apresentando atenuações na faixa entre 20 a 60%, indicando, dessa forma, uma impregnação parcial da matriz no reforço. Esse defeito pode ser justificado pela falta de alcance da pressão, devido à distância do bico injetor até o final da placa. Com o intuito de sanar esse problema, no processamento dos demais laminados, a pressão foi ligeiramente aumentada, objetivando uma melhor impregnação da resina no final da placa (região de saída). No mais, pode-se constatar que ocorreu uma boa impregnação, indicadas pelas grandes regiões de baixa atenuação, apresentando valores maiores que 85% (tonalidades amarelo-vermelha).

5.3.1.2 Laminado 2 (LAM 2)

A Figura 5.11(b) apresenta o mapa de C-Scan do laminado 2. Foi constatado que o defeito ocasionado pelo excesso de silicone foi sanado. Observa-se também uma região do laminado com coloração amarelada, que representa atenuação na faixa entre 50-60%. Essa atenuação pode ser justificada por uma maior concentração de resina nessa região. No mais,

pode-se constatar que ocorreu uma boa impregnação, indicadas pelas grandes regiões de baixa atenuação, apresentando valores maiores que 85% (tonalidades amarelo-vermelha).

5.3.1.3 Laminado 3 (LAM 3)

A Figura 5.11(c) apresenta o mapa de C-Scan do laminado 3. Nota-se ainda a presença de defeito, devido ao excesso de silicone colocado, mas em menor quantidade que o laminado 1. Observa-se uma pequena região do laminado com coloração amarelada, com atenuação na faixa entre 50-60%. Essa atenuação pode ser justificada por uma maior concentração de resina nessa pequena região.

Na região da saída do molde ocorreram regiões com atenuações na faixa entre 10 – 20% (colorações amarela-azul-verde). Esse defeito pode ter ocorrido por acúmulo de fibra nessas regiões, devido a uma possível sobreposição de algumas fibras do tecido.

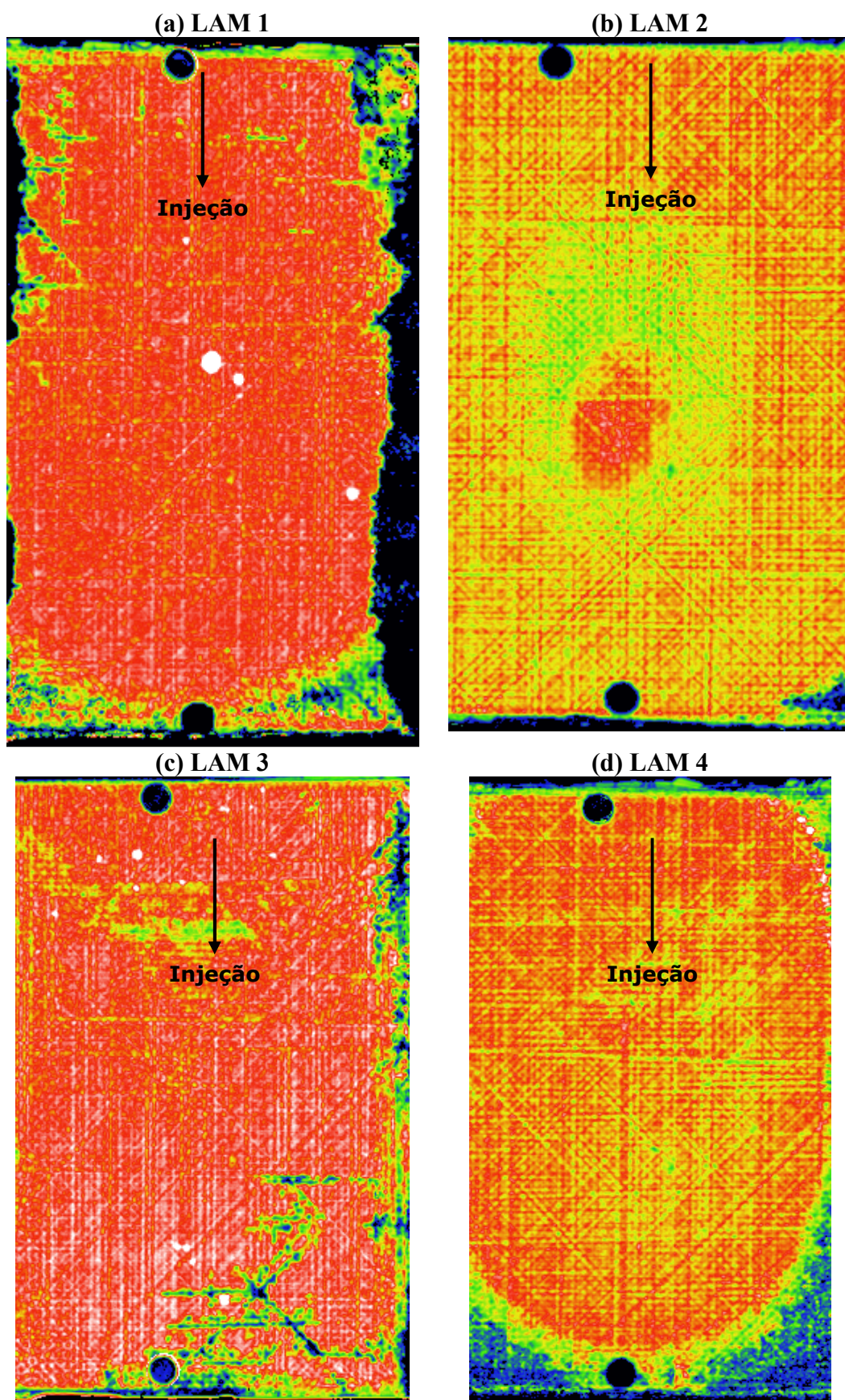
No mais, pode-se constatar que ocorreu uma boa impregnação, indicada pelas grandes regiões de baixa atenuação, apresentando atenuações maiores que 85% (tonalidades amarelo-vermelha).

5.3.1.4 Laminado 4 (LAM 4)

A Figura 5.11(d) apresenta o mapa de C-Scan do laminado 4. Nota-se que não ocorreu o defeito devido ao excesso de silicone colocado nas fibras antes do processamento. Também pode ser observado um perfil circular no fluxo de resina no final do laminado, o que ocasionou a baixa impregnação da resina no reforço nos cantos esquerdo e direito no final do laminado, por falta de resina.

A região circular na saída do laminado apresentou uma coloração com tonalidades na cor verde, com atenuação de cerca de 40% e uma grande região com tonalidade azul, com atenuação na faixa de 20 a 30%. A região que apresentou maior quantidade da cor azul, associada a uma menor atenuação, pode ser justificada à maior massa específica da fibra de carbono ($\rho = 1,78 \text{ g/cm}^3$), quando comparada com a da resina epóxi ($\rho = 1,27 \text{ g/cm}^3$). No mais, pode-se constatar que ocorreu uma boa impregnação, indicadas pelas grandes regiões de baixa atenuação, apresentando atenuações maiores que 85% (tonalidades amarelo-vermelha).

Figura 5.11 – Mapas de C-Scan dos quatro laminados processados: (a) LAM 1; (b) LAM 2; (c) LAM 3; (d) LAM 4



Fonte: (do autor)

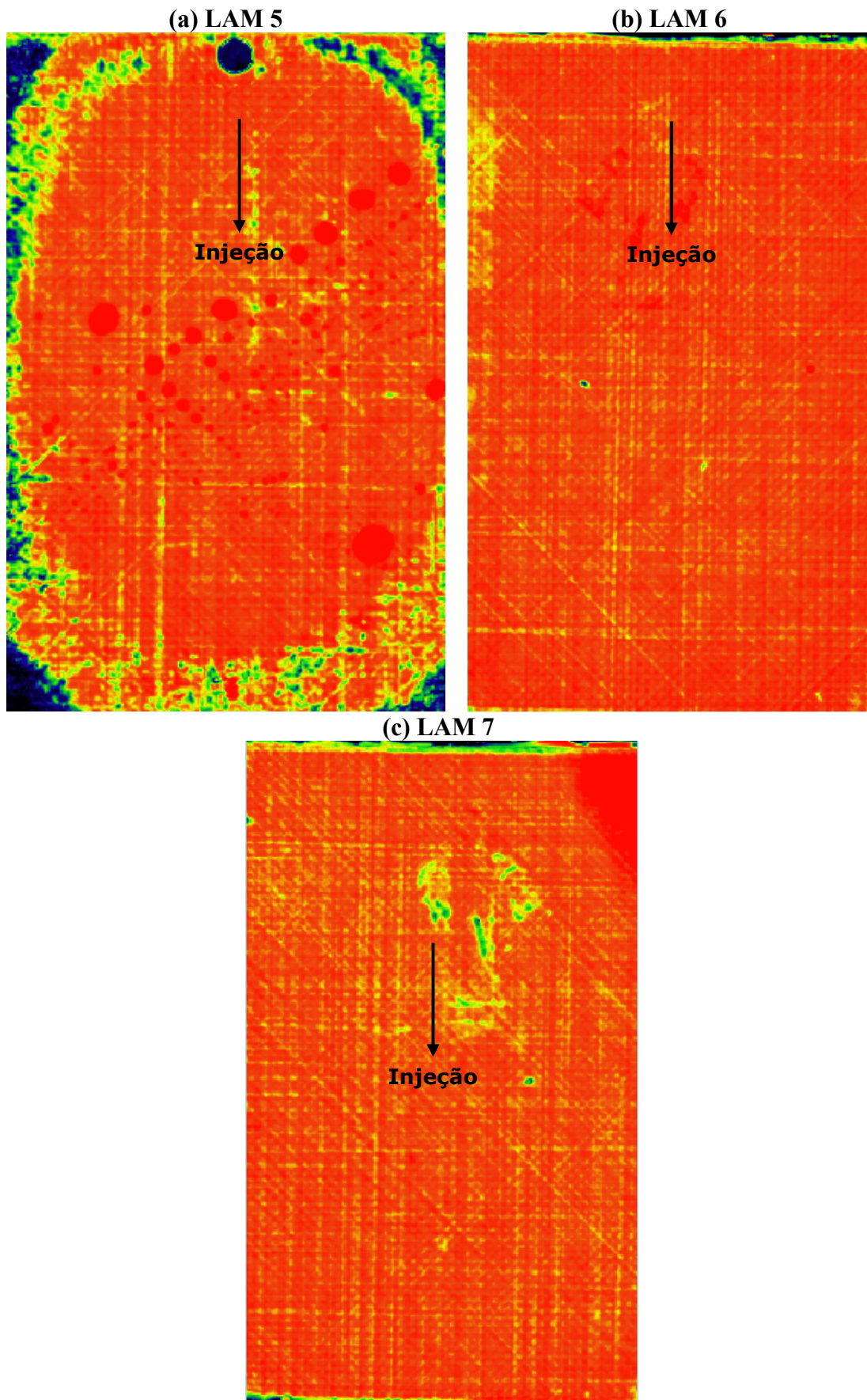
5.3.1.5 Laminados 5-6-7 (LAM 5-LAM 6-LAM 7)

A Figura 5.12 apresenta os mapas de C-Scan dos laminados 5 (a), laminado 6 (b) e laminado 7 (c).

Para o laminado 5 observa-se regiões com coloração nas tonalidades da cor verde, com atenuação de cerca de 40% e regiões com tonalidade azul, com atenuação na faixa de 20 a 30%. A região que apresentou maior quantidade da cor azul, associada a uma menor atenuação, está relacionada à maior massa específica da fibra de carbono ($\rho = 1,78 \text{ g/cm}^3$), quando comparada com a da resina epóxi ($\rho = 1,27 \text{ g/cm}^3$), como também foi observado em outros laminados, sendo que nesta região o volume de fibra era maior. No mais, pode-se constatar que ocorreu uma boa impregnação, indicadas pelas grandes regiões de baixa atenuação, apresentando atenuações maiores que 85% (tonalidades amarelo-vermelha).

Os laminados 6 e 7 apresentaram mapas de C-Scan bem parecidos, pois, uma vez que, os laminados 5-6-7 foram processados nas mesmas condições. Pode-se constatar que ocorreu uma boa impregnação, indicadas pelas grandes regiões de baixa atenuação, apresentando valores maiores que 85% (tonalidades amarelo-vermelha). Observa-se também pequenas regiões com coloração amarelo-verde, que representa atenuação na faixa entre 50-60%. Essa atenuação pode ser justificada por uma maior concentração de resina nessas regiões.

Figura 5.12 – Mapas de C-Scan dos quatro laminados processados: (a) LAM 5; (b) LAM 6; (c) LAM 7



Fonte: (do autor)

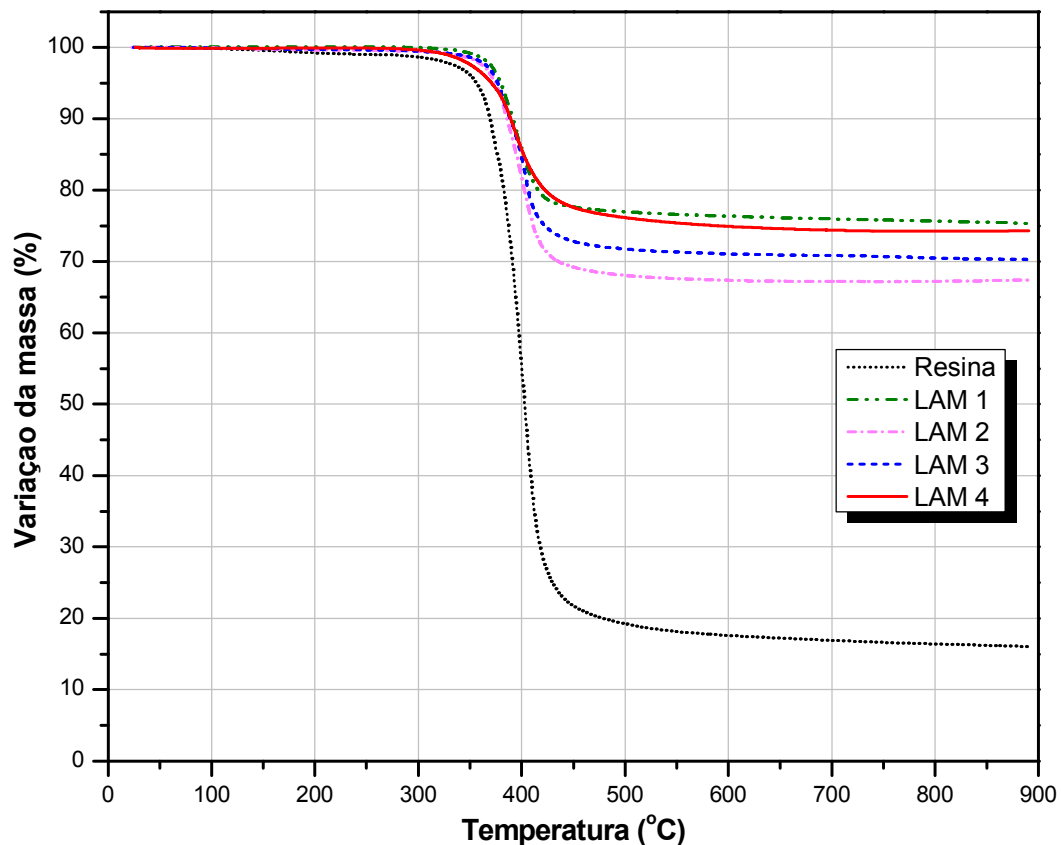
5.3.2 Análise termogravimétrica dos laminados compósitos

As curvas TGA e DTG da resina epóxi e dos laminados 1, 2, 3 e 4 são apresentadas nas Figuras 5.13 e 5.14, respectivamente, e os dados extraídos da análise são apresentados na Tabela 5.2.

Visualizando a Figura 5.13 e a Tabela 5.2, constata-se que a resina epóxi é o material que apresenta menor temperatura inicial de degradação (270°C) e menor resíduo a 800°C (16,4%), portanto, a presença da fibra de carbono na matriz epóxi aumenta a estabilidade térmica do laminado.

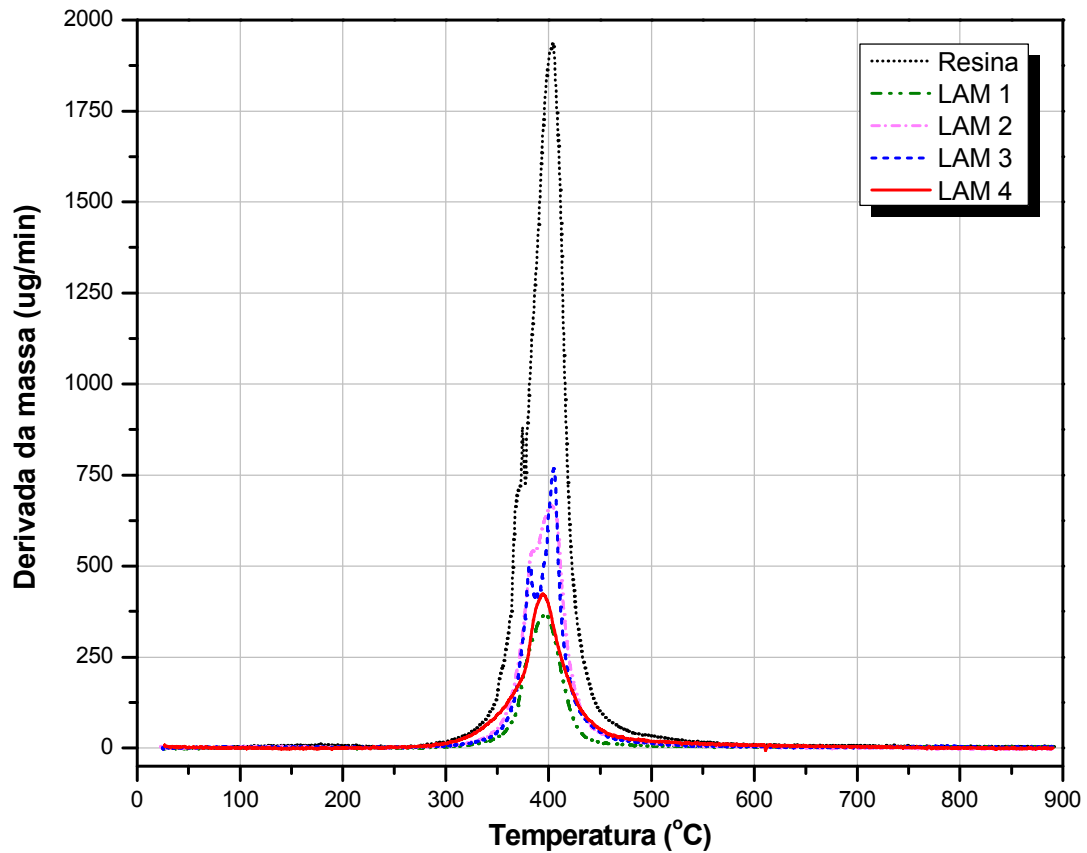
A Figura 5.14 evidencia dois picos de degradação sobrepostos tanto para a resina epóxi, quanto para os laminados 2 e 3. Essa degradação está relacionada à eliminação de água, seguida pela cisão homolítica de estruturas cruzadas que resultam em fragmentos voláteis, sendo a volatilização limitada pela recombinação de fragmentos e rearranjos, tais como a ciclização que produz uma estrutura parcialmente queimada (chamuscada) e relativamente estável (FRACHE et al., 2011).

Figura 5.13 – Curvas TGA da resina epóxi PRISM™ EP2400 e dos laminados 1, 2, 3 e 4



Fonte: (do autor)

Figura 5.14 – Curvas DTG da resina epóxi PRISM™ EP2400 e dos laminados 1, 2, 3 e 4



Fonte: (do autor)

Observando os resultados encontrados na análise para os laminados 1, 2, 3 e 4, constata-se que houve uma variação de até 35°C na temperatura inicial de degradação entre os laminados 1 e 4.

Tabela 5.2 - Resultados das análises por TGA/DTG nas amostras da resina epóxi e dos laminados 1, 2, 3 e 4

Características	Amostras	Epóxi PRISM	LAM 1	LAM 2	LAM 3	LAM 4
T_{onset} (°C)		270,0	320,0	308,0	310,0	285,0
T_{pico} (°C)		404,1	396,7	401,4	405,1	394,0
T_{endset} (°C)		591,1	492,2	544,3	533,8	560,2
Variação de massa entre 100°C e 800°C (%)		83,5	24,3	32,7	29,4	25,7
Resíduo a 800°C (%)		16,4	75,7	67,2	70,5	74,2

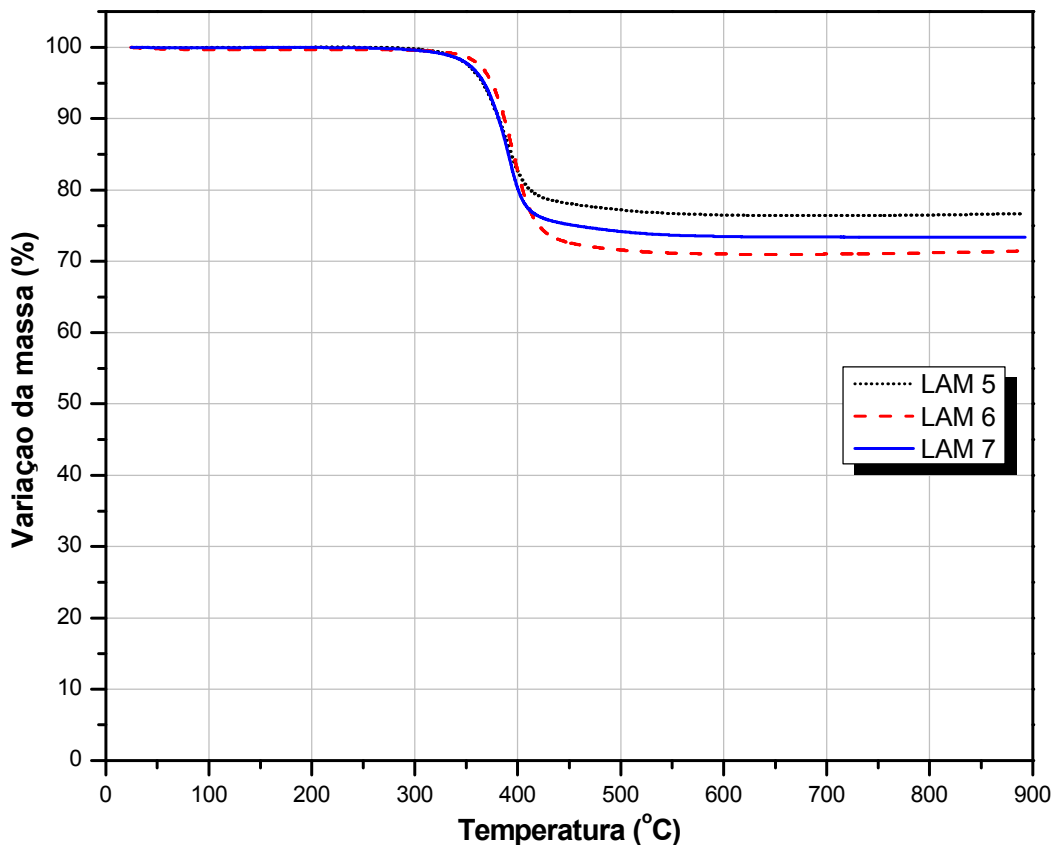
Fonte: (o autor)

Para confirmar se a diferença entre os valores encontrados entre os laminados são realmente significativas, sendo maior que o desvio-padrão, foram realizadas análises por

TGA/DTG nos laminados 5, 6 e 7 que utilizaram os mesmos parâmetros de processamento para se conhecer o desvio-padrão característico dos mesmos.

As curvas TGA e DTG dos laminados 5, 6 e 7 são apresentadas nas Figuras 5.15 e 5.16, respectivamente, enquanto que os dados extraídos da análise são mostrados na Tabela 5.3.

Figura 5.15 – Curvas TGA dos laminados 5, 6 e 7

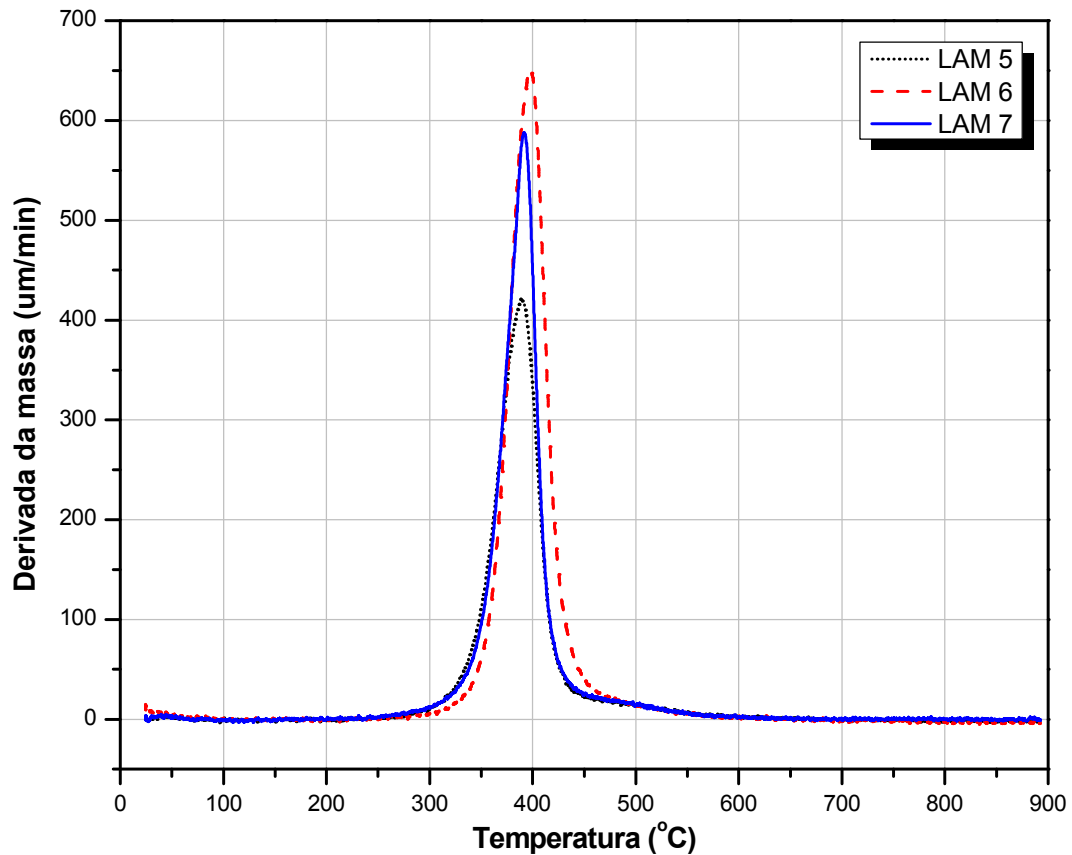


Fonte: (do autor)

Observando as curvas DTG (Figura 5.16), os três laminados apresentam somente um pico de degradação, com valor máximo em 393°C. O início da degradação ocorre por volta de 308°C (Tabela 5.3) apresentando um desvio-padrão de 10,9°C.

Analisando os laminados 1, 2, 3 e 4, agora considerando um desvio-padrão de 10,9°C para a temperatura inicial de degradação pode-se concluir que não houve diferença significativa entre os laminados 1, 2 e 3, porém foi observada uma diferença nos valores dos laminados 1 e 4. Portanto, pode ter ocorrido alteração na temperatura de cura.

Figura 5.16 – Curvas DTG dos laminados 5, 6 e 7



Fonte: (do autor)

Tabela 5.3 - Resultados das análises por TGA/DTG nas amostras dos laminados 5, 6 e 7

Amostras	LAM 5	LAM 6	LAM 7	Média ± DP
Características				
T_{onset} (°C)	298,4	320,0	306,6	308,3 ± 10,9
T_{pico} (°C)	389,1	397,3	392,0	392,8 ± 4,2
T_{endset} (°C)	589,7	598,4	590,9	593,0 ± 4,7
Variação de massa entre 100°C e 800°C (%)	23,5	28,5	26,6	26,2 ± 2,6
Resíduo a 800°C (%)	76,5	71,2	73,4	73,7 ± 2,7

DP – Desvio-padrão

Fonte: (do autor)

5.3.3 Análise dinâmico-mecânica dos compósitos laminados

Através desta análise foram determinadas as propriedades viscoelásticas de todos os compósitos processados. As Figuras 5.17, 5.18 e 5.19 ilustram as curvas das amostras LAM 1, LAM 2, LAM 3, LAM 4, respectivamente.

Segundo a norma ASTM D5418, para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) em compósitos por DMA, pode-se considerar a temperatura de *onset* na curva do módulo de armazenamento (E'), ponto máximo do pico módulo de perda (E'') e também no pico máximo de $\tan \delta$. No entanto, o valor da T_g obtido a partir do módulo de E' é mais conservativo e, por esse motivo, recomendado pela norma ASTM D7028, sendo o método mais utilizado pela indústria aeronáutica (COMPOSITE MATERIALS HANDBOOK: MILHDBK-17-2F, 2002).

A fim de se comparar dados obtidos no presente trabalho com aqueles obtidos em outros trabalhos, optou-se por usar a frequência de 1 Hz, uma vez que se tornou o valor de referência na literatura (CANEVAROLO JR., 2007). Segundo Bandeira (2011), a algumas décadas, costuma-se trabalhar com frequências de ressonância do material, porém, a norma ASTM D7028 (2010), especifica que a T_g de um material polimérico deve ser determinada pelo decaimento do módulo de armazenamento (E'), utilizando a frequência de 1 Hz.

Vale ressaltar que, os valores encontrados para E' com a análise de DMA não podem ser comparados com os valores de módulo E' determinado por ensaios estáticos, como os de flexão, por exemplo, pois estudos mostram que os valores para E' em solicitações dinâmicas são menores que os ensaios estáticos, provavelmente devido à maior relaxação das cadeias poliméricas (SAÉZ, BARBERO, NAVARRO, 2007).

A Tabela 5.4 resume os valores de todas as propriedades dos laminados 1-2-3-4 determinadas pelo ensaio de DMA e compara com os valores da resina epóxi PRISMTM EP2400 pura. Pode-se observar que, o módulo de armazenamento (E'), que avalia a capacidade de suporte de carga do compósito, apresenta um aumento significativo devido à incorporação das fibras de carbono. Com esta análise é possível afirmar que a adição de fibras reduz a mobilidade das cadeias poliméricas, elevando a temperatura de T_g quando comparada à da matriz pura. A matriz epóxi, antes com comportamento viscoso, passa a ter comportamento mais elástico justificado pela aproximação dos picos E'' e $\tan \delta$ (REZAEI, YUNUS, IBRAHIM, 2009).

O valor do módulo E' aumenta em mais de três vezes, comparado com o valor médio de E' nos laminados 1-2-3-4, função da ação das fibras de carbono, com área superficial significativa, devido à influência do material de reforço. A diferença entre os resultados de T_g obtidos pela técnica de DMA (T_g média igual a 155,4°C) e DSC (T_g média igual a 162,7°C) apresentaram diferença de 7,3°C, sendo que os menores valores são determinados pela técnica de DMA. A diferença pode ser justificada pela solicitação cíclica do DMA, que favorece a relaxação das cadeias com a redução da T_g , tornando o resultado mais confiável

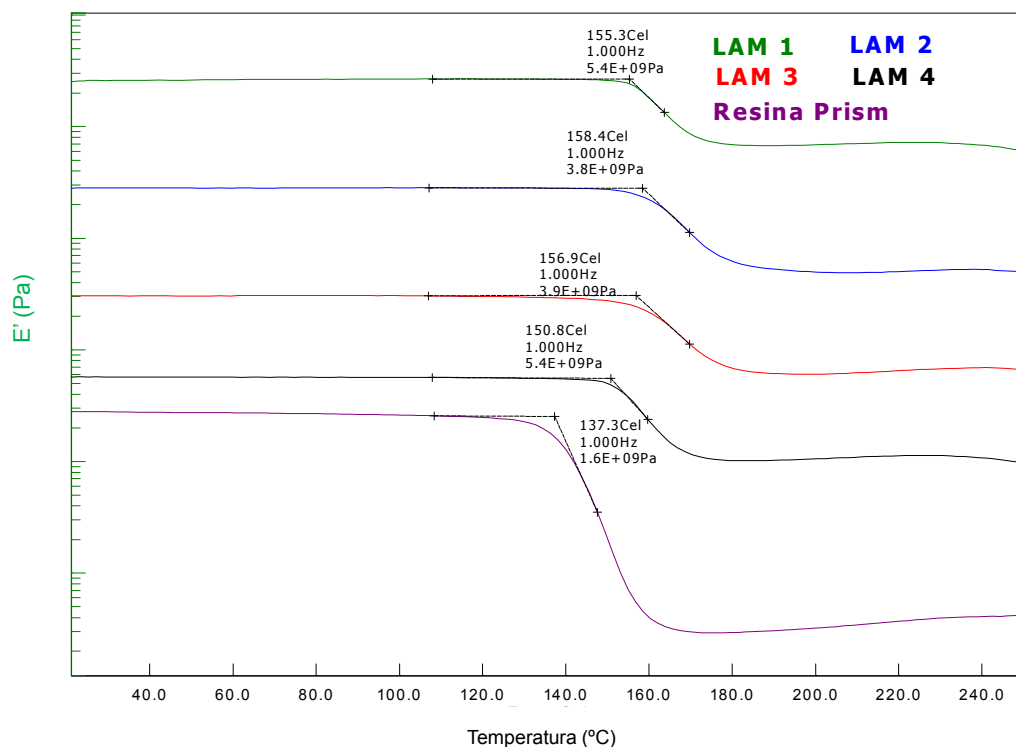
(CANEVAROLO, 2007). Em termos dos valores encontrados para o módulo de perda (E''), que por sua vez, mede a energia dissipada pelo material em forma de calor por ciclo, ocorreu um aumento no módulo com a inserção da fibra de carbono. Esse aumento pode ser justificado devido à maior fricção interna que, conseqüentemente, promove o aumento da dissipação da energia. Já para os valores de $\tan \delta$ (fator de amortecimento), que mede a capacidade do material em converter a energia mecânica em calor, ocorreu uma diminuição devido à inserção da fibra de carbono. A diminuição pode ter ocorrido devido à restrição do movimento das moléculas de polímero, devido à incorporação de fibras rígidas (HAMEED et al., 2007; MILANESE, 2012).

Tabela 5.4 - Dados extraídos das curvas logarítmicas dos módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') e do amortecimento ($\tan \delta$) após ensaio por DMA da resina epóxi PRISMTM EP2400 e dos laminados compósitos LAM 1, LAM 2, LAM 3 e LAM 4, em frequência de 1 Hz com taxa de aquecimento de 3°C/min

Amostras	Epóxi	LAM 1	LAM 2	LAM 3	LAM 4
Características					
Tg por E' (°C)	137,3	155,3	158,4	156,9	150,8
Máximo E' (GPa)	1,6	5,4	3,8	3,9	5,4
Máximo E'' (GPa)	0,18	0,50	0,33	0,38	0,49
Pico $\tan \delta$	0,7846	0,2141	0,2297	0,2679	0,2559

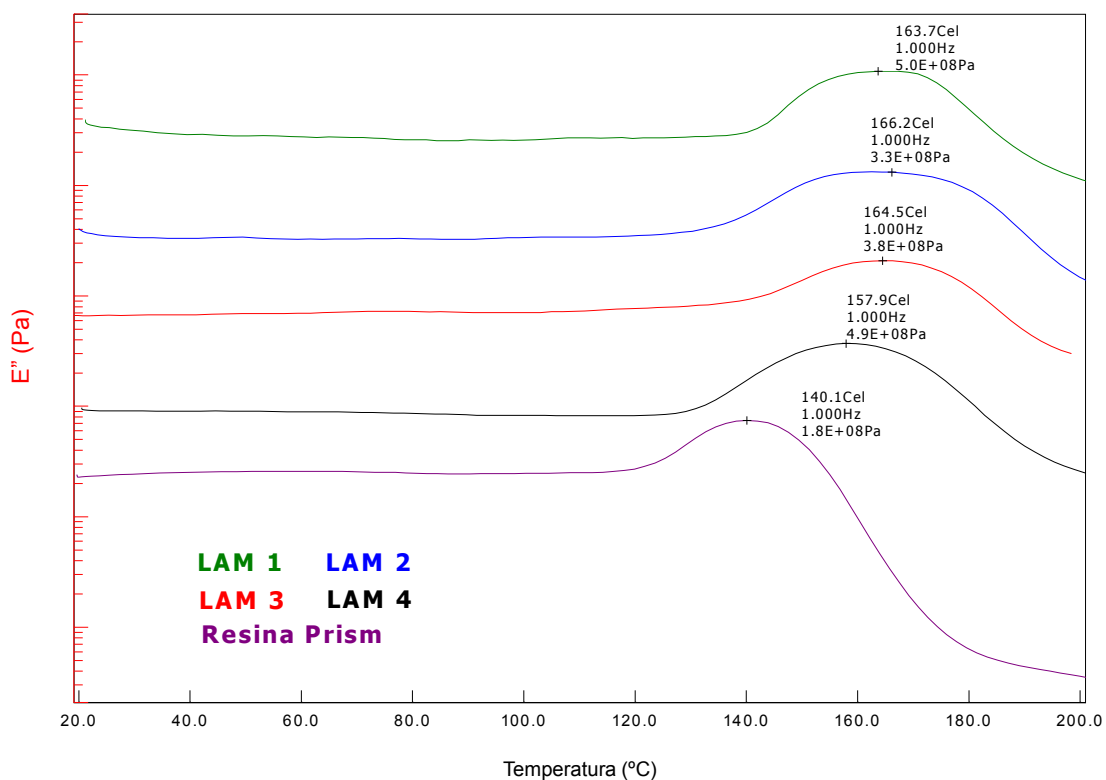
Fonte: (do autor)

Figura 5.17 – Curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura da resina epóxi PRISMTM EP2400 e dos laminados 1-2-3-4



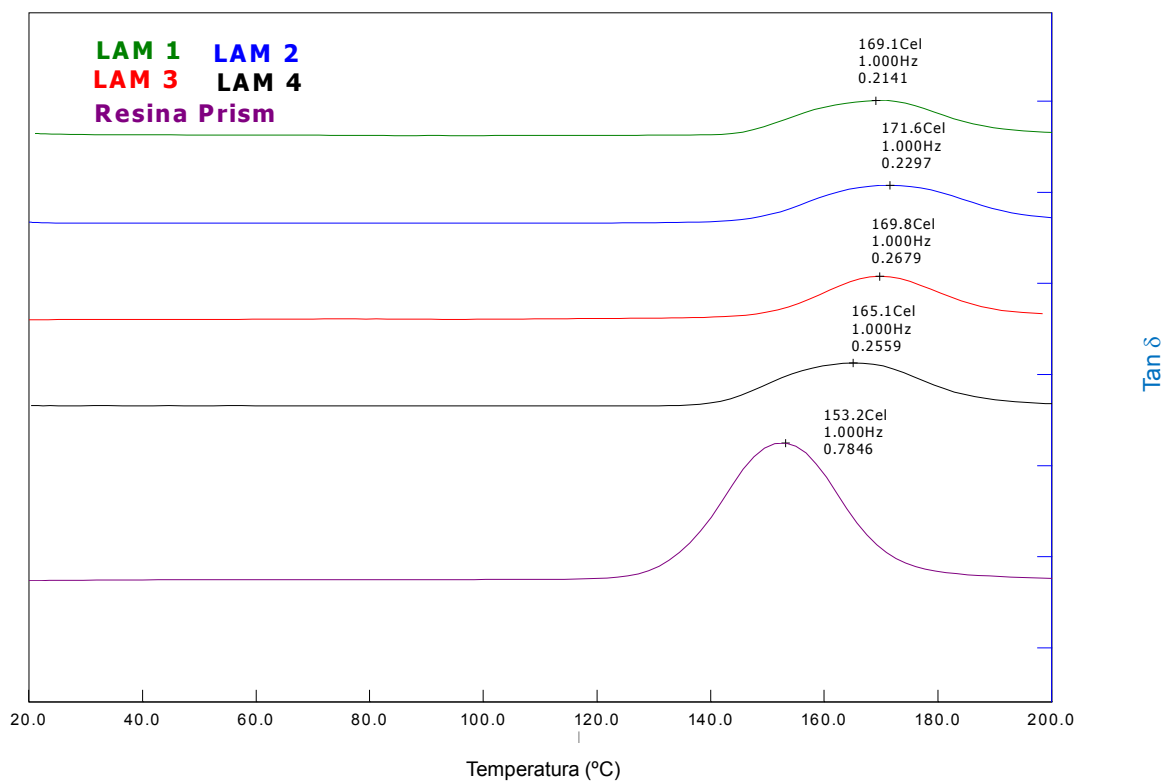
Fonte: (do autor)

Figura 5.18 – Curvas de módulo de perda (E'') em função da temperatura da resina epóxi PRISM™ EP2400 e dos laminados 1-2-3-4



Fonte: (do autor)

Figura 5.19 – Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura da resina epóxi PRISM™ EP2400 e dos laminados 1-2-3-4



Fonte: (do autor)

As Figuras 5.20, 5.21 e 5.22 ilustram as curvas das amostras LAM 5, LAM 6 e LAM 7. A Tabela 5.5 resume os valores de todas as propriedades dos laminados 5-6-7 determinadas pelo ensaio de DMA e compara com os valores da resina epóxi PRISM™ EP2400 pura.

Vale lembrar que, os laminados 5-6-7 podem ser considerados iguais, pois todos foram processados nas mesmas condições referentes ao ponto central dos parâmetros de processamento que foram usados nos laminados 1-2-3-4.

Pode-se observar que, os laminados 5-6-7 apresentam o mesmo comportamento viscoelástico que foi observado nos laminados 1-2-3-4, ou seja, ocorreu aumento no módulo de armazenamento (E'), aumento do módulo de perda (E'') e diminuição nos valores de $\tan \delta$ (fator de amortecimento), em relação à resina pura. Desse modo, as justificativas que foram feitas para explicar as alterações nas propriedades viscoelásticas dos laminados 1-2-3-4 podem ser adotadas para os laminados 5-6-7. E por se tratarem de laminados processados em iguais condições, os valores de suas propriedades viscoelásticas podem ser consideradas iguais.

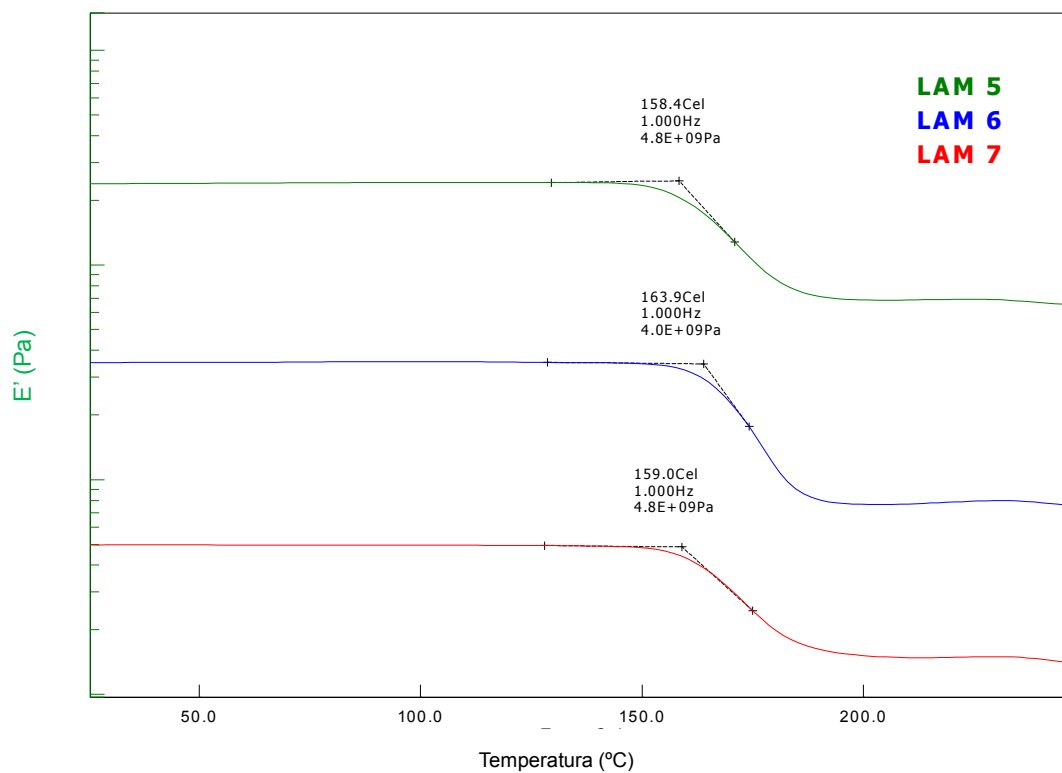
Tabela 5.5 - Dados extraídos das curvas logarítmicas dos módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') e do amortecimento ($\tan \delta$) após ensaio por DMA da resina epóxi PRISM™ EP2400 e dos laminados compósitos LAM 5, LAM 6 e LAM 7, em frequência de 1 Hz com taxa de aquecimento de 3°C/min

Amostras Características	Epóxi	LAM 5	LAM 6	LAM 7	MÉDIA
Tg por E' (°C)	137,3	158,4	163,9	159,0	160,4 $\pm$ 2,46
Máximo E' (GPa)	1,6	4,8	4,0	4,8	4,5 $\pm$ 0,38
Máximo E'' (GPa)	0,18	0,33	0,33	0,34	0,33 $\pm$ 0,0047
Pico $\tan \delta$	0,7846	0,1466	0,1799	0,1315	0,1527 $\pm$ 0,020

Fonte: (do autor)

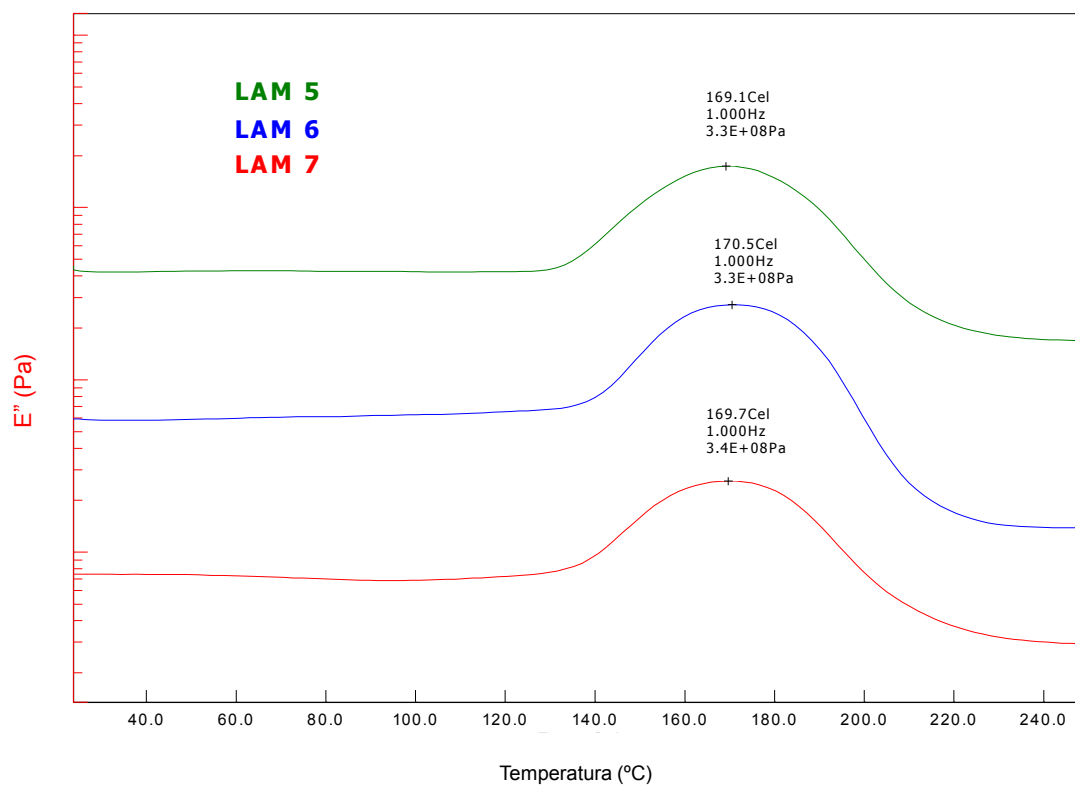
A partir das análises térmicas realizadas, pode-se constatar que todos os compósitos laminados processados são adequados à aplicação estrutural, uma vez que todos os parâmetros físico-químicos e viscoelásticos atendem aos requisitos exigidos pela indústria aeronáutica para materiais compósitos carbono/epóxi.

Figura 5.20 – Curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura dos laminados 5-6-7



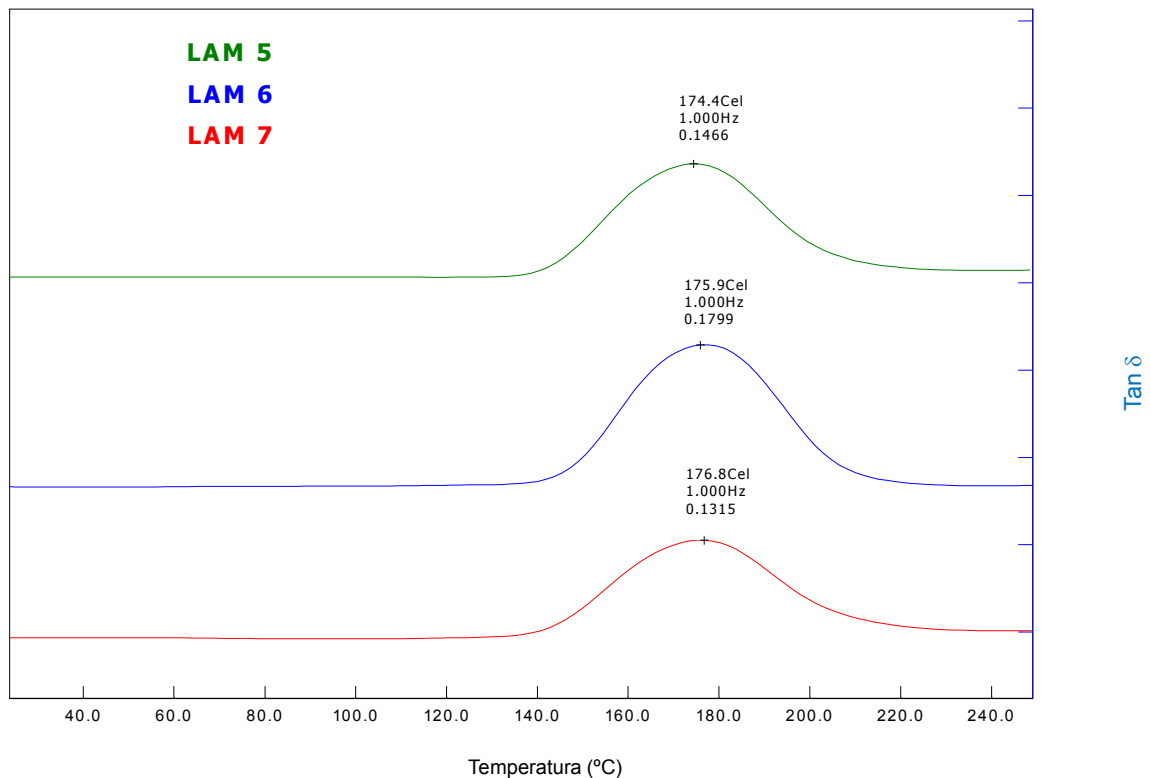
Fonte: (do autor)

Figura 5.21 – Curvas de módulo de perda (E'') em função da temperatura dos laminados 5-6-7



Fonte: (do autor)

Figura 5.22 – Curvas de Tan δ em função da temperatura dos laminados 5-6-7



Fonte: (do autor)

5.3.4 Picnometria de hélio dos laminados compósitos

A Figura 5.23 apresenta as regiões das quais foram retiradas as amostras utilizadas nas análises por picnometria de hélio para a determinação dos valores do volume e da massa específica real de cada uma das amostras. Esses valores são importantes nos cálculos de determinação de vazios pela técnica de porosimetria de mercúrio.

Os significados de cada um dos códigos da Figura 5.23 são:

E: região da entrada de injeção no laminado

C: centro do laminado

S: região da saída de injeção no laminado

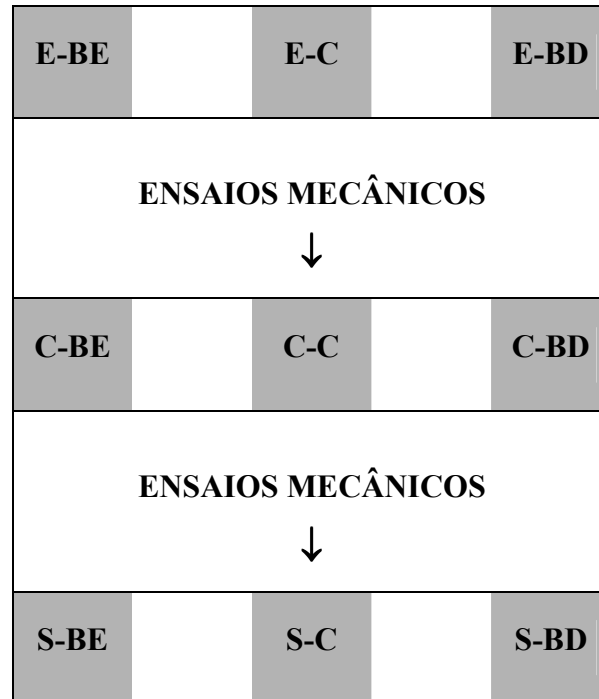
BE: borda esquerda do laminado

BD: borda direita do laminado

Como a técnica de picnometria de hélio não é destrutiva, as mesmas amostras foram posteriormente analisadas através do método de Arquimedes, que por sua vez, também não é destrutivo. Por fim, as amostras foram caracterizadas pelas técnicas de porosimetria de

mercúrio e digestão ácida, respectivamente. O restante de cada laminado será usado para ensaios mecânicos que serão realizados em trabalhos futuros.

Figura 5.23 - Localização da retirada das amostras dentro dos laminados compósitos processados



Fonte: (do autor)

As Tabelas de 5.6 a 5.12 apresentam os dados obtidos nos ensaios de picnometria de hélio, para a determinação da massa específica das amostras dos laminados compósitos processados.

Tabela 5.6 – Valores do volume e da massa específica das amostras analisadas do laminado 1 (LAM 1), obtidos por picnometria de hélio

por planimetria de plano

LAM 1									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	1E-BE	1E-C	1E-BD	1C-BE	1C-C	1C-BD	1S-BE	1S-C	1S-BD
Massa (g)	1,0237	1,0481	0,9808	0,9314	1,0052	1,0716	1,0053	1,0774	1,0010
Volume médio (cm³)	0,5988	0,6371	0,5861	0,5717	0,6156	0,5947	0,6183	0,6582	0,6444
Massa específica média das amostras (g/cm³)	1,7096	1,6450	1,6733	1,6291	1,6328	1,802	1,6259	1,6368	1,5534
Massa específica média das regiões (g/cm³)	1,6760 ± 0,0324			1,6880 ± 0,0988			1,6054 ± 0,0453		
Massa específica média LAM 1 (g/cm³)	1,6564 ± 0,0686								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.7 – Valores do volume e da massa específica das amostras analisadas do laminado 2 (LAM 2), obtidos por picnometria de hélio

LAM 2									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	2E-BE	2E-C	2E-BD	2C-BE	2C-C	2C-BD	2S-BE	2S-C	2S-BD
Massa (g)	1,0601	1,0509	1,0473	1,1052	1,2068	1,0924	1,0770	1,0699	1,0431
Volume médio (cm³)	0,6322	0,6456	0,5883	0,6648	0,7859	0,6491	0,6027	0,6383	0,6332
Massa específica média das amostras (g/cm³)	1,6769	1,6278	1,7803	1,6625	1,5356	1,683	1,7871	1,6762	1,6474
Massa específica média das regiões (g/cm³)	1,6950 ± 0,0778			1,6270 ± 0,0798			1,7036 ± 0,0738		
Massa específica média LAM 2 (g/cm³)	1,6752 ± 0,0761								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.8 – Valores do volume e da massa específica das amostras analisadas do laminado 3 (LAM 3), obtidos por picnometria de hélio

LAM 3									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
Massa (g)	3E-BE	3E-C	3E-BD	3C-BE	3C-C	3C-BD	3S-BE	3S-C	3S-BD
Volume médio (cm³)	1,0565	0,9419	1,0393	1,0629	0,9926	1,0551	1,0689	0,9906	1,0513
Massa específica média das amostras (g/cm³)	0,6488	0,5615	0,6498	0,6061	0,6317	0,6802	0,6568	0,5894	0,6436
Massa específica média das regiões (g/cm³)	1,6285	1,6774	1,5994	1,7538	1,5713	1,5512	1,6274	1,6808	1,6334
Massa específica média do LAM 3 (g/cm³)	1,6351 ± 0,0394			1,6254 ± 0,1116			1,6472 ± 0,0293		
Massa específica média das regiões (g/cm³)	1,6359 ± 0,0617								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.9 – Valores do volume e da massa específica das amostras analisadas do laminado 4 (LAM 4), obtidos por picnometria de hélio

LAM 4									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
Massa (g)	4E-BE	4E-C	4E-BD	4C-BE	4C-C	4C-BD	4S-BE	4S-C	4S-BD
Volume médio (cm³)	1,1603	1,0507	1,1030	1,1883	1,0529	1,1331	1,0825	1,0643	1,1269
Massa específica média das amostras (g/cm³)	0,6844	0,6321	0,661	0,7471	0,6583	0,7015	0,6549	0,6914	0,6921
Massa específica média das regiões (g/cm³)	1,6954	1,6623	1,6686	1,5905	1,5994	1,6153	1,6529	1,5394	1,6281
Massa específica média do LAM 4 (g/cm³)	1,6754 ± 0,0176			1,6017 ± 0,0126			1,6068 ± 0,0597		
Massa específica média do LAM 4 (g/cm³)	1,6280 ± 0,0477								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.10 – Valores do volume e da massa específica das amostras analisadas do laminado 5 (LAM 5), obtidos por picnometria de hélio

por profundidade de corte

LAM 5									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	5E-BE	5E-C	5E-BD	5C-BE	5C-C	5C-BD	5S-BE	5S-C	5S-BD
Massa (g)	0,9860	0,9819	0,8265	1,0243	0,9729	0,8319	1,0191	0,9810	0,8681
Volume médio (cm³)	0,6134	0,5899	0,4823	0,6205	0,5957	0,4991	0,6233	0,6053	0,4962
Massa específica média das amostras (g/cm³)	1,6075	1,6644	1,7137	1,6507	1,6332	1,667	1,6349	1,6207	1,7495
Massa específica média das regiões (g/cm³)	1,6619 ± 0,0531			1,6503 ± 0,0169			1,6684 ± 0,0706		
Massa específica média do LAM 5 (g/cm³)	1,6602 ± 0,0457								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.11 – Valores do volume e da massa específica das amostras analisadas do laminado 6 (LAM 6), obtidos por picnometria de hélio

LAM 6									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	6E-BE	6E-C	6E-BD	6C-BE	6C-C	6C-BD	6S-BE	6S-C	6S-BD
Massa (g)	0,8536	0,9876	0,8538	0,8484	1,0290	0,8879	0,8687	0,9800	0,8770
Volume médio (cm³)	0,4971	0,587	0,5156	0,4997	0,6171	0,5344	0,514	0,5809	0,5275
Massa específica média das amostras (g/cm³)	1,7172	1,6825	1,6559	1,6978	1,6676	1,6614	1,6901	1,6872	1,6626
Massa específica média das regiões (g/cm³)	1,6852 ± 0,0307			1,6756 ± 0,0195			1,6800 ± 0,0151		
Massa específica média do LAM 6 (g/cm³)	1,6803 ± 0,0201								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.12 – Valores do volume e da massa específica das amostras analisadas do laminado 7 (LAM 7), obtidos por picnometria de hélio

por planimetria de plano

LAM 7									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	7E-BE	7E-C	7E-BD	7C-BE	7C-C	7C-BD	7S-BE	7S-C	7S-BD
Massa (g)	0,8339	0,9237	0,8761	0,8497	0,9351	0,8830	0,8628	0,9340	0,8823
Volume médio (cm³)	0,4922	0,5464	0,5209	0,4865	0,5388	0,5095	0,5015	0,548	0,5246
Massa específica média das amostras (g/cm³)	1,6942	1,6905	1,6819	1,7467	1,7356	1,7332	1,7204	1,7045	1,682
Massa específica média das regiões (g/cm³)	1,6889 ± 0,0063			1,7385 ± 0,0072			1,7023 ± 0,0193		
Massa específica média do LAM 7 (g/cm³)	1,7099 ± 0,0247								

Fonte: (do autor)

A Tabela 5.13 apresenta os valores de massa específica média nas três regiões avaliadas separadamente (entrada, centro e saída) e o valor da massa específica média de cada laminado que foi processado. Levando-se em conta a média da massa específica de todos os compósitos processados, e em todas as regiões analisadas, pode-se considerar o valor médio de massa específica igual (ρ) a $1,66 \pm 0,0567 \text{ g/cm}^3$. Vale ressaltar que, os valores de volume de cada uma das amostras foram usados para a determinação dos vazios pela técnica de porosimetria de mercúrio.

Tabela 5.13 - Valores da massa específica média nas três regiões avaliadas separadamente (entrada, centro e saída) e o valor da massa específica média de cada laminado processado, obtidos por picnometria de hélio

LAMINADOS	LAM 1	LAM 2	LAM 3	LAM 4	LAM 5	LAM 6	LAM 7
Massa específica média na entrada (g/cm³)	$1,6760 \pm 0,0324$	$1,6950 \pm 0,0778$	$1,6351 \pm 0,0394$	$1,6754 \pm 0,0176$	$1,6619 \pm 0,0531$	$1,6852 \pm 0,0307$	$1,6889 \pm 0,0063$
Massa específica média no centro (g/cm³)	$1,6880 \pm 0,0988$	$1,6270 \pm 0,0798$	$1,6254 \pm 0,1116$	$1,6017 \pm 0,0126$	$1,6503 \pm 0,0169$	$1,6756 \pm 0,0195$	$1,7385 \pm 0,0072$
Massa específica média na saída (g/cm³)	$1,6054 \pm 0,0453$	$1,7036 \pm 0,0738$	$1,6472 \pm 0,0293$	$1,6068 \pm 0,0597$	$1,6684 \pm 0,0706$	$1,6800 \pm 0,0151$	$1,7023 \pm 0,0193$
Massa específica média no laminado (g/cm³)	$1,6564 \pm 0,0686$	$1,6752 \pm 0,0761$	$1,6359 \pm 0,0617$	$1,6280 \pm 0,0477$	$1,6602 \pm 0,0457$	$1,6803 \pm 0,0201$	$1,7099 \pm 0,0247$

Fonte: (do autor)

5.3.5 Determinação da fração volumétrica de vazios nos laminados compósitos

A seguir serão apresentados os resultados do volume de vazios encontrados nas amostras analisadas em todos os laminados processados pelas técnicas de Arquimedes, digestão ácida da matriz e porosimetria de mercúrio.

5.3.5.1 Determinação de vazios pelo método de Arquimedes

O método de Arquimedes (ASTM C830) é bastante usado para a determinação da porosidade aparente de materiais cerâmicos. Neste estudo, o objetivo foi estudar e avaliar a eficiência deste método na determinação de vazios em compósitos de resina epóxi e fibra de carbono. Trata-se da determinação da porosidade aparente de materiais a partir da imersão de amostras do material em água e, posteriormente, realizar a pesagem da amostra imersa,

considerando-se o empuxo formado. Outra consideração importante é que o método de Arquimedes só é capaz de quantificar os poros (ou vazios) presentes na superfície do material sob pressão atmosférica. As Tabelas 5.14 a 5.20 apresentam os resultados encontrados de porosidade aparente nos laminados compósitos processados pelo método de Arquimedes.

Tabela 5.14 – Valores de porosidade aparente do laminado 1 (LAM 1), obtidos pelo método de Arquimedes

LAM 1									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	1E-BE	1E-C	1E-BD	1C-BE	1C-C	1C-BD	1S-BE	1S-C	1S-BD
Porosidade aparente (%)	1,7506	1,0349	1,9805	1,5545	0,6994	3,1905	4,0340	2,1958	2,4020
Porosidade aparente média (%)	1,5887 ± 0,4932			1,8148 ± 1,2658			2,8773 ± 1,0071		
Porosidade aparente média do LAM 1 (%)	2,0936 ± 1,0344								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.15 – Valores de porosidade aparente do laminado 2 (LAM 2), obtidos pelo método de Arquimedes

LAM 2									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	2E-BE	2E-C	2E-BD	2C-BE	2C-C	2C-BD	2S-BE	2S-C	2S-BD
Porosidade aparente (%)	1,1696	1,3922	2,2915	2,3393	2,4146	1,7792	2,6079	2,2415	1,9431
Porosidade aparente média (%)	1,6178 ± 0,5940			2,1777 ± 0,3472			2,2642 ± 0,3330		
Porosidade aparente média do LAM 2 (%)	2,0199 ± 0,4883								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.16 – Valores de porosidade aparente do laminado 3 (LAM 3), obtidos pelo método de Arquimedes

LAM 3									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	3E-BE	3E-C	3E-BD	3C-BE	3C-C	3C-BD	3S-BE	3S-C	3S-BD
Porosidade aparente (%)	2,1136	1,4497	2,1066	2,5630	0,9244	2,2766	1,6748	1,4708	1,8467
Porosidade aparente média (%)	1,8900 ± 0,3813			1,9213 ± 0,8752			1,6641 ± 0,1882		
Porosidade aparente média do LAM 3 (%)	1,8251 ± 0,5014								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.17 – Valores de porosidade aparente do laminado 4 (LAM 4), obtidos pelo método de Arquimedes

LAM 4									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	4E-BE	4E-C	4E-BD	4C-BE	4C-C	4C-BD	4S-BE	4S-C	4S-BD
Porosidade aparente (%)	0,9741	0,8931	0,9039	0,6350	0,9924	0,5803	1,8754	1,6853	1,4282
Porosidade aparente média (%)	0,9237 ± 0,0440			0,7359 ± 0,2238			1,6630 ± 0,2244		
Porosidade aparente média do LAM 4 (%)	1,1075 ± 0,4536								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.18 – Valores de porosidade aparente do laminado 5 (LAM 5), obtidos pelo método de Arquimedes

LAM 5									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	5E-BE	5E-C	5E-BD	5C-BE	5C-C	5C-BD	5S-BE	5S-C	5S-BD
Porosidade aparente (%)	3,2566	1,9943	3,0898	1,5889	0,9734	2,2404	2,8768	1,0731	3,4008
Porosidade aparente média (%)	2,7802 ± 0,6857			1,6009 ± 0,6336			2,4502 ± 1,2211		
Porosidade aparente média do LAM 5 (%)	2,2771 ± 0,9318								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.19 – Valores de porosidade aparente do laminado 6 (LAM 6), obtidos pelo método de Arquimedes

LAM 6									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	6E-BE	6E-C	6E-BD	6C-BE	6C-C	6C-BD	6S-BE	6S-C	6S-BD
Porosidade aparente (%)	3,3469	1,4677	2,0066	1,9893	1,2408	3,1050	1,9299	2,8533	2,1269
Porosidade aparente média (%)	2,2737 ± 0,9677			2,1117 ± 0,9381			2,3034 ± 0,4863		
Porosidade aparente media do LAM 6 (%)	2,2296 ± 0,7220								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.20 – Valores de porosidade aparente do laminado 7 (LAM 7), obtidos pelo método de Arquimedes

LAM 7									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	7E-BE	7E-C	7E-BD	7C-BE	7C-C	7C-BD	7S-BE	7S-C	7S-BD
Porosidade aparente (%)	1,9773	1,7039	3,1775	2,7913	2,0939	2,4304	2,7280	2,2886	1,9562
Porosidade aparente média (%)	2,2862 ± 0,7839			2,4385 ± 0,3488			2,3243 ± 0,3871		
Porosidade aparente média do LAM 7 (%)	2,3497 ± 0,4756								

Fonte: (do autor)

A Tabela 5.21 apresenta os valores de porosidade aparente média nas três regiões avaliadas separadamente (entrada, centro e saída) e o valor de cada laminado processado. Observa-se que, apenas os laminados 3 e 4 apresentam valores de porosidade aparente abaixo de 2%, ou seja, somente os laminados 3 e 4 apresentam volumes de vazios considerados adequados para compósitos estruturais processados via RTM quando calculados pelo método de Arquimedes, mas deve-se ressaltar que será realizado o refinamento estatístico, onde será discutida a validade destes resultados.

Tabela 5.21 - Valores da porosidade aparente média nas três regiões avaliadas separadamente (entrada, centro e saída) e o valor da porosidade aparente média de cada laminado processado, obtidos pelo método de Arquimedes

LAMINADOS	LAM 1	LAM 2	LAM 3	LAM 4	LAM 5	LAM 6	LAM 7
Porosidade aparente média na entrada (%)	1,5887 ± 0,4932	1,6178 ± 0,5940	1,8900 ± 0,3813	0,9237 ± 0,0440	2,7802 ± 0,6857	2,2737 ± 0,9677	2,2862 ± 0,7839
Porosidade aparente média no centro (%)	1,8148 ± 1,2658	2,1777 ± 0,3472	1,9213 ± 0,8752	0,7359 ± 0,2238	1,6009 ± 0,6336	2,1117 ± 0,9381	2,4385 ± 0,3488
Porosidade aparente média na saída (%)	2,8773 ± 1,0071	2,2642 ± 0,3330	1,6641 ± 0,1882	1,6630 ± 0,2244	2,4502 ± 1,2211	2,3034 ± 0,4863	2,3243 ± 0,3871
Porosidade aparente média no laminado (%)	2,0936 ± 1,0344	2,0199 ± 0,4883	1,8251 ± 0,5014	1,1075 ± 0,4536	2,2771 ± 0,9318	2,2296 ± 0,7220	2,3497 ± 0,4756

Fonte: (do autor)

5.3.5.2 Determinação de vazios pelo método de digestão ácida da matriz

O método de digestão ácida da matriz (ASTM D3171 – procedimento B) é o mais usado para a determinação da fração volumétrica de materiais compósitos. Consiste na determinação

da porosidade de materiais compósitos a partir da digestão ácida da matriz polimérica, neste caso a resina epóxi, restando ao final do ensaio, somente o reforço, neste caso a fibra de carbono.

Uma consideração importante é que o método de digestão ácida é capaz de quantificar todos os poros contidos no material, ou seja, quantifica tanto os poros abertos quanto os fechados. Paralelamente, este método também é capaz de determinar, além da fração volumétrica de vazios, as frações volumétricas de fibra e matriz dos materiais compósitos. Neste trabalho não serão apresentados os resultados detalhados das frações de fibra e matriz dos laminados compósitos processados. Entretanto, os valores encontrados para as frações volumétricas de fibra ficaram próximos de 60%, de acordo com o cálculo teórico.

As Tabelas 5.22 a 5.28 apresentam os resultados encontrados da fração volumétrica de vazios nos compósitos laminados processados pelo método de digestão ácida da matriz.

Tabela 5.22 – Valores de fração volumétrica de vazios do laminado 1 (LAM 1), obtidos pelo método de digestão ácida da matriz

LAM 1									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	1E-BE	1E-C	1E-BD	1C-BE	1C-C	1C-BD	1S-BE	1S-C	1S-BD
Fração volumétrica de vazios (%)	1,8899	2,0026	1,9026	2,0158	2,0026	2,0290	1,9727	1,9154	2,0054
Fração volumétrica média de vazios (%)	1,9317 ± 0,0617			2,0158 ± 0,0132			1,9645 ± 0,0456		
Fração volumétrica média de vazios do LAM 1 (%)	1,9707 ± 0,0535								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.23 – Valores de fração volumétrica de vazios do laminado 2 (LAM 2), obtidos pelo método de digestão ácida da matriz

LAM 2									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	2E-BE	2E-C	2E-BD	2C-BE	2C-C	2C-BD	2S-BE	2S-C	2S-BD
Fração volumétrica de vazios (%)	1,9405	1,9596	1,9238	1,9788	0,1717	0,1864	1,5577	1,9443	1,8907
Fração volumétrica média de vazios (%)	1,9413 ± 0,0179			0,7790 ± 1,0391			1,7976 ± 0,2095		
Fração volumétrica média de vazios do LAM 2 (%)	1,5059 ± 0,7630								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.24 – Valores de fração volumétrica de vazios do laminado 3 (LAM 3), obtidos pelo método de digestão ácida da matriz

LAM 3									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	3E-BE	3E-C	3E-BD	3C-BE	3C-C	3C-BD	3S-BE	3S-C	3S-BD
Fração volumétrica de vazios (%)	1,9868	1,9990	1,9462	2,0116	2,0030	1,9787	1,9706	1,9584	1,9382
Fração volumétrica média de vazios (%)	1,9773 ± 0,0276			1,9978 ± 0,0171			1,9557 ± 0,0164		
Fração volumétrica média de vazios do LAM 3 (%)	1,9769 ± 0,0257								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.25 – Valores de fração volumétrica de vazios do laminado 4 (LAM 4), obtidos pelo método de digestão ácida da matriz

LAM 4									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	4E-BE	4E-C	4E-BD	4C-BE	4C-C	4C-BD	4S-BE	4S-C	4S-BD
Fração volumétrica de vazios (%)	0,9748	0,9887	1,0326	1,0862	1,6704	1,2298	1,3106	0,9320	1,3776
Fração volumétrica média de vazios (%)	0,9987 ± 0,0302			1,3288 ± 0,3044			1,2067 ± 0,2403		
Fração volumétrica média de vazios do LAM 4 (%)	1,1781 ± 0,2423								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.26 – Valores de fração volumétrica de vazios do laminado 5 (LAM 5), obtidos pelo método de digestão ácida da matriz

LAM 5									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	5E-BE	5E-C	5E-BD	5C-BE	5C-C	5C-BD	5S-BE	5S-C	5S-BD
Fração volumétrica de vazios (%)	2,0116	1,6293	1,9462	2,0376	1,9321	1,9662	1,6835	1,9338	2,0182
Fração volumétrica média de vazios (%)	1,8624 ± 0,2045			1,9786 ± 0,0538			1,8785 ± 0,1741		
Fração volumétrica média de vazios do LAM 5 (%)	1,9065 ± 0,1474								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.27 – Valores de fração volumétrica de vazios do laminado 6 (LAM 6), obtidos pelo método de digestão ácida da matriz

LAM 6									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	6E-BE	6E-C	6E-BD	6C-BE	6C-C	6C-BD	6S-BE	6S-C	6S-BD
Fração volumétrica de vazios (%)	1,0338	1,0060	1,0398	1,1133	1,7047	1,2511	1,3589	1,0265	1,3776
Fração volumétrica média de vazios (%)	1,0265 ± 0,0180			1,3564 ± 0,3094			1,2543 ± 0,1975		
Fração volumétrica média de vazios do LAM 6 (%)	1,2124 ± 0,2349								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.28 – Valores de fração volumétrica de vazios do laminado 7 (LAM 7), obtidos pelo método de digestão ácida da matriz

LAM 7									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	7E-BE	7E-C	7E-BD	7C-BE	7C-C	7C-BD	7S-BE	7S-C	7S-BD
Fração volumétrica de vazios (%)	1,0685	1,0407	1,0763	1,1471	1,7544	1,2973	1,4221	1,0870	1,4275
Fração volumétrica média de vazios (%)	1,0618 ± 0,0187			1,3996 ± 0,3163			1,3122 ± 0,1950		
Fração volumétrica média de vazios do LAM 7 (%)	1,2579 ± 0,2401								

Fonte: (do autor)

A Tabela 5.29 apresenta os valores de fração volumétrica média de vazios nas três regiões avaliadas separadamente (entrada, centro e saída) e o valor médio da fração volumétrica de vazios. Observa-se que todos os laminados processados apresentam valores de fração volumétrica de vazios abaixo de 2%. Estes valores se mostram adequados para compósitos estruturais processados via RTM, mas deve-se ressaltar que será realizado o refinamento estatístico, onde será discutida a validade destes resultados.

Tabela 5.29 - Valores da fração volumétrica média de vazios nas três regiões avaliadas separadamente (entrada, centro e saída) e o valor da fração volumétrica média de vazios de cada laminado processado, obtidos pela técnica de digestão ácida da matriz

LAMINADOS	LAM 1	LAM 2	LAM 3	LAM 4	LAM 5	LAM 6	LAM 7
Fração volumétrica média de vazios na entrada (%)	1,9317 ± 0,0617	1,9413 ± 0,0179	1,9773 ± 0,0276	0,9987 ± 0,0302	1,8624 ± 0,2045	1,0265 ± 0,0180	1,0618 ± 0,0187
Fração volumétrica média de vazios no centro (%)	2,0158 ± 0,0132	0,7790 ± 1,0391	1,9978 ± 0,0171	1,3288 ± 0,3044	1,9786 ± 0,0538	1,3564 ± 0,3094	1,3996 ± 0,3163
Fração volumétrica média de vazios na saída (%)	1,9645 ± 0,0456	1,7976 ± 0,2095	1,9557 ± 0,0164	1,2067 ± 0,2403	1,8785 ± 0,1741	1,2543 ± 0,1975	1,3122 ± 0,1950
Fração volumétrica média de vazios no laminado (%)	1,9767 ± 0,0535	1,5059 ± 0,7630	1,9769 ± 0,0257	1,1781 ± 0,2433	1,9065 ± 0,1474	1,2124 ± 0,2349	1,2579 ± 0,2401

Fonte: (do autor)

5.3.5.3 Determinação de vazios pela técnica de porosimetria de mercúrio

A técnica de porosimetria de mercúrio é bastante utilizada para a quantificação de vazios na caracterização de materiais como, por exemplo, catalisadores. Assim, o objetivo foi estudar e avaliar a eficiência desta técnica na determinação de vazios em compósitos de resina epóxi e fibra de carbono.

A porosimetria de mercúrio consiste na determinação da porosidade de materiais a partir da intrusão de mercúrio metálico em duas estações de medição, uma de baixa pressão e outra de alta pressão.

Uma consideração importante é que esta técnica é capaz de quantificar somente os poros que apresentam conexão com o meio externo, ou seja, só quantifica os vazios presentes na superfície. Devido à elevada pressão de trabalho (33000 psi ou 227,5 MPa) pode ser ainda capaz de quantificar vazios com conexão com o meio externo mas que, por ventura, apresente uma profundidade relevante. Paralelamente, esta técnica também permite determinar a distribuição dos vazios e a massa específica aparente do compósito.

As Tabelas 5.30 a 5.36 apresentam os resultados encontrados de vazios nos laminados compósitos processados pela técnica de porosimetria de mercúrio.

Tabela 5.30 – Valores de fração volumétrica de vazios do laminado 1 (LAM 1), obtidos pela técnica de porosimetria de mercúrio

LAM 1									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	1E-BE	1E-C	1E-BD	1C-BE	1C-C	1C-BD	1S-BE	1S-C	1S-BD
Fração volumétrica de vazios (%)	1,1079	1,8927	1,9519	2,9536	0,3842	3,6699	1,9951	0,5143	1,8595
Fração volumétrica média de vazios (%)	1,6508 ± 0,4711			2,3359 ± 1,7278			1,4563 ± 0,8186		
Fração volumétrica média de vazios do LAM 1 (%)	1,8143 ± 1,0627								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.31 – Valores de fração volumétrica de vazios do laminado 2 (LAM 2), obtidos pela técnica de porosimetria de mercúrio

LAM 2									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	2E-BE	2E-C	2E-BD	2C-BE	2C-C	2C-BD	2S-BE	2S-C	2S-BD
Fração volumétrica de vazios (%)	2,0059	1,9569	1,7379	1,7706	2,1265	1,9653	1,8835	1,7412	1,2720
Fração volumétrica média de vazios (%)	1,9002 ± 0,1427			1,9541 ± 0,1782			1,6322 ± 0,3200		
Fração volumétrica média de vazios do LAM 2 (%)	1,8289 ± 0,2468								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.32 – Valores de fração volumétrica de vazios do laminado 3 (LAM 3), obtidos pela técnica de porosimetria de mercúrio

LAM 3									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	3E-BE	3E-C	3E-BD	3C-BE	3C-C	3C-BD	3S-BE	3S-C	3S-BD
Fração volumétrica de vazios (%)	1,9572	1,7774	1,5038	1,5957	1,5247	1,6652	1,1599	1,8857	1,5301
Fração volumétrica média de vazios (%)	1,7461 ± 0,2283			1,5952 ± 0,0703			1,5252 ± 0,3629		
Fração volumétrica média de vazios do LAM 3 (%)	1,6222 ± 0,2382								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.33 – Valores de fração volumétrica de vazios do laminado 4 (LAM 4), obtidos pela técnica de porosimetria de mercúrio

LAM 4									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	4E-BE	4E-C	4E-BD	4C-BE	4C-C	4C-BD	4S-BE	4S-C	4S-BD
Fração volumétrica de vazios (%)	1,7703	1,4520	1,6396	1,7901	1,9240	1,8076	2,0638	1,9725	1,8952
Fração volumétrica média de vazios (%)	1,6206 ± 0,1600			1,8406 ± 0,0728			1,9772 ± 0,0844		
Fração volumétrica média de vazios do LAM 4 (%)	1,8128 ± 0,1838								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.34 – Valores de fração volumétrica de vazios do laminado 5 (LAM 5), obtidos pela técnica de porosimetria de mercúrio

LAM 5									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	5E-BE	5E-C	5E-BD	5C-BE	5C-C	5C-BD	5S-BE	5S-C	5S-BD
Fração volumétrica de vazios (%)	1,2951	1,3819	2,6884	1,9878	1,9340	1,2667	1,9164	1,5620	1,5014
Fração volumétrica média de vazios (%)	1,7885 ± 0,7806			1,7295 ± 0,4017			1,6599 ± 0,2242		
Fração volumétrica média de vazios do LAM 5 (%)	1,7260 ± 0,4564								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.35 – Valores de fração volumétrica de vazios do laminado 6 (LAM 6), obtidos pela técnica de porosimetria de mercúrio

LAM 6									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	6E-BE	6E-C	6E-BD	6C-BE	6C-C	6C-BD	6S-BE	6S-C	6S-BD
Fração volumétrica de vazios (%)	1,8725	1,8290	1,9828	1,8707	1,8671	2,0771	2,0297	1,4323	1,9928
Fração volumétrica média de vazios (%)	1,8948 ± 0,0793			1,9383 ± 0,1202			1,8183 ± 0,3348		
Fração volumétrica média de vazios do LAM 6 (%)	1,8838 ± 0,1897								

Fonte: (do autor)

Tabela 5.36 – Valores de fração volumétrica de vazios do laminado 7 (LAM 7), obtidos pela técnica de porosimetria de mercúrio

LAM 7									
AMOSTRAS	ENTRADA			CENTRO			SAÍDA		
	7E-BE	7E-C	7E-BD	7C-BE	7C-C	7C-BD	7S-BE	7S-C	7S-BD
Fração volumétrica de vazios (%)	1,4746	1,6185	1,7113	1,5344	1,8395	1,8106	1,8155	1,7168	1,9270
Fração volumétrica média de vazios (%)	1,6015 ± 0,1193			1,7282 ± 0,1684			1,8198 ± 0,1052		
Fração volumétrica média de vazios do LAM 7 (%)	1,7165 ± 0,1498								

Fonte: (do autor)

A Tabela 5.37 apresenta os valores de fração volumétrica média de vazios nas três regiões avaliadas separadamente (entrada, centro e saída) e o valor médio de cada laminado que foi processado. Observa-se que, todos os laminados processados apresentam valores de fração volumétrica de vazios abaixo de 2%. Esses valores se mostram adequados para compósitos estruturais processados via RTM, mas deve-se ressaltar que será realizado o refinamento estatístico, onde será discutida a validade destes resultados.

Tabela 5.37 – Valores de vazios nas três regiões avaliadas separadamente (entrada, centro e saída) e o valor médio de vazios de cada laminado processado, obtidos pela técnica de porosimetria de mercúrio

LAMINADOS	LAM 1	LAM 2	LAM 3	LAM 4	LAM 5	LAM 6	LAM 7
Média de vazios na entrada (%)	1,6508 ± 0,4711	1,9002 ± 0,1427	1,7461 ± 0,2283	1,6206 ± 0,1600	1,7885 ± 0,7806	1,8948 ± 0,0793	1,6015 ± 0,1193
Média de vazios no centro (%)	2,3359 ± 1,7278	1,9541 ± 0,1782	1,5952 ± 0,0703	1,8406 ± 0,0728	1,7295 ± 0,4017	1,9383 ± 0,1202	1,7282 ± 0,1684
Média de vazios na saída (%)	1,4563 ± 0,8186	1,6322 ± 0,3200	1,5252 ± 0,3629	1,9772 ± 0,0844	1,6599 ± 0,2242	1,8183 ± 0,3348	1,8198 ± 0,1052
Média de vazios no laminado (%)	1,8143 ± 1,0627	1,8289 ± 0,2468	1,6222 ± 0,2382	1,8128 ± 0,1838	1,7260 ± 0,4564	1,8838 ± 0,1897	1,7165 ± 0,1498

Fonte: (do autor)

5.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS DOS RESULTADOS DE VAZIOS

A seguir são apresentadas as análises estatísticas dos resultados da quantidade de vazios, obtidos pelos diferentes métodos estudados (Arquimedes, digestão ácida e porosimetria de mercúrio). Ressaltando que, todos os cálculos estatísticos foram realizados com 95% de intervalo de confiança, utilizando o *software* estatístico *Minitab*®16.

Primeiramente, são apresentados os testes de ANOVA para as três metodologias com o

objetivo de se avaliar a influência dos fatores de processamento estudados na variável resposta, no caso, as quantidades de vazios.

Em seguida, são apresentadas as análises para se verificar a influência individual de cada um dos fatores de entrada na variável resposta, ou seja, verificar a influência de cada um dos fatores de processamento na quantidade medida de vazios.

Por fim, são apresentadas as superfícies de contorno onde pode-se evidenciar, de maneira mais clara, as melhores condições de processamento para a obtenção de compósitos com baixo volume de vazios.

5.4.1 Análises estatísticas nos resultados de vazios determinados pelo método de Arquimedes

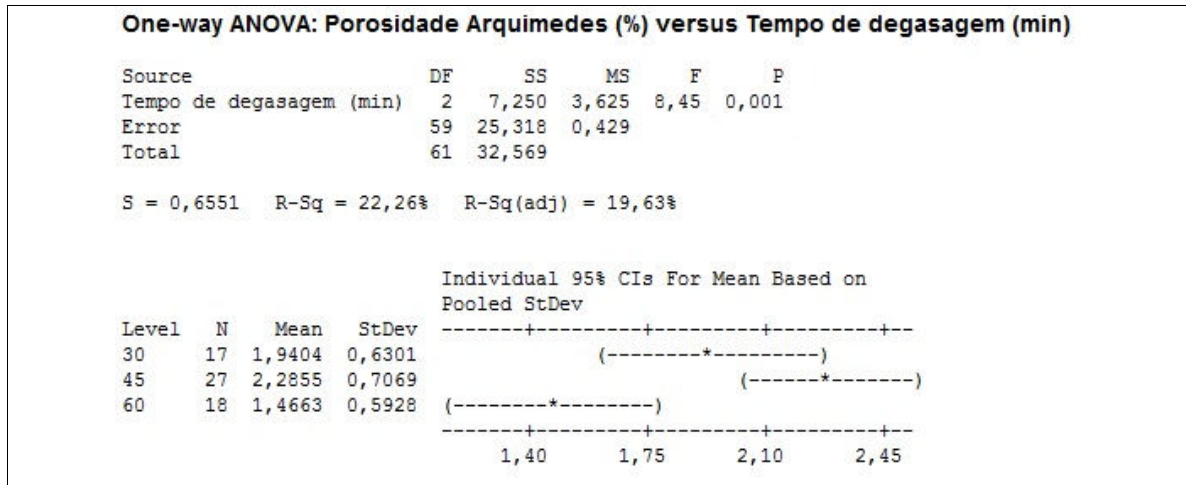
5.4.1.1 Avaliação da influência dos fatores de processamento nos resultados de vazios

As Figuras 5.24 a 5.26 apresentam os testes de análise de variância (ANOVA) realizados nos resultados de vazios obtidos no método de Arquimedes. E a Tabela 5.38 apresenta os valores de p-valor e F calculados para cada um dos fatores. Lembrando que o valor de p-valor é a probabilidade de se obter um teste estatístico que é pelo menos tão extremo quanto o valor calculado se a hipótese nula é verdadeira e que o valor do F avalia a relação entre as variâncias da resposta em relação ao fator de estudo. Trata-se de um cálculo estatístico que, por sua vez, está relacionado ao intervalo de confiança. Na ANOVA, os fatores p-valor e F precisam convergir da seguinte forma: p-valor “baixo” e F “alto”.

Como todos os valores de p-valor são inferiores a 0,05, pode-se afirmar que todos os fatores possuem influência significativa na variável resposta, ou seja, todos os parâmetros de processamento estudados apresentam influência nos valores de vazios determinados pelo método de Arquimedes.

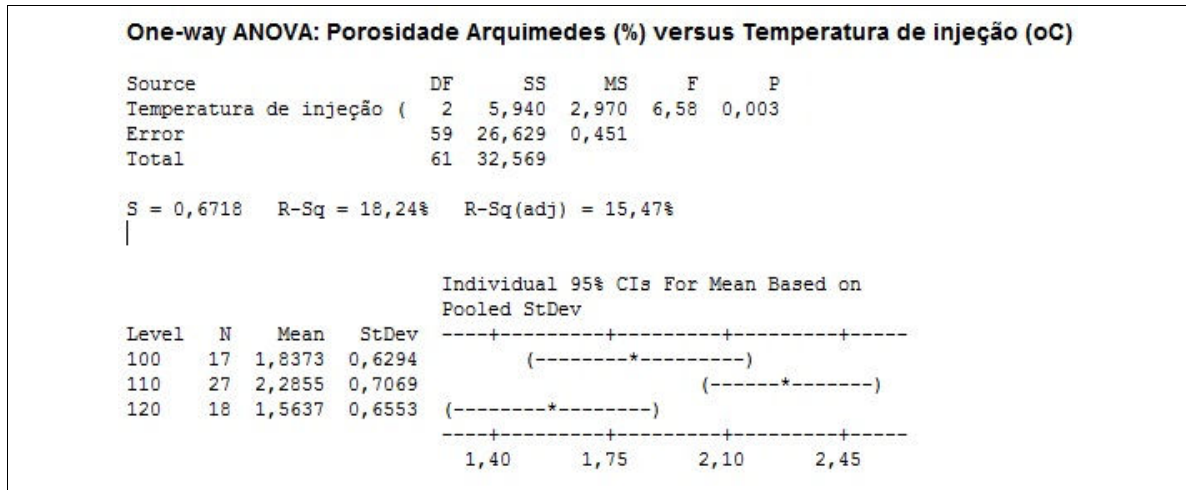
Analisando os resultados do fator F, observa-se que o tempo de degasagem e a temperatura de cura são os fatores que exercem mais influência na variável resposta.

Figura 5.24 – ANOVA: porosidade de Arquimedes (%) em função da tempo de degasagem da resina (min)



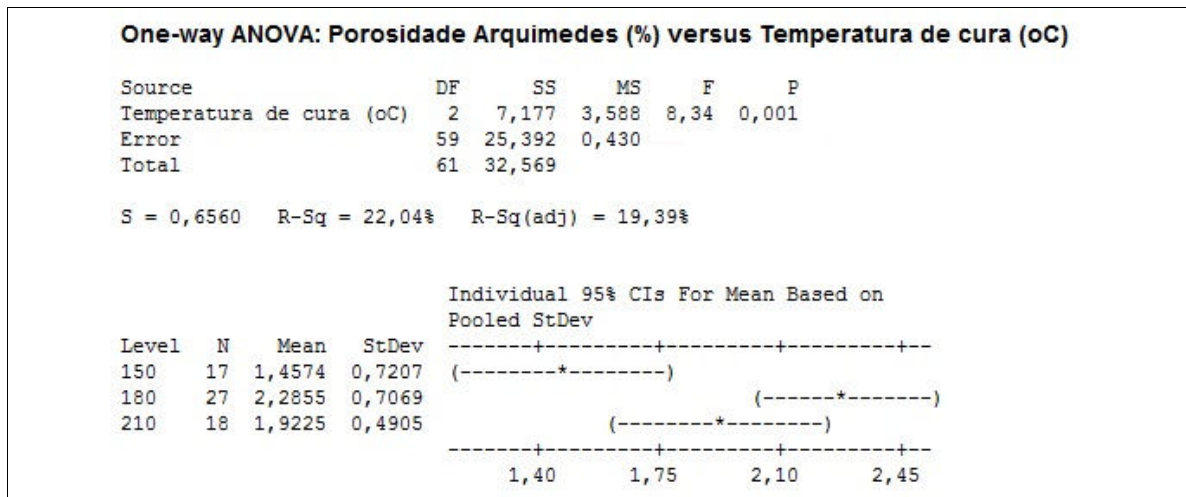
Fonte: (do autor)

Figura 5.25 – ANOVA: porosidade de Arquimedes (%) em função da temperatura de injeção (°C)



Fonte: (do autor)

Figura 5.26 – ANOVA: porosidade de Arquimedes (%) em função da temperatura de cura (°C)



Fonte: (do autor)

Tabela 5.38 - Valores de p-valor de F calculados para os fatores de processamento a partir dos resultados de vazios obtidos no método de Arquimedes

Fatores	p-valor	F
Tempo de degasagem (min)	0,001	8,45
Temperatura de injeção (°C)	0,003	6,58
Temperatura de cura (°C)	0,001	8,34

Fonte: (do autor)

5.4.1.2 Avaliação da influência individual dos fatores de processamento na variável resposta

A seguir são apresentados os resultados da análise da influência individual (*Interval Plot*) dos fatores de entrada estudados nos valores de vazios obtidos no método de Arquimedes (variável resposta).

As Figuras 5.27, 5.28 e 5.29 apresentam a influência do tempo de degasagem, da temperatura de injeção e da temperatura de cura nos resultados de vazios obtidos pelo método de Arquimedes, respectivamente.

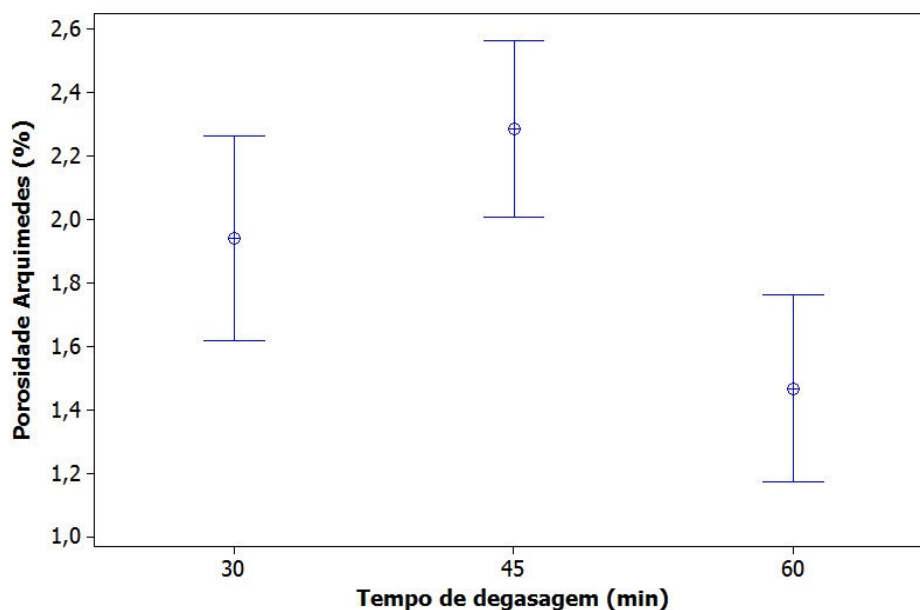
Analisando a influência individual do fator tempo de degasagem nos resultados de vazios (Figura 5.27), observa-se que a menor quantidade de vazios foi obtida quando utilizou-se o tempo de degasagem de 60 min, ou seja, maiores tempos de degasagem favorecem a obtenção de menores quantidades de vazios. Observa-se também que, embora os resultados de porcentagem de vazios para tempos de degasagem entre 30 e 45 min apresentem uma pequena diferença na sua distribuição, a média dos resultados entre 30 e 45 min está próxima, fazendo com que exista até uma sobreposição de resultados da porcentagem de vazios. Assim, pode-se assumir que o comportamento em termos da quantidade de vazios para tempos de degasagem inferiores a 45 min é estatisticamente igual.

Analisando a influência individual do fator temperatura de injeção nos resultados de vazios (Figura 5.28), observa-se que os menores resultados de porcentagem de vazios foram obtidos quando utilizou-se a temperatura alta de injeção (120°C), ou seja, temperaturas de injeção superiores a 110°C favorecem a obtenção de menores quantidades de vazios.

Analisando agora a influência individual do fator temperatura de cura nos resultados de vazios (Figura 5.29), observa-se que os menores resultados de porcentagem de vazios foram obtidos quando utilizou-se a menor temperatura de cura (150°C), ou seja, temperaturas de cura menores favorecem a obtenção de menores quantidades de vazios. Observa-se também que, os resultados médios de porcentagem de vazios apresentam-se próximos, ou seja, em

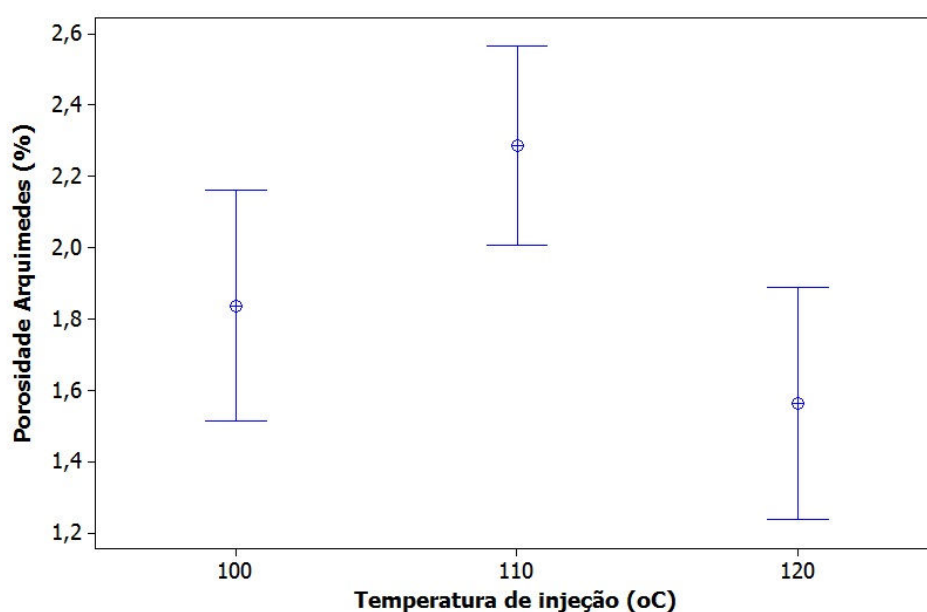
função da dispersão dos resultados, estão praticamente sobrepostos uns aos outros, para as temperaturas de cura iguais a 180°C e 210°C. Dessa maneira, pode-se assumir que o comportamento em termos da quantidade de vazios para temperatura de cura superiores a 180°C sejam estatisticamente iguais.

Figura 5.27 – Influência do tempo de degasagem nos resultados de vazios obtidos pelo método de Arquimedes



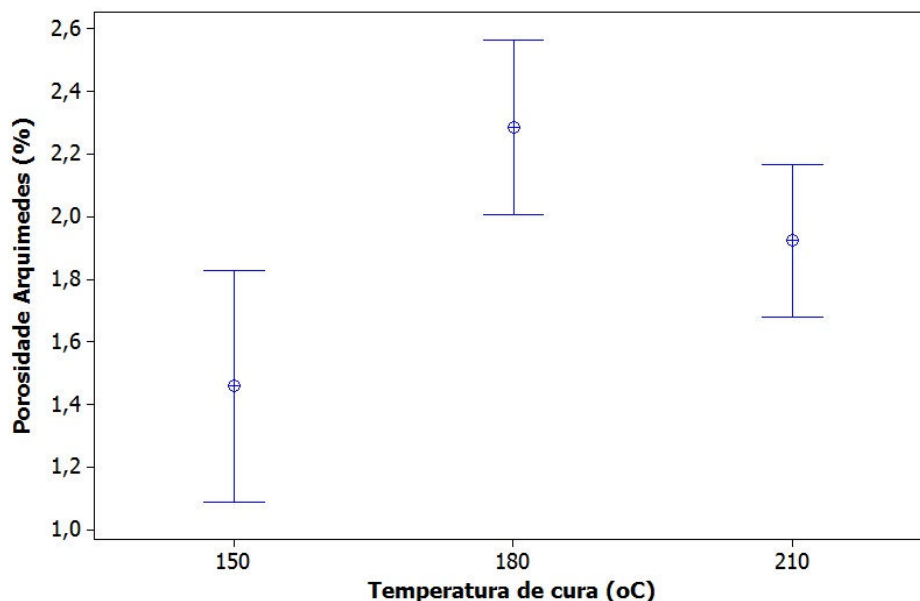
Fonte: (do autor)

Figura 5.28 – Influência da temperatura de injeção nos resultados de vazios obtidos pelo método de Arquimedes



Fonte: (do autor)

Figura 5.29 – Influência da temperatura de cura nos resultados de vazios obtidos pelo método de Arquimedes



Fonte: (do autor)

5.4.1.3 Superfícies de respostas

A seguir são apresentadas as superfícies de respostas, também conhecidas como superfícies de contorno, evidenciando a influência dos fatores de entrada estudados nos valores de vazios obtidos pelo método de Arquimedes (variável resposta).

As Figuras 5.30, 5.31 e 5.32 apresentam as superfícies de contorno geradas a partir das correlações dos fatores tempo de degasagem e temperatura de injeção, correlação dos fatores temperatura de injeção e temperatura de cura e a correlação dos fatores de entrada tempo de degasagem e temperatura de cura, respectivamente.

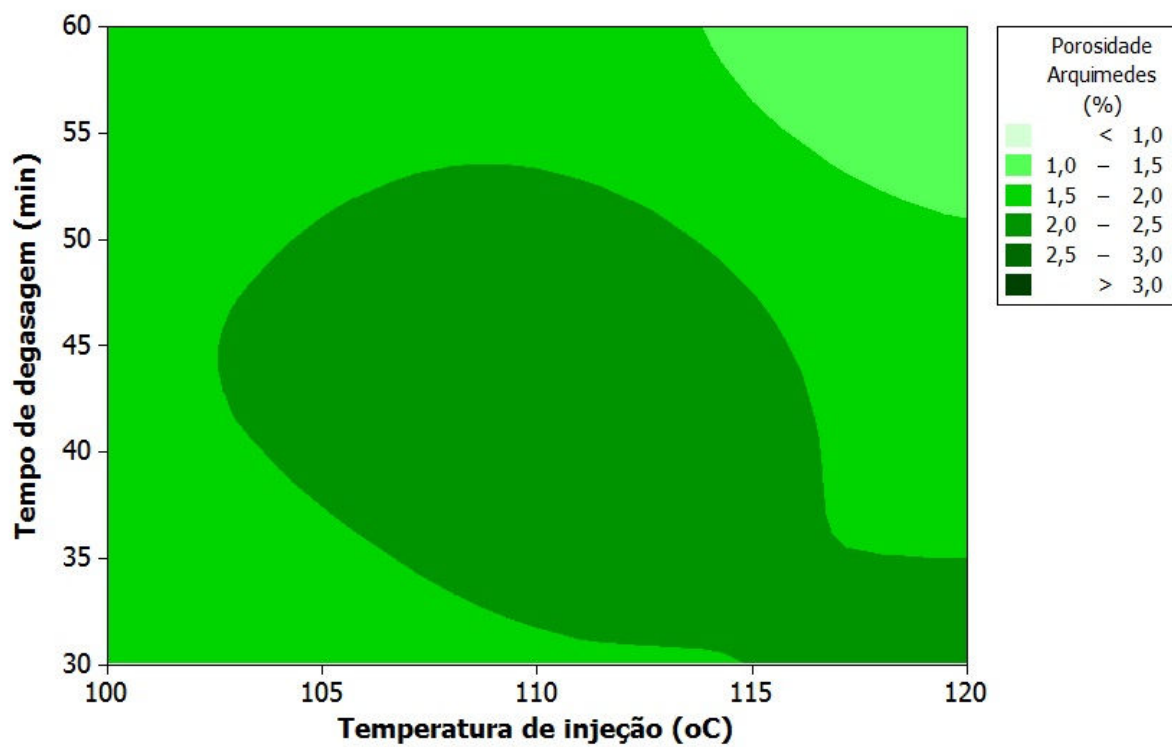
Analisando a superfície de contorno obtida para a correlação dos fatores tempo de degasagem e temperatura de injeção (Figura 5.30), observa-se que os menores resultados de porcentagem de vazios são obtidos para valores de temperaturas de injeção superiores a 114°C e para tempos de degasagem maiores que 52 min.

Analisando a superfície de contorno obtida para a correlação dos fatores temperatura de injeção e temperatura de cura (Figura 5.31), observa-se que os menores valores de porcentagem de vazios são obtidos para temperaturas de cura inferiores a 168°C e para temperaturas de injeção superiores a 114°C.

Por fim, analisando a superfície de contorno obtida para a correlação dos fatores de entrada tempo de degasagem e temperatura de cura (Figura 5.32), observa-se que as menores

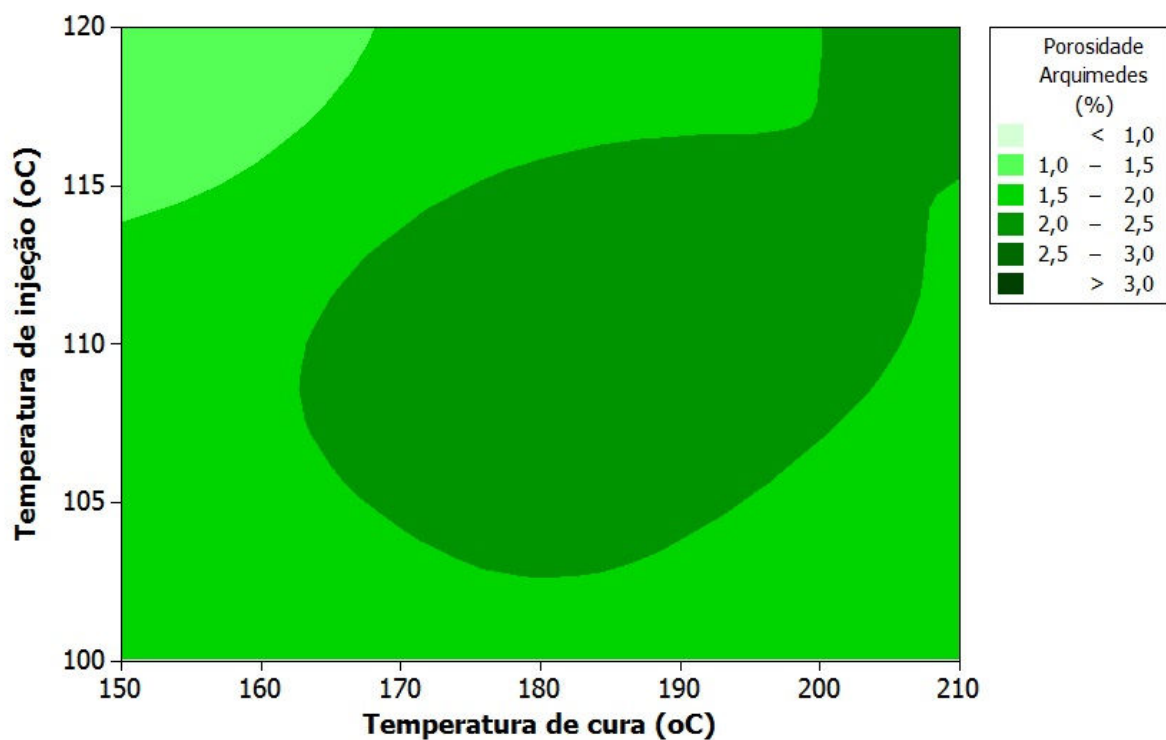
porcentagens de vazios são obtidas para tempos de degasagem superiores a 52 min e para temperaturas de cura inferiores a 168°C.

Figura 5.30 – Superfície de contorno para a porosidade Arquimedes (%): correlação entre os fatores de entrada tempo degasagem e temperatura de injeção



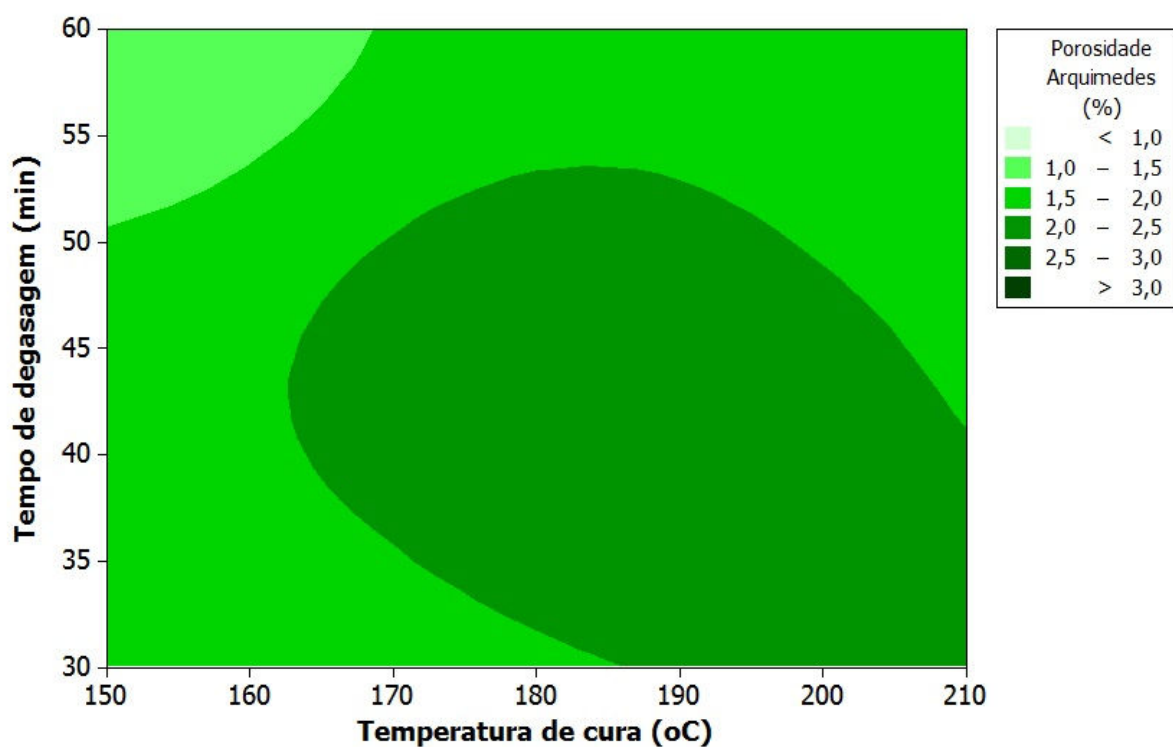
Fonte: (do autor)

Figura 5.31 – Superfície de contorno para a porosidade Arquimedes (%): correlação entre os fatores de entrada temperatura de injeção e temperatura de cura



Fonte: (do autor)

Figura 5.32 – Superfície de contorno para a porosidade Arquimedes (%): correlação entre os fatores de entrada tempo de degasagem e temperatura de cura



Fonte: (do autor)

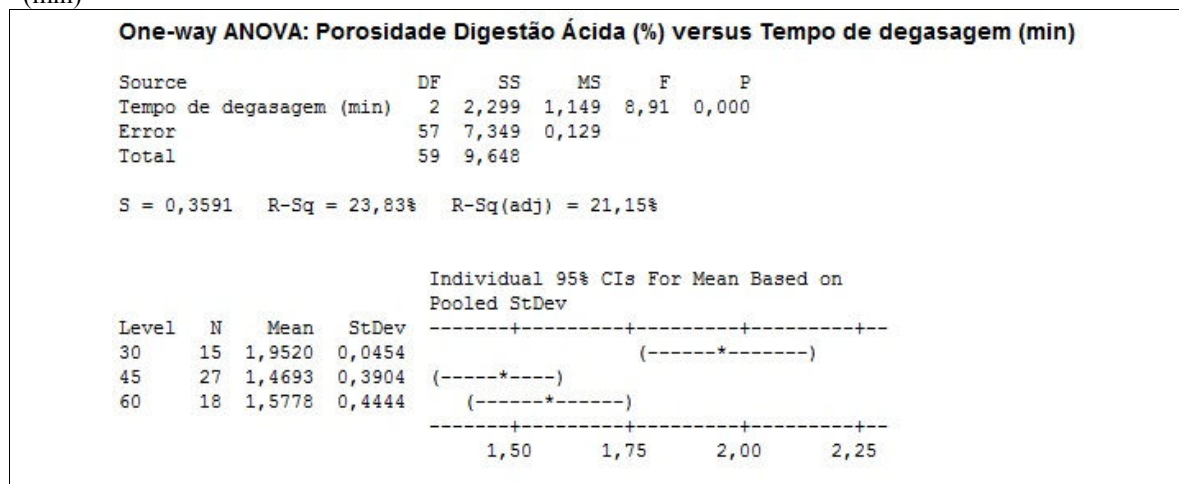
5.4.2 Análises estatísticas dos resultados de vazios determinados pelo método de digestão ácida da matriz

5.4.2.1 Avaliação da influência dos fatores de processamento nos resultados de vazios

As Figuras 5.33 a 5.35 apresentam os testes de análise de variância (ANOVA) realizados nos resultados de vazios obtidos no método de digestão ácida. E a Tabela 5.39 apresenta os valores de p-valor e F calculados para cada um dos fatores. Como todos os valores de p-valor são inferiores a 0,05, pode-se afirmar que todos os fatores possuem influência significativa na variável resposta, ou seja, todos os parâmetros de processamento estudados apresentam influência nos valores de vazios determinados pelo método de digestão ácida.

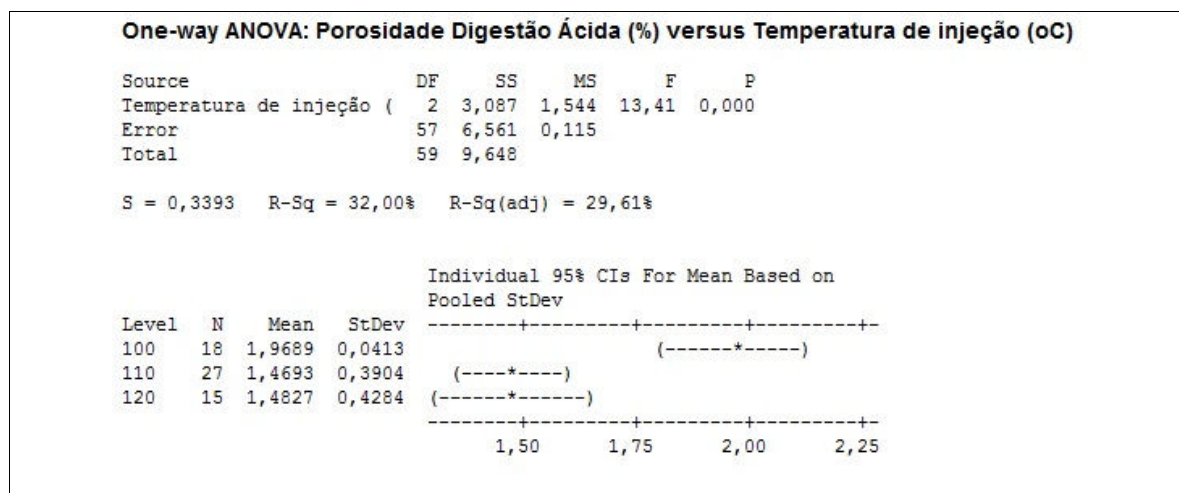
Analizando os resultados do fator F, observa-se que o fator temperatura de injeção apresenta o maior valor de F ($F = 13,41$), sendo este valor consideravelmente superior aos demais resultados dos outros fatores. Esse fato evidencia que a temperatura de injeção é o parâmetro de processamento mais relevante para a variável resposta (% de vazios), seguido da temperatura de cura e por fim do tempo de degasagem.

Figura 5.33 – ANOVA: porosidade via digestão ácida (%) em função da tempo de degasagem da resina (min)



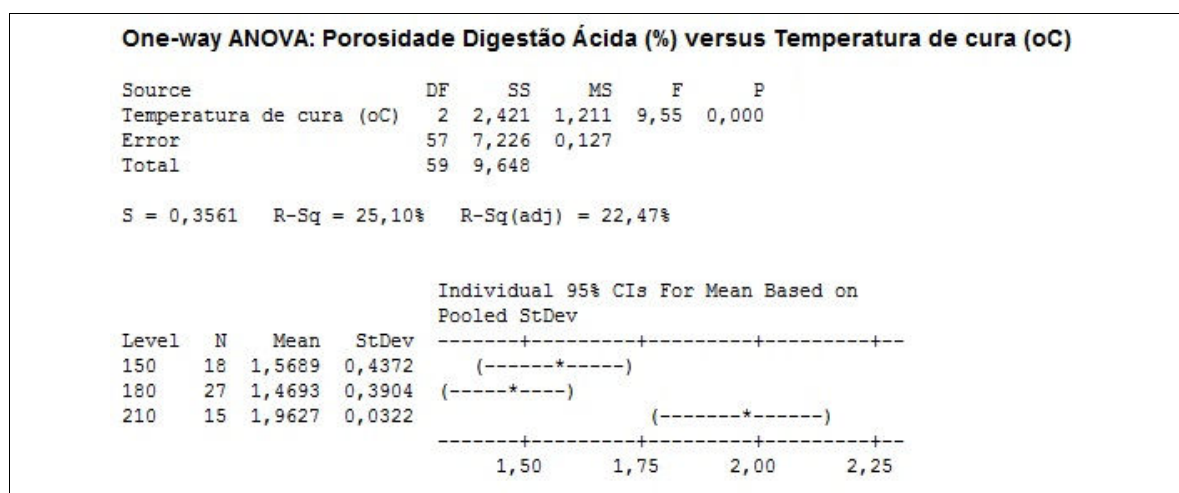
Fonte: (do autor)

Figura 5.34 – ANOVA: porosidade via digestão ácida (%) em função da temperatura de injeção (°C)



Fonte: (do autor)

Figura 5.35 – ANOVA: porosidade via digestão ácida (%) em função da temperatura de cura (°C)



Fonte: (do autor)

Tabela 5.39 - Valores de p-valor de F calculados para os fatores de processamento a partir dos resultados de vazios obtidos no método de digestão ácida

Fatores	p-valor	F
Tempo de degasagem (min)	0,000	8,91
Temperatura de injeção (°C)	0,000	13,41
Temperatura de cura (°C)	0,000	9,55

Fonte: (do autor)

5.4.2.2 Avaliação da influência individual dos fatores de processamento na variável resposta

A seguir são apresentados os resultados da análise da influência individual (*Interval Plot*) dos fatores de entrada estudados nos valores de vazios obtidos no método de digestão ácida da matriz (variável resposta).

As Figuras 5.36, 5.37 e 5.38 apresentam a influência do tempo de degasagem, da temperatura de injeção e da temperatura de cura nos resultados de vazios obtidos pelo método de digestão ácida da matriz, respectivamente.

Analizando a influência individual do fator tempo de degasagem nos resultados de vazios obtidos na digestão ácida (Figura 5.36), observa-se que para a condição de processamento em que foi empregado o menor tempo de degasagem (30 min), foram obtidos os maiores valores de porcentagem de vazios. Para tempos de degasagem superiores a 45 min foram obtidos valores menores de porcentagem de vazios. Portanto, a menor quantidade de vazios é obtida para maiores tempos de degasagem.

Observa-se também que, embora os resultados de porcentagem de vazios para tempos de degasagem entre 45 e 60 min apresente uma pequena diferença na sua distribuição, a média dos resultados entre 45 e 60 min está próxima, fazendo com que exista até uma sobreposição de resultados da porcentagem de vazios. Assim, pode-se assumir que o comportamento em termos da quantidade de vazios para tempos de degasagem superiores a 45 min é estatisticamente igual, porém os resultados com 45 min apresentam menor dispersão.

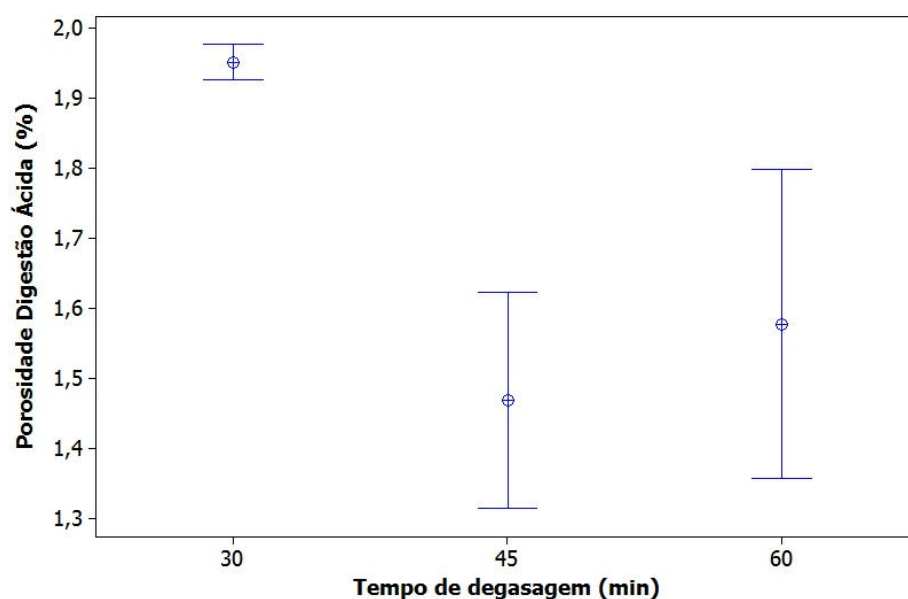
Analizando a influência individual da temperatura de injeção nos resultados de vazios obtidos na digestão ácida (Figura 5.37), observa-se que para a condição de processamento em que foi empregada a menor temperatura de injeção (100°C), foram obtidos os maiores valores de porcentagem de vazios. Para temperaturas de injeção superiores a 110°C foram obtidos valores menores de porcentagem de vazios. Portanto, a menor quantidade de vazios é obtida para temperaturas de injeção mais elevadas.

Observa-se também que, embora os resultados de porcentagem de vazios para temperaturas de injeção entre 110°C e 120°C apresentem uma pequena diferença na sua distribuição, a média dos resultados entre 110°C e 120°C está próxima, fazendo com que exista até uma sobreposição de resultados da porcentagem de vazios. Assim, pode-se assumir que o comportamento em termos da quantidade de vazios para temperaturas superiores a 110°C é estatisticamente igual.

Analizando agora a influência individual do fator temperatura de cura nos resultados de vazios (Figura 5.38), observa-se que os menores resultados de porcentagem de vazios foram

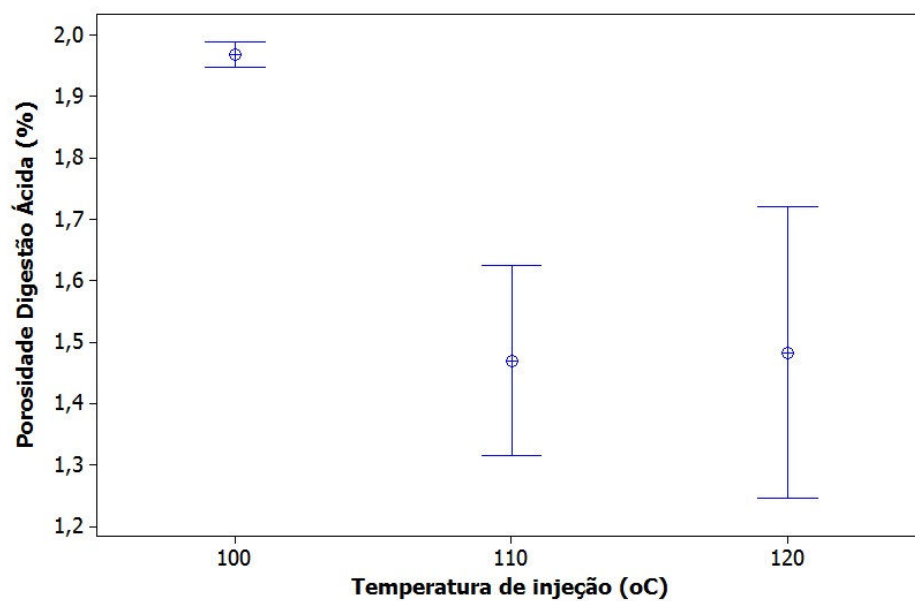
obtidos quando utilizou-se temperaturas de cura inferiores a 180°C, ou seja, temperaturas de cura menores favorecem a obtenção de menores quantidades de vazios. Observa-se também que, os resultados médios de porcentagem de vazios apresentam-se próximos, ou seja, praticamente sobrepostos uns aos outros para valores de temperatura de cura entre 150°C e 180°C. Assim, pode-se assumir que o comportamento em termos da quantidade de vazios para temperaturas de cura inferiores a 180°C é estatisticamente igual.

Figura 5.36 – Influência do tempo de degasagem nos resultados de vazios obtidos pelo método de digestão ácida



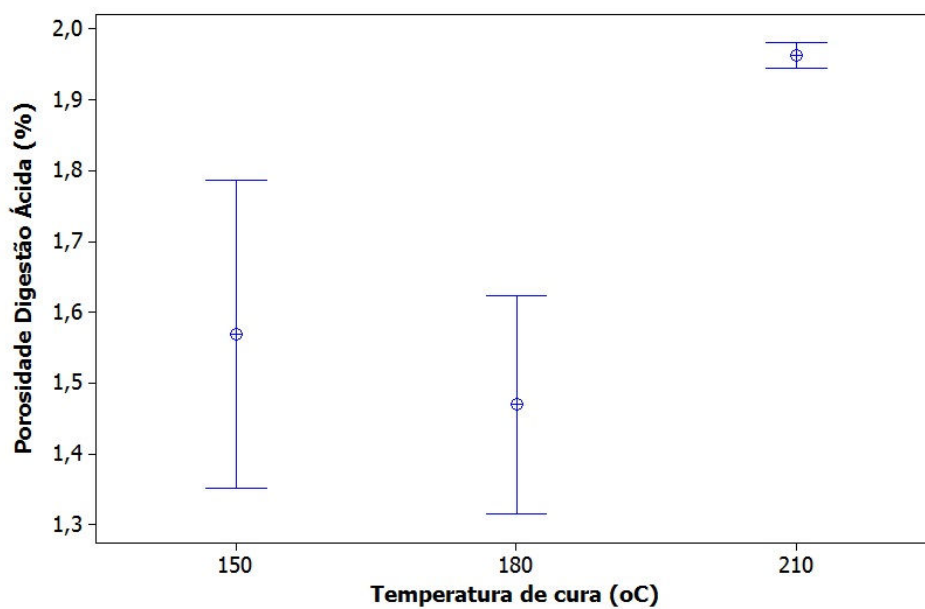
Fonte: (do autor)

Figura 5.37 – Influência da temperatura de injeção nos resultados de vazios obtidos pelo método de digestão ácida



Fonte: (do autor)

Figura 5.38 – Influência da temperatura de cura nos resultados de vazios obtidos pelo método de digestão ácida



Fonte: (do autor)

5.4.2.3 Superfícies de respostas

A seguir são apresentadas as superfícies de respostas (ou de contorno), evidenciando a influência dos fatores de entrada estudados nos valores de vazios obtidos no método de digestão ácida da matriz (variável resposta).

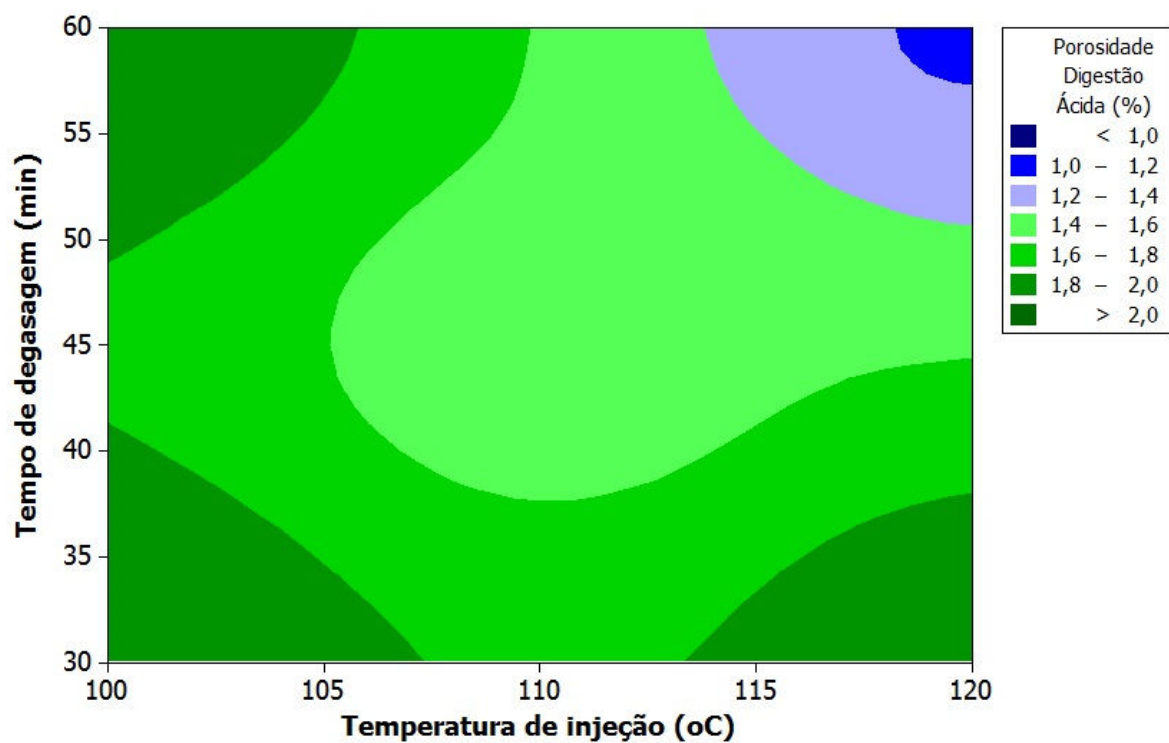
As Figuras 5.39, 5.40 e 5.41 apresentam as superfícies de contorno geradas a partir da correlação dos fatores tempo de degasagem e temperatura de injeção, correlação dos fatores temperatura de injeção e temperatura de cura e a correlação dos fatores de entrada tempo de degasagem e temperatura de cura, respectivamente.

Analizando a superfície de contorno obtida para a correlação dos fatores tempo de degasagem e temperatura de injeção (Figura 5.39), observa-se que os menores resultados de porcentagem de vazios são obtidos para valores de temperaturas de injeção superiores a 114°C e para tempos de degasagem maiores que 51 min.

Analizando a superfície de contorno obtida para a correlação dos fatores temperatura de injeção e temperatura de cura (Figura 5.40), observa-se que os menores resultados de porcentagem de vazios são obtidos para valores de temperaturas de cura inferiores a 169°C e para temperaturas de injeção superiores a 114°C.

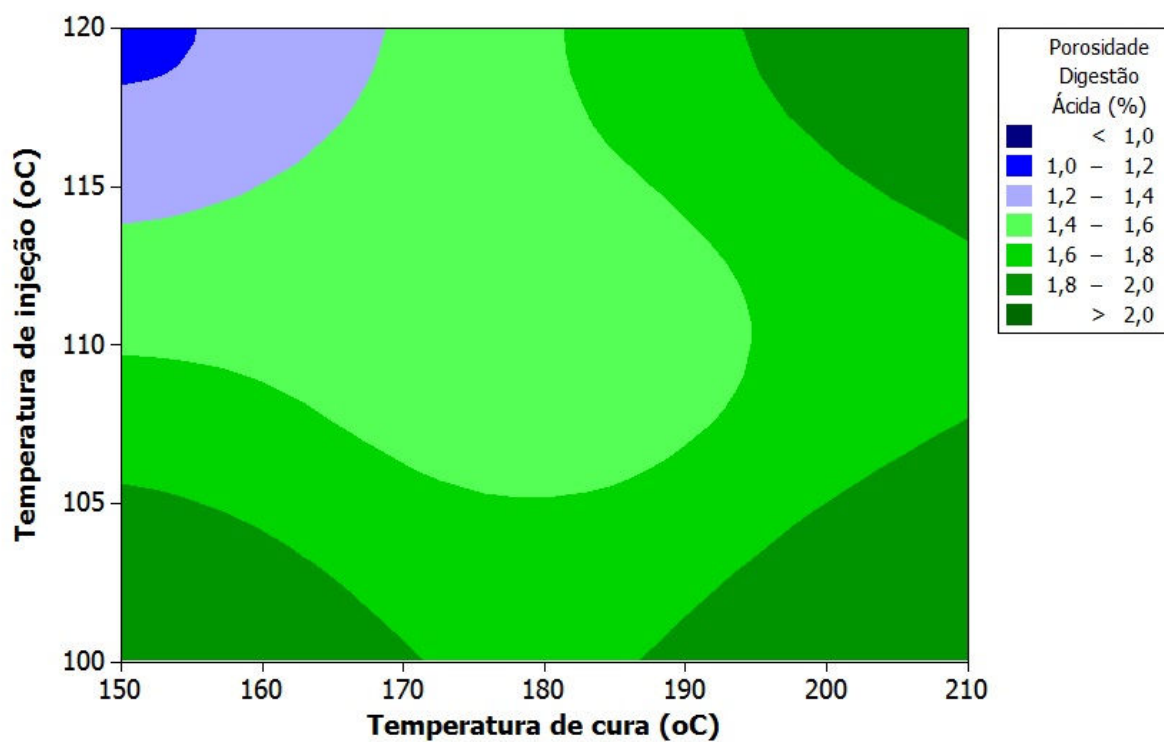
Por fim, analisando a superfície de contorno obtida para a correlação dos fatores de entrada tempo de degasagem e temperatura de cura (Figura 5.41), observa-se que as menores porcentagens de vazios são obtidas para tempos de degasagem superiores a 51 min e para temperaturas de cura inferiores a 168°C.

Figura 5.39 – Superfície de contorno para a porosidade via digestão ácida (%): correlação entre os fatores de entrada tempo de degasagem e temperatura de injeção



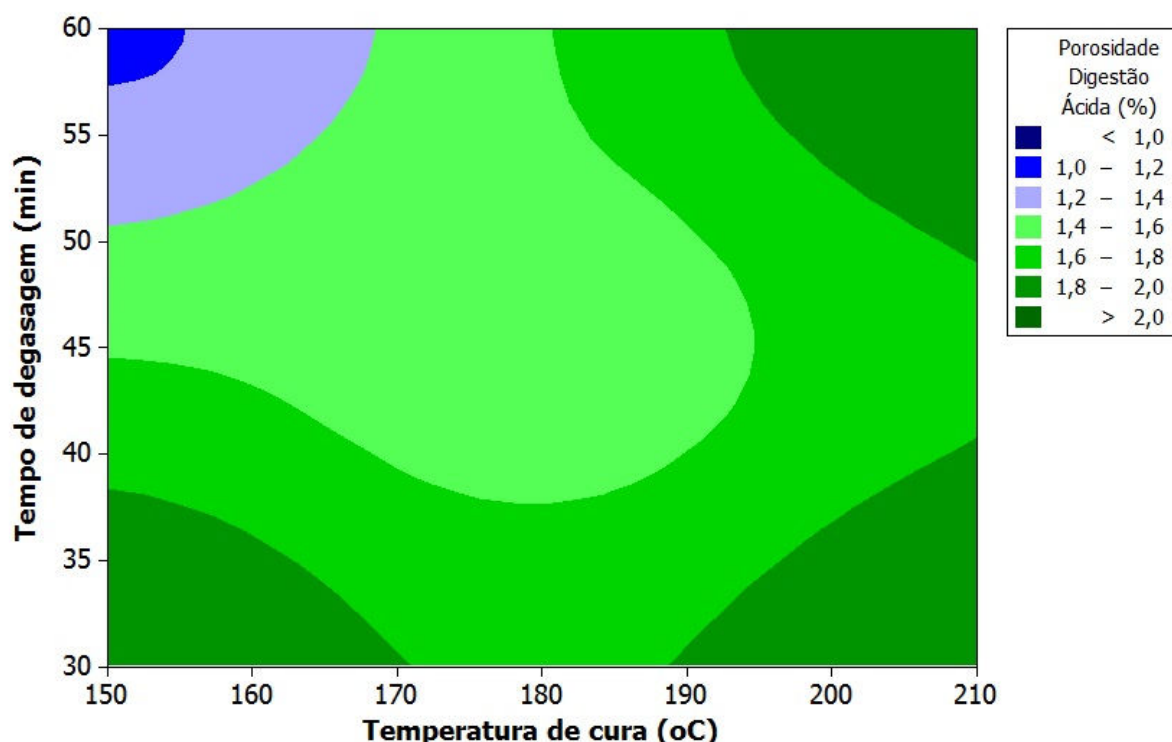
Fonte: (do autor)

Figura 5.40 – Superfície de contorno para a porosidade via digestão ácida (%): correlação entre os fatores de entrada temperatura de injeção e temperatura de cura



Fonte: (do autor)

Figura 5.41 – Superfície de contorno para a porosidade via digestão ácida (%): correlação entre os fatores de entrada tempo de degasagem e temperatura de cura



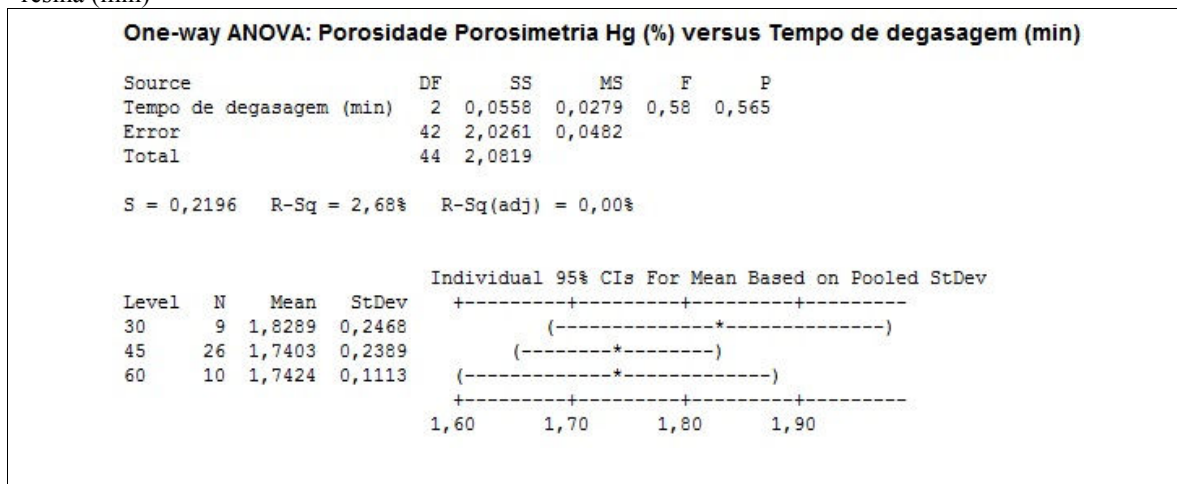
Fonte: (do autor)

5.4.3 Análises estatísticas nos resultados de vazios determinados pela técnica de porosimetria de mercúrio

5.4.3.1 Avaliação da influência dos fatores de processamento nos resultados de vazios

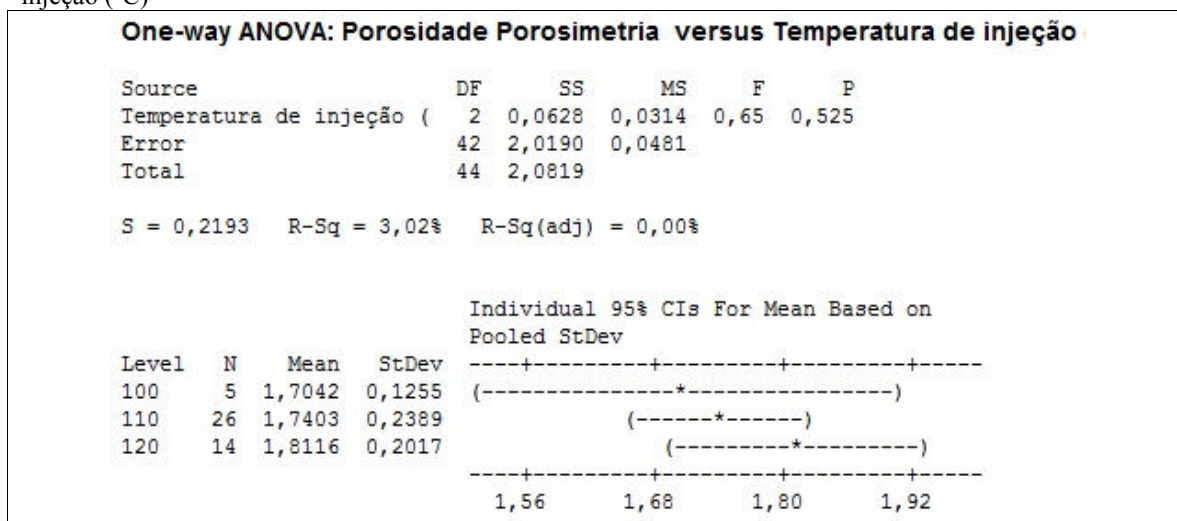
As Figuras 5.42 a 5.44 apresentam os testes de análise de variância (ANOVA) realizados nos resultados de vazios obtidos pela técnica de porosimetria de mercúrio. E a Tabela 5.40 apresenta os valores de p-valor e F calculados para cada um dos fatores. Como todos os valores de p-valor são superiores a 0,05, pode-se afirmar que todos os fatores estudados não influenciam de forma significativa na variável resposta avaliada através da presente técnica. Dessa forma, na faixa de valores dos parâmetros de processamento que foram estudados, eventuais ajustes que por ventura sejam feitos durante o processamento podem não ser facilmente percebidos quando avaliados através da técnica de porosimetria de mercúrio. Ao contrário dos métodos de Arquimedes e digestão da matriz, analisando os resultados de F, os valores obtidos são tão pequenos que não se pode afirmar claramente qual fator trata-se do mais relevante através da determinação de vazios pela técnica de porosimetria de mercúrio.

Figura 5.42 – ANOVA: porosidade via porosimetria de mercúrio (%) em função da tempo de degasagem da resina (min)



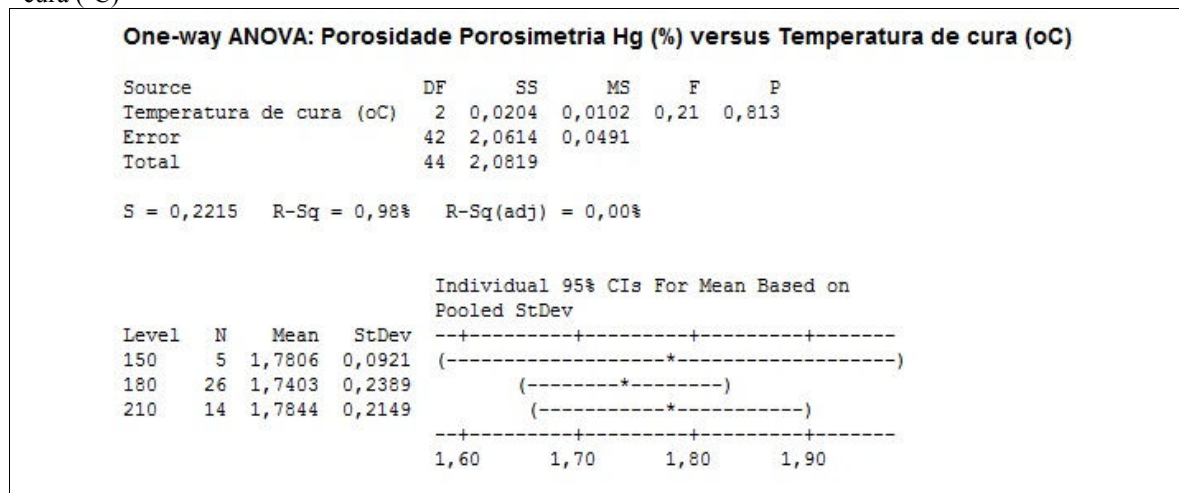
Fonte: (do autor)

Figura 5.43 – ANOVA: porosidade via porosimetria de mercúrio (%) em função da temperatura de injeção (°C)



Fonte: (do autor)

Figura 5.44 – ANOVA: porosidade via porosimetria de mercúrio (%) em função da temperatura de cura (°C)



Fonte: (do autor)

Tabela 5.40 - Valores de p-valor de F calculados para os fatores de processamento a partir dos resultados de vazios obtidos no método de porosimetria de mercúrio

Fatores	p-valor	F
Tempo de degasagem (min)	0,565	0,58
Temperatura de injeção (°C)	0,525	0,65
Temperatura de cura (°C)	0,813	0,21

Fonte: (do autor)

5.4.3.2 Avaliação da influência individual dos fatores de processamento na variável resposta

A seguir são apresentados os resultados da análise da influência individual (*Interval Plot*) dos fatores de entrada estudados nos valores de vazios obtidos pela técnica de porosimetria de mercúrio (variável resposta).

As Figuras 5.45, 5.46 e 5.47 apresentam a influência do tempo de degasagem, da temperatura de injeção e da temperatura de cura nos resultados de vazios obtidos pela técnica de porosimetria de mercúrio, respectivamente.

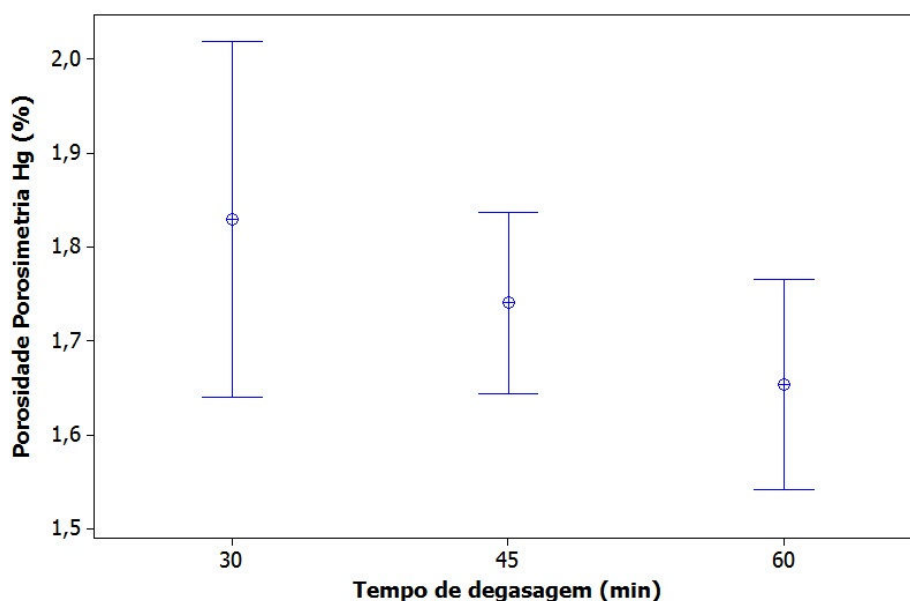
Analisando a influência individual do fator tempo de degasagem nos resultados de vazios obtidos na técnica de porosimetria de mercúrio (Figura 5.45), observa-se que, embora exista uma tendência da porcentagem média de vazios diminuir à medida que se aumenta o tempo de degasagem, a dispersão dos resultados faz com que ocorra uma grande sobreposição dos seus valores. Mesmo com resultados bastante dispersos, estes sugerem que a média da

porcentagem de vazios diminui com o aumento do tempo de degasagem.

Analisando por fim a influência individual do fator temperatura de injeção nos resultados de vazios (Figura 5.46), observa-se que, embora exista uma tendência da porcentagem média de vazios aumentar à medida que aumenta a temperatura de injeção, diferente do apresentado para Arquimedes, a dispersão dos resultados faz com que ocorra uma elevada sobreposição dos seus valores. Portanto, mais uma vez, não se pode inferir quanto à real influência do parâmetro temperatura de injeção na variável resposta através desta técnica.

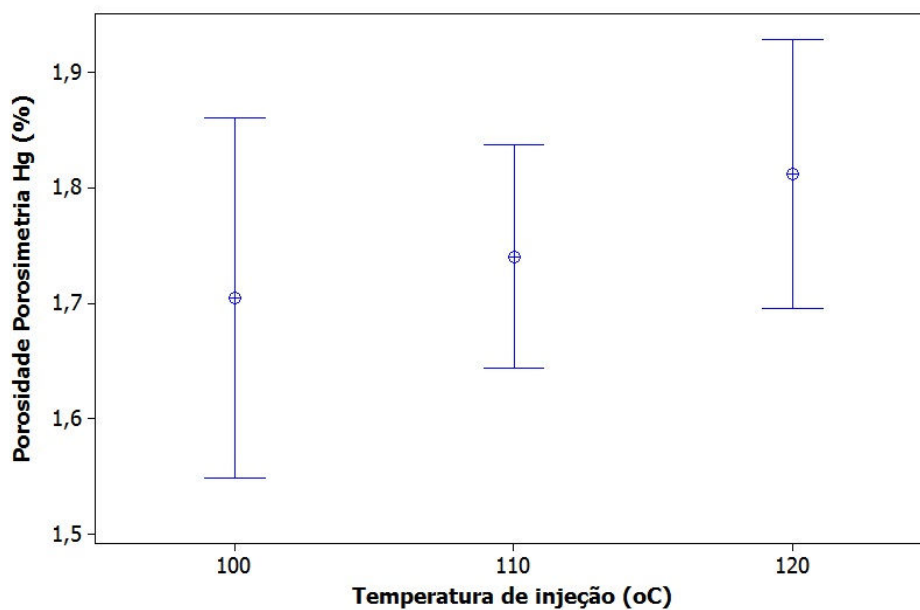
Analisando por fim a influência individual da temperatura de cura nos resultados de vazios obtidos na porosimetria de mercúrio (Figura 5.47), observa-se que, embora exista uma tendência da porcentagem média de vazios diminuir à medida que a temperatura de cura aumenta, a dispersão dos resultados faz com que ocorra uma grande sobreposição dos valores obtidos. Dessa maneira, não se pode inferir quanto à real influência do parâmetro temperatura de cura na variável resposta através desta técnica de análise.

Figura 5.45 – Influência do tempo de degasagem nos resultados de vazios obtidos pelo método de porosimetria de mercúrio



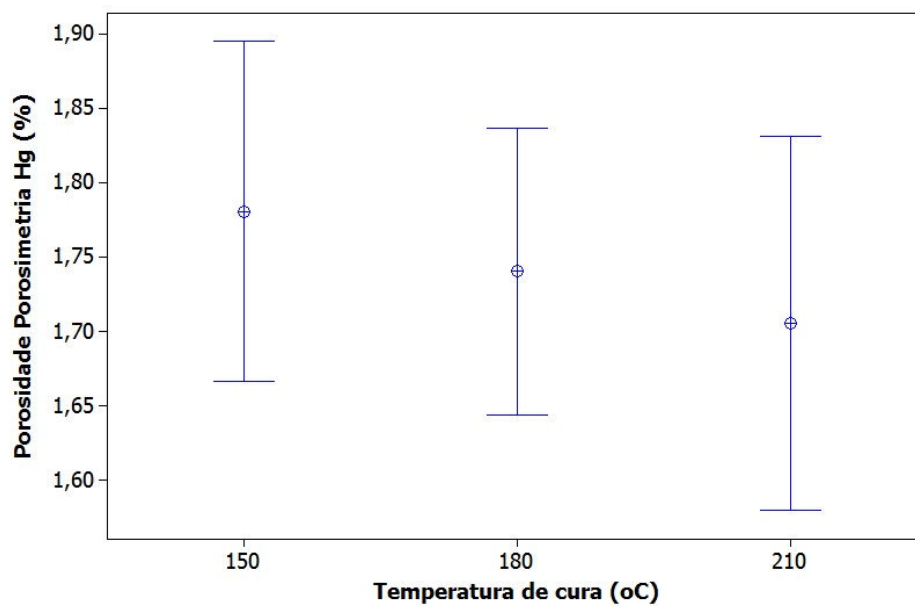
Fonte: (do autor)

Figura 5.46 – Influência da temperatura de injeção nos resultados de vazios obtidos pelo método de porosimetria de mercúrio



Fonte: (do autor)

Figura 5.47 – Influência da temperatura de cura nos resultados de vazios obtidos pelo método de porosimetria de mercúrio



Fonte: (do autor)

5.4.3.3 Superfícies de respostas

A seguir são apresentadas as superfícies de respostas (ou de contorno), evidenciando a influência dos fatores de entrada estudados nos valores de vazios obtidos na técnica de porosimetria de mercúrio (variável resposta).

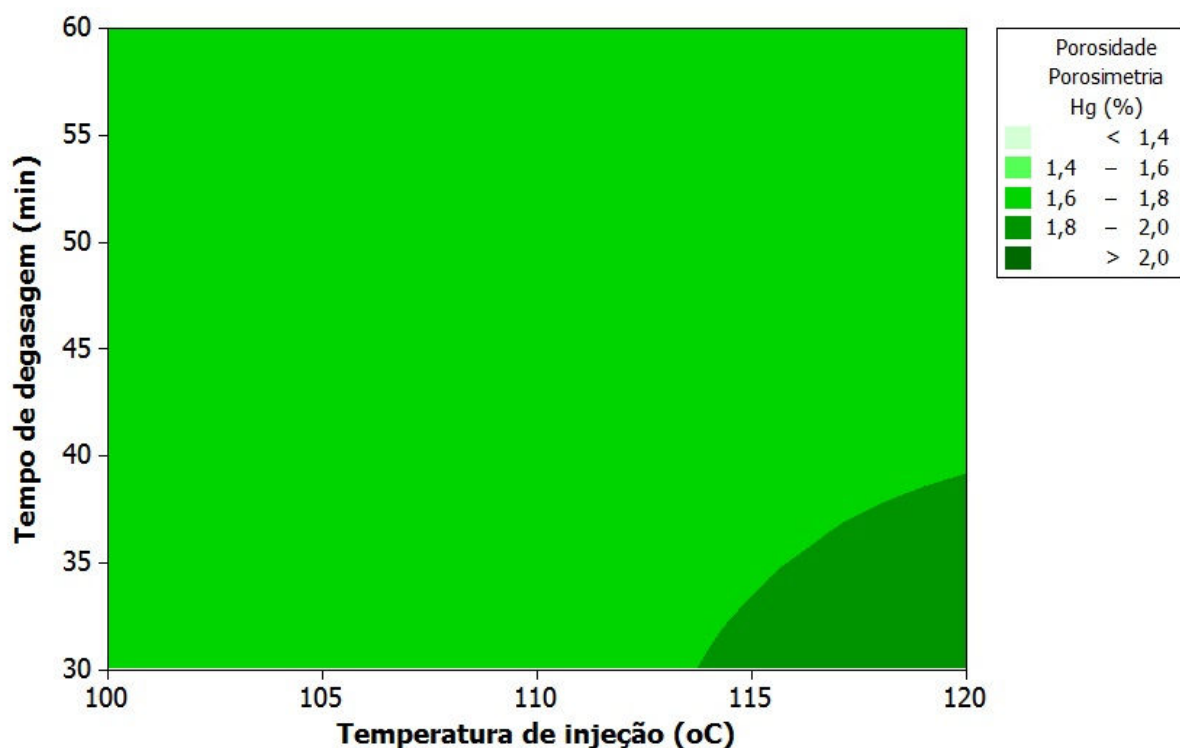
As Figuras 5.48, 5.49 e 5.50 apresentam as superfícies de contorno geradas a partir das correlações dos fatores tempo de degasagem e temperatura de injeção, correlação dos fatores temperatura de injeção e temperatura de cura e a correlação dos fatores de entrada tempo de degasagem e temperatura de cura, respectivamente.

Analisando a superfície de contorno obtida para a correlação dos fatores tempo de degasagem e temperatura de injeção (Figura 5.48), observa-se que os menores resultados de porcentagem de vazios são obtidos para valores de temperaturas de injeção inferiores a 113°C, valor esse contraditório quando comparado com os outros métodos estudados (Arquimedes e digestão ácida) e para tempos de degasagem maiores que 38 min, tempo esse, coerente quando comparado com os outros métodos estudados (Arquimedes e digestão ácida) que, por sua vez, indicaram que menores quantidades de vazios são obtidas com maiores tempos de degasagem.

Analisando a superfície de contorno obtida para a correlação dos fatores temperatura de injeção e temperatura de cura (Figura 5.49), observa-se que os menores resultados de porcentagem de vazios são obtidos para temperaturas de cura inferiores a 190°C e para temperaturas de injeção inferiores a 115°C. A resposta do parâmetro temperatura de cura mostrou-se coerente quando comparado com os resultados obtidos pelos outros métodos estudados (Arquimedes e digestão ácida), diferentemente do parâmetro temperatura de injeção, que por sua vez mostrou-se incoerente quando comparado com os resultados obtidos pelos outros métodos estudados.

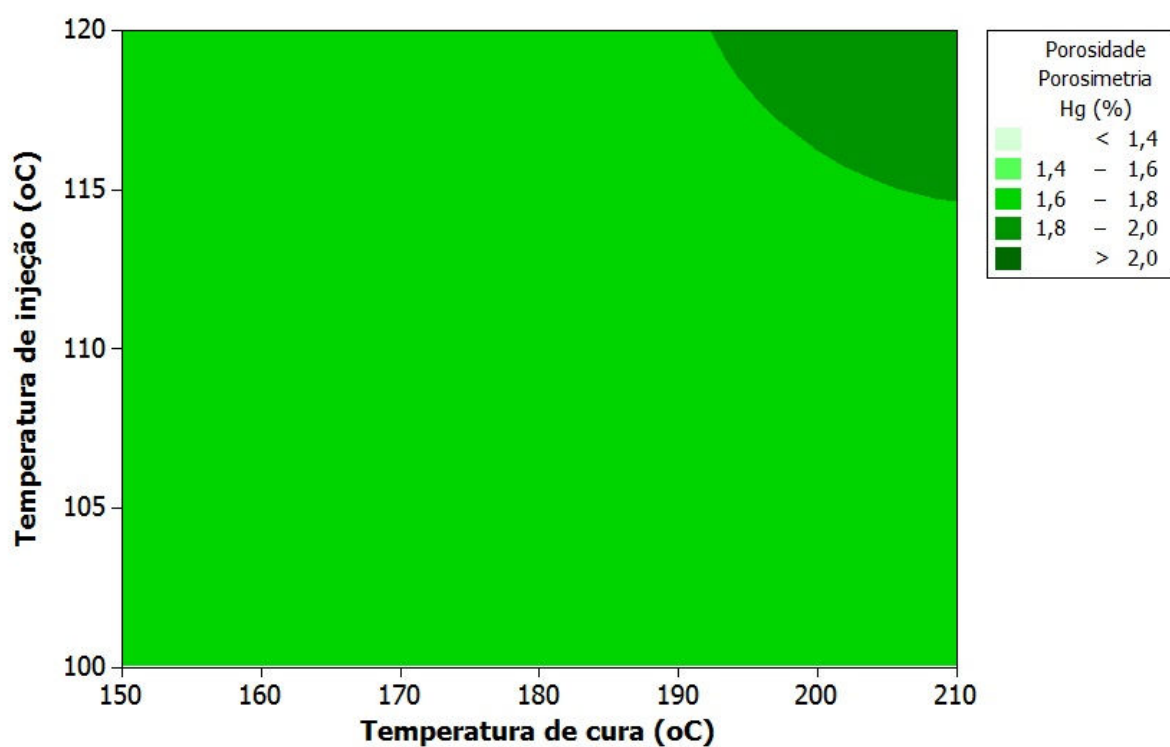
Por fim, analisando a superfície de contorno obtida para a correlação dos fatores de entrada tempo de degasagem e temperatura de cura (Figura 5.50), observa-se que as menores porcentagens de vazios são obtidas para tempos de degasagem superiores a 38 min e para temperaturas de cura inferiores a 191°C. As respostas dos parâmetros tempo de degasagem e temperatura de cura mostraram-se coerentes quando comparadas com os resultados obtidos pelos outros métodos estudados (Arquimedes e digestão ácida).

Figura 5.48 – Superfície de contorno para a porosidade via porosimetria de mercúrio (%): correlação entre os fatores de entrada tempo de degasagem e temperatura de injeção



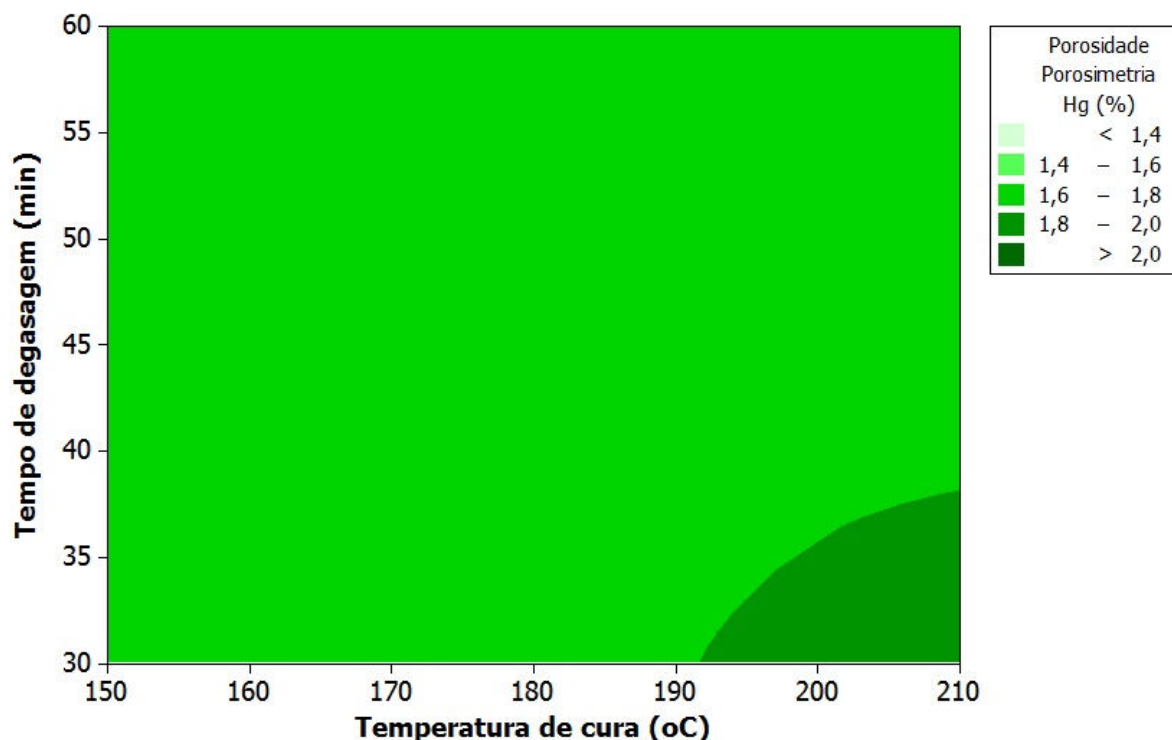
Fonte: (do autor)

Figura 5.49 – Superfície de contorno para a porosidade via porosimetria de mercúrio (%): correlação entre os fatores de entrada temperatura de injeção e temperatura de cura



Fonte: (do autor)

Figura 5.50 – Superfície de contorno para a porosidade via porosimetria de mercúrio (%): correlação entre os fatores de entrada tempo de degasagem e temperatura de cura



Fonte: (do autor)

A Tabela 5.41 apresenta as condições de processamento otimizadas obtidas por meio da interpretação dos gráficos de superfícies de controle.

Tabela 5.41 - Condições de processamento otimizadas obtidas por meio da interpretação dos gráficos de superfície de contorno

Correlações dos fatores a partir da MSR	Método de Arquimedes	Técnica de Digestão Ácida	Técnica de Porosimetria de Hg
Tempo de degasagem	superior a 52 min	superior a 51 min	superior a 38 min
Temperatura de injeção	superior a 114°C	superior a 114°C	inferior a 113°C
Temperatura de cura	inferior a 168°C	inferior a 169°C	inferior a 190°C
Temperatura de injeção	superior a 114°C	superior a 114°C	inferior a 115°C
Tempo de degasagem	superior a 52 min	superior a 51 min	superior a 38 min
Temperatura de cura	inferior a 168°C	inferior a 168°C	inferior a 191°C

Fonte: (do autor)

5.5 REFINAMENTO ESTATÍSTICO

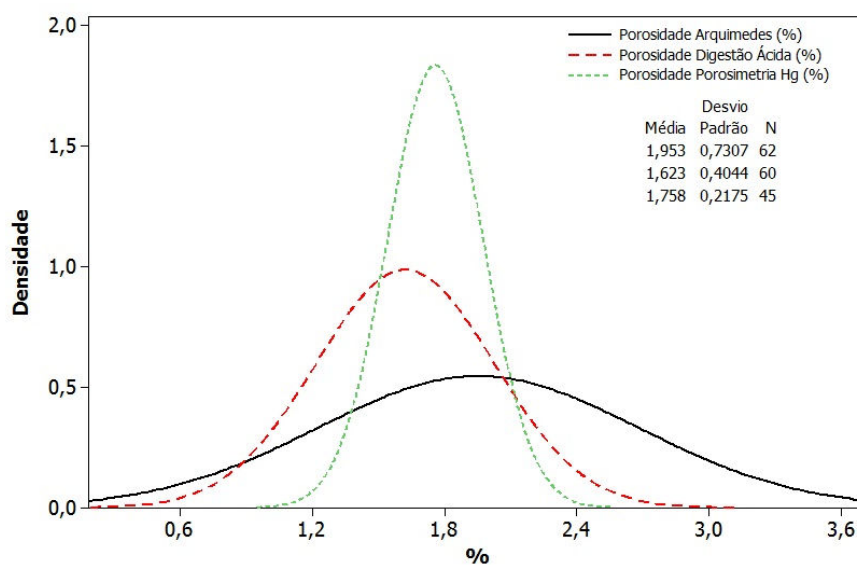
Analisando o comportamento geral dos resultados de porosidade obtidos para as três técnicas e/ou métodos de determinação de frações volumétricas de vazios, conforme mostrado na Figura 5.51 e na Tabela 5.42, observa-se que o método de Arquimedes é o que apresenta a maior dispersão dentre os demais métodos utilizados. Pode-se visualizar também que a técnica de porosimetria de mercúrio é a que apresenta menor dispersão, evidenciando que nesta técnica os valores foram mais homogêneos.

Embora o método de digestão ácida tenha apresentado uma dispersão de resultados maior do que a técnica de porosimetria de mercúrio, pôde-se evidenciar de forma clara a influência individual de cada um dos fatores (ou parâmetros de processamento) estudados nos resultados de frações volumétricas de vazios.

Por outro lado, como pode ser visto na Figura 5.51 e na Tabela 5.42, a técnica de porosimetria de mercúrio, embora tenha apresentado uma menor dispersão de resultados, não foi capaz de evidenciar a influência individual dos parâmetros de processamento. A provável causa desta constatação pode ser devida ao fato da porosimetria de mercúrio não ter sido capaz de medir todos os vazios contidos nas amostras analisadas, talvez por causa da utilização de uma rotina de análise não condizente ao tipo de material analisado, ou pela limitação da própria técnica que analisa somente os poros abertos contidos na superfície.

Em função disso, vale ressaltar que, pelo fato da técnica de porosimetria de mercúrio ser uma ferramenta de quantificação de vazios pouco utilizada para caracterizar materiais compósitos, visto a quase inexistência de artigos científicos que apresentem resultados de frações volumétricas de vazios em materiais compósitos, via utilização deste procedimento, motivou a realização do presente trabalho. No entanto, os resultados obtidos sugerem que novos estudos mais aprofundados são necessários para a determinação e/ou levantamento de uma ou mais rotinas de análise no equipamento porosímetro de mercúrio que, por sua vez, maximize a determinação dos vazios contidos em materiais compósitos de resina epóxi/fibra de carbono.

Figura 5.51 – Histograma de comparação entre as técnicas de determinação de vazios



Fonte: (do autor)

Tabela 5.42 – Comparação geral dos valores médios de frações volumétricas de vazios (%), obtidos para as três técnicas e/ou métodos de quantificação de vazios

Métodos/Técnicas de quantificação de vazios	Valores médios de frações volumétricas de vazios (%)
Método de Arquimedes (ASTM C830)	1,953 ± 0,7307
Método de Digestão Ácida (ASTM D3171)	1,623 ± 0,4044
Técnica de Porosimetria de Mercúrio	1,758 ± 0,2175

Fonte: (o autor)

6 CONCLUSÃO

O processamento dos sete laminados compósitos de fibra de carbono/resina epóxi, seguindo-se os parâmetros pré-estabelecidos pela matriz otimizada de experimentos de Taguchi L₄ foi realizado, podendo-se concluir que dentre os métodos de quantificação de vazios avaliados, o de digestão ácida é o mais adequado, quando comparado com o método de Arquimedes e a técnica de porosimetria de mercúrio. A partir dos resultados das frações volumétricas de vazios obtidos por meio do método de digestão ácida, levando-se em conta os níveis dos parâmetros de otimização do processo RTM, para as faixas de valores avaliadas em cada um dos três parâmetros estudados e para as matérias-primas utilizadas, pode-se destacar a seguinte rotina para a minimização de vazios: tempo de degasagem superior a 50 min; temperatura de injeção superior a 115°C e temperatura de cura inferior a 170°C.

A boa impregnação dos laminados processados foi garantida a partir das análises de ultrassom C-Scan, onde ficou constatado o elevado grau de impregnação da resina epóxi no reforço de fibras de carbono. Por fim, as análises térmicas realizadas evidenciaram, mais uma vez, que os compósitos processados são adequados à aplicação estrutural, pois todos os parâmetros físico-químicos e viscoelásticos dos laminados atendem aos requisitos exigidos pela indústria aeronáutica para materiais compósitos.

Como conclusões específicas foram observadas:

- Dentre as três metodologias estudadas para a determinação de vazios em materiais compósitos, o método de Arquimedes pode ser considerado o menos adequado para a caracterização de vazios, sendo que apresenta a maior dispersão dentre todas as técnicas.
- A técnica de porosimetria de mercúrio é a que apresenta menor dispersão, evidenciando que esta técnica é a mais homogênea das três estudadas. Entretanto, a técnica de porosimetria de mercúrio não foi capaz de evidenciar a influência individual dos parâmetros de processamento. A provável causa dessa constatação pode ser devido à utilização de uma rotina de análise não adequada ao tipo de material analisado.
- Embora a técnica de digestão ácida tenha apresentado uma dispersão de resultados maior do que a técnica de porosimetria de mercúrio, pôde-se constatar, de forma clara, a influência individual de cada um dos fatores (parâmetros de processamento) estudados nos resultados de fração volumétrica de vazios. Desse modo, a técnica de digestão ácida é a mais adequada para quantificação de vazios em compósitos, fato esse, já bastante evidenciado devido à larga utilização constatada em trabalhos científicos divulgados em periódicos.

REFERÊNCIAS

ABRAHAM, D., MATTHEWS, S., McLLHAGGER, R. A comparison of physical of glass fibre epoxy produced by wet lay-up with autoclave consolidation and resin transfer moulding. **Composites: part A**. 29 p.795-801, 1998.

ADVANI, SURESH G., KUENTZER; NINA, SIMACEK, PAVEL AND WALSH, SHAWN, **Permeability characterization of dual scale fibrous porous media**, 2005.

ALMEIDA, S.F.M., NOGUEIRA NETO, Z.S. – Effect of void content on the strenght of composite laminates. **Composite Structure**, 28, p.139-148, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C830**: Standard Test Methods for Apparent Porosity, Liquid Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum Pressure1. United States of America, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2734**: Standard Test Methods for Void Content of Reinforced Plastics. United States of America, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3171**: Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials. United States of America, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D4065**: Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures. United States of America, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5418**: Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Flexure (Dual Cantilever Beam). United States of America, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D7028**: Standard test method for glass transition temperature (DMA T_g) of polymer matrix composites by dynamic mechanical analysis (DMA). United States of America, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM E2550**: Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry. United States of America, 2011.

AMICO, S.C., GOSS, T.M., LEKAKOU, C. AND SCHMIDT, T.M. Permeability of Hybrid Reinforcements and Mechanical Properties of their Composites Molded by Resin Transfer Molding, 2009.

ANCELOTTI JUNIOR, A. C. **Efeitos da Porosidade na Resistência ao Cisalhamento e nas Propriedades Dinâmicas de Compósitos de Fibra de Carbono/Resina Epóxi**. Dissertação de mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2006.

ANTONUCCI, V., GIORDANO, M., NICOLAIS, L., DI VITA, G. A simulation of the non isothermal resin transfer molding process. **Polymer Engineering and Science**. 40 (12) p.2471-2481, 2000.

ANTONY, J. Taguchi or classical design of experiments: a perspective from a practitioner. **Sensor Review**. Vol. 26 , n. 3, 227–230, 2006.

ASILTURK, I., AKKUS, H. Determining the effect of cutting parameters on surface roughness in hard turning using the Taguchi method. **Measurement**, v. 44, p. 1697–1704, 2011.

BANDEIRA, C. F. **Avaliação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de DMA de compósitos poliméricos**. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011.

BARROS, N.; BRUNS, R.E.; SCARMINIO, I. S. **Otimização e planejamento de Experimentos**. Campinas: Editora da Unicamp, p.291., 1995.

BEJAN, ADRIAN AND NIELD, DONALD A. **Convection in Porous Media**, Third edition, Springer Science+Business Media, Inc., New York, 2006.

BOWLES, K. J.; FRIMPONG, S. Voids Effects on the Interlaminar Shear Strength of Unidirectional Graphite-Fiber-Reinforced Composites. **Journal of Composite Materials**, v. 26, n. 10, p. 1487-1509, 1992.

BROCKS, T. **Compósito estrutural carbono/epóxi via RTM para aplicação aeronáutica: processamento e caracterização**. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011.

BROCKS, T.; SHIINO, M. Y.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C.; FILHO, A. C. Experimental RTM Manufacturing Analysis of Carbon/Epoxy Composites for Aerospace Application: Non-crimp and Woven Fabric Differences. **Materials Research, In Proof**, 2013.

BROCKS, T.; SHIINO, M. Y.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C.; CAPORALLI FILHO, ANGELO . Experimental RTM manufacturing analysis of carbon/epoxy composites for aerospace application. **Materials Research**, v. 16, p. 1175-1182, 2013.

BROCKS, T.; CIOFFI, M. O. H. ; VOORWALD, H. J. C. Effect of fiber surface on flexural strength in carbon fabric reinforced epoxy composites. **Applied Surface Science**, v. 274, p. 210-216, 2013.

BROWNING, C.E. Processing Science of Graphite/epoxy composites. **Chemical Engineering Progress**, p.41-44, 1986.

CAIRNS, D., HUMBERT, D. R., MANDELL, J. F. Modelling of resin transfer molding of composites materials with oriented unidirectional plies. **Composites: part A**. 30 p.375-383, 1999.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**: São Paulo: ArtLiber, 2007.

CHEN, ZUO-RONG; LU, MENG; YE, LIN. Permeability Predictions for Woven Fabric Preforms. **Composite Materials**, 44(13), 2010

COMPOSITE MATERIALS HANDBOOK: **polymer matrix composites materials properties**. US: Department of defense, 2002. v. 2 . 529p. (MIL-HDBK-17-2F).

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; ALMEIDA, S. F. M. **Efeito do Arranjo da Fibras na Resistência de Compósitos com Resina Epóxi na Presença de Vazios**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14, 2000. *Anais...* p.23101- 23111, 2000.

COSTA, M.L., ALMEIDA, S.F.M., REZENDE, M.C. – Resistência ao Cisalhamento Interlaminar de Compósitos em Resina Epóxi com Diferentes Arranjos das Fibras na Presença de Vazios, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 11(4), p.182-189, 2001.

COSTA, M.L., REZENDE, M.C., ALMEIDA, S.F.M. - Influence of Porosity on the Interlaminar Shear Strenght of Carbon/Epoxy and Carbon/Bismaleimide Fabric Laminates, **Composite Science and Technology**, 61, p.2101-2108, 2001.

DELÉGLISE, M., LE GRONEC, P., BINETRUY, C., KRAWCZAK, P., CLAUDE, B. Modeling of high speed RTM injection with highly reactive resin with on-line mixing. **Composites: Part A**. 2011.

DEVALVE, C., PITCHUMANI, R. Simulation of void formation in liquid composite molding processes. **Composites: Part A**, 51, p.22–32, 2013.

DUPRÉ A. **Théorie mécanique de la Chaleur**, Gauthier-Villars, Paris, 1869.

FRACHE, A.; MONTICELLI, O.; NOCCHETTI, M.; TARTAGLIONE, G.; COSTANTINO, U. Thermal properties of epoxy resin nanocomposites based on hydrotalcites. **Polymer Degradation and Stability**, v.96, p.164-169, 2011.

FREITAS, A. P. B. R.; LOURES, L. V. F.; LOURES, C. C. A.; SANTOS, M. A. R.; RICARDO, G. D. R.; MARINS, F. A. S.; SANTOS, H. T. L.; SAMANAMUD, G. L.; AMARAL, M. S.; SILVA, M. B. **Taguchi Method Applied to Environmental Engineering, Design of Experiments - Applications**, Dr. Messias Silva (Ed.), InTech, 2013.

GIESCHE, H. Mercury porosimetry: a general (practical) overview. **Part. Part. Syst. Charact.** 23, p.1-11, 2006.

GIFFARD, HERMIONE S., LIU, QIANG AND PARNAS, RICHARD S., (2006): “New set-up for in-plane permeability measurement”. Published by Elsevier Science Ltd., **Composites: Part A**, 38, 954-962, USA, 2007.

GIOVEDI, C., MARINUCCI, G., ROUSE, P.R., CLÁUDIO, A.L.L. **Determinação das Frações Volumétricas de Compósito de Fibras de Carbono e Matriz Epóxi por Diferentes Metodologias**. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto Alegre, 2004.

GOROVAYA, T. A., KOROTKOK, V. N. Quick cure of thermosetting composites. **Composites: Part A**. 27 p.953-960, 1996.

GUNASEGARAM, D. R., FARNSWORTH, D. J., NGUYEN, T. T. Identification of critical factors affecting shrinkage porosity in permanent mold casting using numerical simulations based on design of experiments. **Journal of materials processing technology**, v. 209, p. 1209–1219, 2009.

HABERKERN, H. **Tailor-made reinforcements. Reinforced Plastics**. Disponível em http://www.saertex.com/uploads/media/reinforcements_01.pdf. Acessado em 26/01/2014.

HAMEED, N.; SREEKUMAR, P. A.; FRANCIS, B.; YANG, W.; THOMAS, S. Morphology, dynamic mechanical and thermal studies on poly(styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin/glass fibre composites. **Composites: Part A**, v.38, p.2422-2432, 2007.

HAN, K. K.; LEE, C. W.; RICE, B. P. Measurements of the permeability of fiber preforms and applications. **Composites Science and Technology**, v.60, p.2435-2441, 2000.

HILLERMEIER, R. W., SEFERIS, J.C. Interlayer toughening of resin transfer molding composites. **Composites: part A**. 32 p.721- 729, 2001.

HSU, D. K. Ultrasonic Measurements of Porosity in woven Graphite Polyimide Composites. **Review of Progress in Quantitative Non Destructive Evaluation**, 7B, p. 1063-1068, 1988.

HSU, D. K.; UHL, K. M. A Morphological Study of Porosity Defects in Carbon Epoxy Composites. **Review of Progress in Quantitative Nonddestructive Evaluation**, 6B, p. 1175 1184, 1987.

JEONG, H. **J. Comp. Mat.**, 31(3), p.276-292, 1997.

KARBHARI, V.M., SLOTTE, S.G., STEENKAMER, D.A., WILKINS, D.J. Effect of material, process and equipments variables on the performance of resin transfer molded parts. **Composites Manufacturing** 3(3) p.143-152, 1992.

KIM, H. J.; SEO, D. W. Effect of water absorption fatigue on mechanical properties of sisal textile-reinforced composites. **International Journal of Fatigue**, v.28, p.1307–1314, 2006.

KRUCKENBERG T, PATON R. **Resin transfer moulding for aerospace structures**: Netherlands and Norwell, Kluwer Academic Publishers; 1998.

LAURENZI S, MARCHETTI M. **Advanced composite materials by resin transfer molding for aerospace applications**. In: Ning H, editor. *Composites and their Properties*. Rijeka, Croazia: Intech; 2012. p. 127-226.

LAURENZI, S., GRILLI, A., PINNA, M., DE NICOLA, F., CATTANEO, G., MARCHETTI, M., Process simulation for a large composite aeronautic beam by resin transfer molding, **Composites: Part B**, 2013.

LAWRENCE, J. M., HSIAO, K. T., DON, R. C., SIMACEK, P., ESTRADA, G., SOZER, E. M., STADFELD, H. C., ADVANI, S. G. Ana approach to couple mold design and on line control to manufacture complex composites parts by resin trnsfer molding. **Composites: part A**. 33 p.981-990, 2002.

LEVY NETO F.; PARDINI, L.C. Matrizes para compósitos. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgar Blucher, 2006.

LOKAKOU, C., JOHARI, M. A. K., NORMAN, D., BADER, M. G. Measure techniques and effects on in-plane permeability of woven cloth in resin transfer molding. **Composites: part A**. 27 p.401-408, 1996.

LOPES, A. A. P. **Uma Análise Emparelhada entre Delineamento de Experimentos Clássico e de Taguchi**. Escola Federal de Engenharia de Itajubá, Departamento de Produção. Itajubá, 2008.

LUO, J., LIANG, Z., WANG, B. Optimum tooling design for resin transfer molding with virtual manufacturing and artificial intelligence. **Composites: part A**. 32 p.877-888, 2001.

LUO, Y.; VERPOEST, I.; HOES, K.; VANHEULE, M.; SOL, H. CARDON, A. Permeability measurement of textile reinforcements with several test fluids. **Composites: Part A**, v.32, p.1497-1504, 2001.

MARINUCCI, G., ANDRADE, A.H.P. – **Microstructural Study of Polimeric Composite Cylinders**. In: II Materials Research Society Meeting, Rio de Janeiro, 2003.

MARTINEZ, C.B. **Estudo da influência do ciclo de cura nas propriedades mecânicas de compósitos fabricados pelo processo de infusão de resina**. Dissertação de mestrado – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2011.

MATTOS, V. L. D. **Identificação de efeitos de dispersão em experimentos com poucas replicações**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

MILANESE, A. C. **Processamento e caracterização de compósito fibra de sisal/resina epóxi via RTM**. Tese de Doutorado – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012.

MONTGOMERY D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**, 5ª ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 2012.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. John Wiley & Sons, 5 ed., 699p., 2001.

MONTORO, S. R. ; DE PAULA, I. C. ; BROCKS, T. ; BANDEIRA, C. F. ; VOORWALD, H. J. C. ; CIOFFI, M. O. H. Influence of Carbon Fiber Addition in Physical-Thermal Properties of Composites Obtained by RTM. **Journal of Research Updates in Polymer Science**, p. 24-29, 2013.

MONTORO, S. R. ; SHIINO, M. Y. ; CRUZ, T. G. ; CIOFFI, M. O. H. ; VOORWAD, H. J. C. Influence of voids on the flexural resistance of the NCF/RTM6 composites. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 3228-3233, 2011.

MONTORO, S. R.; MEDEIROS, S. F.; SANTOS A. M.; SILVA, M. B.; TEBALDI, M. L. **Application of 2^K Experimental Design and Response Surface Methodology in the Optimization of the Molar Mass Reduction of Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV)**, Design of Experiments - Applications, Dr. Messias Silva (Ed.), InTech, 2013.

MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M.M. Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de E. globulus. **Silva Lusitana** 10(2): 207 - 216, 2002.

OLIVIER, P., COTTU, J.P.; FERRET, B. Effects of Cure Cycles pressure and voids on Some Mechanical Properties of Carbon/Epoxy Laminates. **Composites**, v.26, p.509-515, 1995.

OZBAY, E., OZTAS, A., BAYKASOGLU, A., OZBEBEK, H. Investigating mix proportions of high strength self compacting concrete by using Taguchi method. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 694-702, 2009.

PAIVA, E. J. **Otimização de Processos de Manufatura com Múltiplas Respostas Baseada em Índices de Capacidade**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 118f., 2008.

PALARDY, G., HUBERT, P., HAIDER, M., LESSARD, L. Optimization of RTM processing parameters for Class A surface finish. **Composites: Part B**. 39 p.1280-1286, 2008.

PARNAS, R.S. **Liquid Composite Molding**. Editora Hanser, p 75-84, 2000.

PEARCE, N. R. L., GUILD, F.J., SUMMERSCALES J. The use of automated image analysis for the investigation of fabric architecture on the processing and properties of fibre-reinforced composites produced by RTM. **Composites: part A**. 29 p.829-837, 1998.

POTTER, K.D. The early history of the resin transfer moulding process for aerospace applications. **Composites: part A**. 30 p.619-621, 1999.

QUANTACHROME INSTRUMENTS. **User guide (operating manual), mercury porosimetry analyzer**, 2009.

REZAI, F., YUNUS, R., IBRAHIM, N.A. Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Materials and Design**, v.30, p 260–263, 2009.

REZENDE, M. C., BOTELHO, E. C. O. Uso de Compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.10, p e4-e10, 2000.

RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering. Properties, Processing and Use in Design**. Segunda Edição. Editora Marcel Dekker. 1992.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**, 2^a Ed. Editora Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, Campinas, 2009.

RODRÍGUEZ, E. S.; STEFANI, P. M. e VÁZQUEZ, A. Effects of fibers' alkali treatment on the resin transfer molding processing and mechanical properties of jute-vinylester composites. **J. Compos. Mater.**, v.41, p.1729-1741, 2007.

RODRÍGUEZ, E.; GIACOMELLI, F. e VÁZQUEZ, A. Permeability-Porosity Relationship in RTM for Different Fiberglass and Natural Reinforcements. **Composite Materials**, v.38, n.03, p.259-268, 2004.

ROSA, J. L.; ROBIN, A.; SILVA, M.B.; BALDAN, C. A.; PERES, M. P. Electrodeposition of copper on titanium wires: Taguchi Experimental Design Approach. **Journal of Materials Processing Technology**, p. II8I-II88, 2009.

ROSS, P. J. **Aplicações das Técnicas Taguchi na Engenharia da Qualidade**. Editora Makron, McGraw-Hill. São Paulo, 1991.

ROY, R. K. **Design of experiments using the Taguchi approach: 16 steps to product and process improvement**. New York: John Wiley & Sons, 538p., 2001.

RUBIN, A. M.; JERINA, K. L. Evaluation of Porosity in Composite Aircraft Structures. **Composites engineering**, v. 3, n.7-8, p. 601-618, 1993.

SAÉZ, S. S., BARBERO, E., NAVARRO, C. Analysis of the dynamic flexural behavior of composite beams at low temperature. **Composites Science and Technology**, v. 67, p 2616 – 2632, 2007.

SANTOS, S. N. dos. **Uso do Planejamento de Experimentos na Melhoria do Produto e Processo no Setor de Próteses de Quadril em uma Empresa de Produtos Cirúrgicos**. Dissertação Mestrado em Engenharia Mecânica Universidade de Taubaté, Taubaté, 2007.

SAVAGE, G. **Carbon-carbon composites**. Chapman & Hall, London, 1993.

SCHMIDT, T. M.; GOSS, T. M.; AMICO, S. C.; LEKAKOU, C. Permeability of Hybrid Reinforcements and Mechanical Properties of their Composites Molded by Resin Transfer Molding. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.28, n.23, p.2839-2850, 2009.

SENTHILKUMAR, R.; VAIDYANATHAN, S.; SIVARAMAN, B. Thermal analysis of heat pipe using Taguchi Method. **International Journal of Engineering Science and Technology**, Vol.2 (4), 2010, 564-569.

SHARMA, P., VERMA, A.; SIDHU, R. K.; PANDEY, O. P. Process parameter selection for strontium ferrite sintered magnets using Taguchi L9 orthogonal design. **Journal of Materials Processing Technology**, p.147-151, 2005.

SHIINO, M. Y. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos processados por RTM para aplicação aeroespacial**. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011.

SIDDIQUI, N.A., KHAN, S.U., MA, P.C., LI, C.Y., KIM, J.K. Manufacturing and characterization of carbon fibre/epoxy composite prepregs containing carbon nanotubes. **Composites: Part A**, 42, p 1412-1440, 2011.

STONE, D. E. W.; CLARKE, B. Ultrasonic Attenuation as a Measure of void Content in Carbon-Fiber Reinforced Plastics. **Non-Destructive Testing**, v.8, p. 137-145, 1975.

TAGUCHI, G.; KONISHI, S. **Taguchi Methods: Orthogonal Arrays and Linear Graphs**. American Supplier Institute, 1987.

TSANZALIS, S.; KARAPAPPAS, P.; VAVOULIOTIS, A.; TSOTRA, P.; PAIPETIS, A.; KOSTOPOULOS, V.; FRIEDRICH, K. Enhancement of the mechanical performance of an epoxy resin and fiber reinforced epoxy resin composites by the introduction of CNF and PZT particles at the microscale. **Composites: Part A**, v.38, p1076, 2007.

VASILIEV, V. V.; MOROZOV, E. V. **Mechanics and Analysis of Composite Materials**. Editora Elsevier, 1a. Edição, Inglaterra, 2001.

VOIGT, R. Lehrbuch der Kristallphysic. In: K.K. CHAWLA, **Composite Materials Science and Engineering**, New York: Springer-Verlag, p.179, 1987.

WAN, Y. Z.; WANG Y. L.; HUANG, Y.; HE, B. M., HAN, K. Y. Hygrothermal aging behaviour of VARTMed three-dimensional braided carbon-epoxy composites under external stresses. **Composites: Part A**, v.36, p.1102-1109, 2005.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. Micrometitics Intrument Corporation, Norcross, GAUSA, 155-191, 1997.

WEITZENBÖCK, J. R., SHENOI, R. A., WILSON, P. A. Radial flow permeability measurement. Part A: Theory. **Composites: Part A**. 30 p.781-796, 1999.

WERKEMA, M. C. C., AGUIAR, S. **Otimização estatística de processos: Como determinar a condição de operação de um processo que leva ao alcance de uma meta de melhoria**. Belo Horizonte, MG. Fundação Christiano Ottoni, Escola de engenharia da UFMG, 331p., 1996.

WIEDEMANN, G. ROTHE, H. **“Processing and Fabrication”**. Elsevier Applied Science, London, v.5, p.83-119, 1986.

WOO, E. M., MAO, K. L. Interlaminar Morphology effects on fracture resistance of amorphous polymer-modified epoxy/carbon fibre composites. **Composites: part A**. 27 p.625-631, 1996.

YANG, H.J.; HWANG, P.J.; LEE, S.H. A study on shrinkage compensation of the SLS process by using the Taguchi method. **International Journal of Machine Tools & Manufacture**, v.42, p. 1203–1212, 2002.

YANG, Y.; CHUN-XIANG, L.; XIAO-LEI, S.; GANG-PING, W.; WANG, X. Effect of nano-SiO₂ modified emulsion sizing on the interfacial adhesion of carbon fibers reinforced composites. **Materials Letters**, 61 p.3601–3604, 2007.

YOUNG T., (1805) Phil. Trans. Roy. Soc., London 95, 65. 4.

ZHOU, J.; WU, D.; GUO, D. Optimization of the production of thiocarbohydrazide using the Taguchi method. **Journal Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85, Issue 10, p. 1402–1406, 2010.