

CELSON LUIZ HOMEM DE MELLO JUNIOR

**Estudo da cinética de cura e das propriedades mecânicas de um pré-impregnado
de cura rápida para aplicações automotivas**

Guaratinguetá

2023

Celson Luiz Homem de Mello Junior

**Estudo da cinética de cura e das propriedades mecânicas de um pré-impregnado
de cura rápida para aplicações automotivas**

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Michelle Leali Costa

Coorientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Guaratinguetá

2023

M527e	Mello Junior, Celson Luiz Homem de Estudo da cinética de cura e das propriedades mecânicas de um pré-impregnado de cura rápida para aplicações automotivas / Celson Luiz Homem de Mello Junior - Guaratinguetá, 2023. 114 f : il. Bibliografia: f. 102-114 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2023. Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Michelle Leali Costa Coorientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho 1. Compósitos poliméricos. 2. Fibras de carbono. 3. Materiais compostos. 4. resistência à tração. I. Título. CDU 620.1(043)
-------	---

Luciana Máximo

Bibliotecária/CRB-8 3595

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Espera-se contribuir para a formação de um banco de dados, referente ao projeto Rota 2030, para o desenvolvimento do ferramental destinado a produção de compósitos avançados na indústria automotiva e auxiliar o mercado nacional acerca dos conhecimentos de como trabalhar com os pré-impregnados de cura rápida em processos de larga escala.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

It is expected to contribute to the formation of a database for the Rota 2030 project, which aims to develop tooling to produce advanced composites in the automotive industry and assist the national market with knowledge of how to work with fast curing prepregs in high-scale processes.



CELSON LUIZ HOMEM DE MELLO JÚNIOR

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

PROGRAMA: ENGENHARIA
CURSO: MESTRADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Documento assinado digitalmente

MANOEL CLEBER DE SAMPAIO ALVES

Data: 13/12/2023 14:39:26-0300

Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Manoel Cleber de Sampaio Alves
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Documento assinado digitalmente

MICHELLE LEALI COSTA

Data: 08/12/2023 16:56:08-0300

Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof.^a. Dr.^a. MICHELLE LEALI COSTA
Orientador - UNESP



Documento assinado digitalmente

LARISSA STIEVEN MONTAGNA

Data: 08/12/2023 16:06:27-0300

Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof.^a. Dr.^a. LARISSA STIEVEN MONTAGNA
UNIFESP



Documento assinado digitalmente

LUIS FELIPE DE PAULA SANTOS

Data: 08/12/2023 16:15:41-0300

Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. LUIS FELIPE DE PAULA SANTOS
IPT

DEZEMBRO de 2023

DADOS CURRICULARES

NOME COMPLETO DO AUTOR

NASCIMENTO 30/08/1993 – PINDAMONHANGABA / SP

FILIAÇÃO Celson Luiz Homem de Mello
Odalivia Celia de Toledo

2017/2020 Bacharelado em Engenharia Mecânica
Universidade de Taubaté – UNITAU

Dedico este trabalho em especial
à minha mãe e à minha irmã.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Michelle Leali Costa, não apenas pela oportunidade de participar do projeto, mas também pelo privilégio de poder aprender com alguém de tamanho conhecimento.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho, por todo conhecimento, incentivo e colaboração durante o projeto.

À minha mãe, Celia de Toledo, e minha irmã Fernanda Homem de Mello, por serem as minhas maiores inspirações para a vida.

Aos meus amigos do projeto ROTA2030 Dr. Marcel Yuzo Kondo e MSc. Emanuele Schneider Callisaya por todo apoio e troca de conhecimento, e em especial André Luiz Guimarães de Castilho, por me acompanhar durante todo este percurso.

A todos professores e funcionários da UNESP de Guaratinguetá, que fazem tudo para que os alunos possam se desenvolver.

A todos funcionários e técnicos do LEL/IPT, que me auxiliaram em diversas análises durante o projeto.

Às ICT's participantes do projeto ROTA 2030, UNIFESP e ITA, por toda contribuição para o meu conhecimento acadêmico.

Aos amigos Luís Felipe, João Victor, Carlos, Isabela e Fillip, pelas incontáveis informações e ajudas prestadas.

Ao Prof. Dr. Luís Rogério de Oliveira Hein, pela colaboração nas análises de microscopia e pelos conselhos.

Ao meu pai, Celson, às Minhas avós, Odete e Zilda, e meus avôs Pedro Toledo e Pedro Homem de Mello por todo carinho e confiança.

À CAPES, FAPESP, FIPT, FUNDEP e ao CNPq, pelos auxílios financeiros.

A todos aqueles que me ajudaram, de forma direta ou indiretamente.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - código de financiamento 001.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - número do processo 304876/2020-8 e 306576/2020-1.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Programa Rota 2030 - Fundep especificado pelo projeto “Desenvolvimento de competências para projeto e manufatura de ferramentais para peças em compósitos” sob código do acordo de parceria 27194.03.03/2020.01-00.

“E aqueles que foram vistos dançando
foram julgados insanos por aqueles
que não podiam escutar a música.”

Friedrich Nietzsche

RESUMO

Setores da indústria automotiva vêm buscando alternativas para diminuir o impacto ambiental gerado na manufatura de seus produtos, visto que é de extenso conhecimento os malefícios causados pela emissão de gases tóxicos na atmosfera. Nesse contexto, este estudo apresenta uma alternativa a substituição dos materiais metálicos por compósitos poliméricos, considerando que a substituição por componentes mais leves resulta na redução de massa nos veículos, e conseqüentemente, na menor quantidade de energia necessária para que seja gerada a aceleração, proporcionando uma redução direta na queima de combustíveis, aumentando a autonomia dos veículos. A dificuldade de implementação na indústria automotiva se dá diretamente no processamento dos compósitos, pois o tempo de cura/consolidação das peças costuma ser mais elevado quando comparado aos materiais metálicos. Desta forma, este trabalho de pesquisa tem como objetivo principal avaliar um pré-impregnado (*prepreg*) de epóxi/fibra de carbono de cura rápida (*snap cure ou fast cure*) que foi desenvolvido com intuito de acelerar o processamento desses materiais para que possam ser produzidos em alta cadência. Para tanto, foram realizadas análises térmicas de DSC (calorimetria exploratória diferencial) e TGA (termogravimetria), para se entender a cinética de cura do material, utilizando o modelo Borchardt e Daniels e modelo isotérmico, bem como os melhores parâmetros de processamento. De posse destes dados, foram processados, via moldagem por compressão a quente, quatro laminados com diferentes parâmetros de tempo, temperatura e pressão. Após consolidados, estes laminados foram avaliados a partir técnica de inspeção acústica por ultrassom, e dentre os laminados em estudo foram selecionados dois (P1 e P4) para produção de corpos de prova. Estes foram então caracterizados por ensaios de digestão ácida, DMA (análise dinâmico-mecânica), TMA (análise termomecânica), vibração via excitação por impulso e de resistências à tração, à compressão, ao cisalhamento interlaminar (ILSS), ao impacto e CAI. O resultado da cinética de cura dinâmica apresentou valor de n igual a 2, indicando que a cura do *prepreg* é bi molecular, além de apresentar também um resultado atípico no qual parecem existir dois mecanismos de cura diferentes ao longo do processo. A temperatura de transição vítrea encontrada, tanto para P1 como para P4, foi de 150 °C. Apesar de P1 e P4 apresentarem diferenças nas análises de ultrassom, os resultados dos ensaios mecânicos de tração; compressão e ILSS se apresentaram bem próximos, sendo de 785 e 747 MPa; 275 e 278 MPa e 42 e 41 MPa, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Epóxi de cura rápida; compósitos de epóxi/fibra de carbono; pré-impregnado; cinética de cura; análises térmicas; ensaios mecânicos.

ABSTRACT

Sectors of the automotive industry have been looking for alternatives to reduce the environmental impact generated in the manufacture of their products, since the harm caused by the emission of toxic gases into the atmosphere is well known. In this context, this study presents an alternative to replacing metallic materials with polymer composites, considering that replacing them with lighter components results in a decrease in vehicle mass, and consequently in less energy needed to generate acceleration, providing a direct reduction in fuel burning and increasing autonomy. The difficulty of implementation in the automotive industry lies directly in the processing of composites, as the curing/consolidation time of the parts is usually longer when compared to metallic materials. Thus, the main objective of this research project is to evaluate a snap/fast cure epoxy/carbon fiber prepreg that was developed with the aim of speeding up the processing of these materials so that they can be produced at a high rate. Then, DSC (differential scanning calorimetry) and TGA (thermogravimetry) thermal analyses were carried out to understand the material's curing kinetics, using the Borchardt and Daniels model and the isothermal model, as well as the more appropriate processing parameters. With this data, four laminates were processed by hot compression molding with different time, temperature and pressure parameters. Once consolidated, they were evaluated using ultrasound, and two of these were selected to produce specimens, which were then characterized using acid digestion tests, DMA (dynamic mechanical analysis), TMA (thermomechanical analysis), vibration via impulse excitation and tensile, compressive, interlaminar shear (ILSS), impact and compression after impact strengths. Result indicated that the dynamic curing kinetics showed a value of n equal to 2, indicating that the curing of the prepreg is bi-molecular, as well as showing an atypical result in which there appear to be two different curing mechanisms throughout the process. The glass transition temperature found to P1 and P4 was 150 °C. Although P1 and P4 differed in the ultrasound analyses, the results of the mechanical tensile; compression and ILSS tests were very close, 785 and 747 MPa; 275 and 278 MPa and 42 and 41 MPa, respectively.

KEYWORDS: Epoxy/carbon fiber; prepreg; snap cure; curing kinetics; thermal analysis; mechanical tests.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos diferentes de manufaturas utilizadas em componentes automotivos.....	22
Figura 2 - Componentes em compósitos poliméricos para automóveis.	23
Figura 3 – Componentes químicos para formação da DGEBA.....	26
Figura 4 - Formatos de fibras.	28
Figura 5 - Exemplos de: (a) cabos de fibras de carbono separados pela quantidade de fios; (b) vista em corte de um cabo (<i>tow</i>) de fibras de carbono; (c) fios de carbono em forma de fita (<i>tape</i>) pré-impregnado de resina epóxi.	30
Figura 6 – Representação da composição trama (x) e urdume (y) de um tecido <i>plain weave</i>	30
Figura 7 - Estágios de cura da resina epóxi.	34
Figura 8 - Principais estágios de transformação da resina epóxi durante a cura.	36
Figura 9 - Exemplo de uma análise dinâmica típica utilizada para o cálculo da cinética de cura, com método Borchardt e Daniels (endo up).	39
Figura 10 - Representação de um processamento via moldagem por compressão a quente.	43
Figura 11 - Definição dos eixos em uma lâmina.	44
Figura 12 - Empilhamento de camadas: (a) laminado simétrico e balanceado e (b) simétrico e não balanceado.	45
Figura 13 - Fluxograma das atividades realizadas durante o mestrado.	47
Figura 14 - Intervalo ótimo para escolha das isoterms para estudo cinético de cura.	48
Figura 15 - Esquema de laminação para processamento via moldagem por compressão a quente: (a) empilhamento das camadas; (b) revestimento com filme PTFE; (c) revestimento dos moldes de aço; e (d) laminado consolidado.	50
Figura 16 - Escala de cores utilizada no mapa C-Scan do presente trabalho.	53
Figura 17 – Bloco digestor: a esquerda, tubos de ensaio inseridos no bloco digestor, a direita o controlador de temperatura.	54
Figura 18 - Utilização do peróxido de hidrogênio para neutralização do ácido sulfúrico.....	55
Figura 19 - Fibras de carbono restantes após a neutralização do ácido sulfúrico.	55
Figura 20 – Curvas TGA/DTG do <i>prepreg</i> em atmosfera de ar sintético e nitrogênio.....	61
Figura 21 – Curvas de DSC dinâmicas para amostra de pré-impregnado de cura rápida.	62
Figura 22 – Curvas de DSC isotérmicas.....	65
Figura 23 – Curvas Arrhenius e $\ln da/dt$ em função de α utilizando-se o grau de conversão entre 10 e 90% para as diferentes taxas de aquecimento: (a) 5 °C/min; (b) 10 °C/min e (c) 20 °C/min.....	67
Figura 24 - Gráficos de $\ln(k(T)) \times 1000/T$ para varredura dinâmica de 5 °C/min (a) para conversão entre 0,15 e 0,55 e (b) para α entre 0,8 e 0,85.	69
Figura 25 - Gráficos de $\ln(k(T)) \times 1000/T$ para varredura dinâmica 10 °C/min: (a) para conversão entre 0,15 e 0,55 e (b) para α entre 0,8 e 0,85.	70
Figura 26 - Gráficos de $\ln(k(T)) \times 1000/T$ para varredura dinâmica de 20 °C/min: (a) para conversão entre 0,15 e 0,55 e (b) para α entre 0,8 e 0,85.	71
Figura 27 - Curvas do grau de cura em função do tempo para as diferentes taxas de aquecimento estudadas.....	73
Figura 28 – Gráfico $\ln(da/dt) \times \ln(1 - \alpha)$ para isotérmica de 120 °C; (a) reação inteira e curva $\ln(da/dt) \times \alpha$; (b) primeira parte da reação (entre 0,2 e 0,7) ; (c) segunda parte da reação (entre 0,7 e 0,9).	74

Figura 29 - Gráfico $\ln(d\alpha/dt) \times \ln(1 - \alpha)$ para isotérmica de 125 °C; (a) reação inteira e curva $\ln(d\alpha/dt) \times \alpha$; (b) primeira parte da reação; (c) segunda parte da reação.	75
Figura 30 - Gráfico $\ln(d\alpha/dt) \times \ln(1 - \alpha)$ para isotérmica de 130 °C; (a) reação inteira e curva $\ln(d\alpha/dt) \times \alpha$; (b) primeira parte da reação; (c) segunda parte da reação.	76
Figura 31 - Gráfico $\ln(d\alpha/dt) \times \ln(1-\alpha)$ para isotérmica de 135 °C; (a) reação inteira e curva $\ln(d\alpha/dt) \times \alpha$; (b) primeira parte da reação; (c) segunda parte da reação.	77
Figura 32 - Gráfico $\ln(d\alpha/dt) \times \ln(1-\alpha)$ para isotérmica de 140 °C; (a) reação inteira; (b) primeira parte da reação; (c) segunda parte da reação.	78
Figura 33 - Gráfico $\ln(d\alpha/dt) \times \ln(1-\alpha)$ para isotérmica de 145 °C; (a) reação inteira e curva $\ln(d\alpha/dt) \times \alpha$; (b) primeira parte da reação; (c) segunda parte da reação.	79
Figura 34 - Gráfico de $\ln(k(T)) \times 1000/T$ em função das isotermas estudadas de 120, 125, 130, 135, 140 e 145 °C.	80
Figura 35 - Gráfico da porcentagem de cura em função do tempo para as isotermas estudadas.	81
Figura 36 – Imagens obtidas por ultrassom do: (a) processamento 1 (P1); (b) processamento 2 (P2); (c) processamento 3 (P3) e (d) processamento 4 (P4).	82
Figura 37 - Curvas de DMA para o E' dos compósitos produzidos pelo processamento P1 e P4.	83
Figura 38 - Curvas de DMA para o E'' dos compósitos produzidos pelo processamento P1 e P4.	84
Figura 39 - Curvas de DMA para $\tan \delta$ dos compósitos produzidos pelo processamento P1 e P4.	84
Figura 40 - Resultados do ensaio de resistência à tração para ambos os processamentos (P1 (a) e P4 (b)).	88
Figura 41 - Imagem dos dois lados da sessão transversal de um corpo de prova ((a) e (b)) após o ensaio de tração.	90
Figura 42 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão para P1 (a) e P4 (b).	91
Figura 43 - Imagens das seções transversais lado (a) e (b), do corpo de prova após o ensaio de resistência à compressão.	92
Figura 44 - Resultados de ILSS para os dois processamentos, P1 (a) e P4 (b).	93
Figura 45 - Microscopia óptica dos dois lados ((a) e (b)) da sessão transversal de um corpo de prova após o ensaio de ILSS.	94
Figura 46 - Curvas de energia (J) por tempo (ms) dos ensaios de impacto para P1 (a) e P4 (b).	96
Figura 47 - Curvas tensão (kN) x deflexão (mm).	97
Figura 48 - Imagem de um corpo de prova após o ensaio de CAI.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades das fibras de reforço.....	29
Tabela 2 - Ciclos de processamento realizados.	51
Tabela 3 - Configuração e quantidade de camadas para cada ensaio realizado.	52
Tabela 4 – Eventos térmicos encontrados a partir das análises de termogravimetria em nitrogênio e ar sintético.	61
Tabela 5 - Valores obtidos das análises dinâmicas de DSC.	63
Tabela 6 - Tempo de cura total para cada isoterma escolhida.	65
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos obtidos pelo método dinâmico considerando o primeiro intervalo de conversão (0,15-0,55).	72
Tabela 8 - Parâmetros cinéticos obtidos pelo estudo isotérmico.	80
Tabela 9 - Resultados obtidos por DMA das amostras geradas por P1 e P4.	84
Tabela 10 - Resultados obtidos através da análise de TMA.	86
Tabela 11 - Resultados das frações volumétricas dos ensaios de digestão ácida de P1 e P4. ..	87
Tabela 12 - Resultados obtidos através do ensaio de vibração via excitação por impulso.	87
Tabela 13 - Resultados dos ensaios de resistência à tração.	89
Tabela 14 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão.	91
Tabela 15 - Resultados de ILSS.	93
Tabela 16 - Comparação de valores mecânicos entre compósitos de epóxi/fibra de carbono.	95
Tabela 17 - Resultados dos ensaios de resistência ao impacto.	96
Tabela 18 - Resultados dos ensaios de CAI.	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i>
CAI	- Compressão após impacto
CDP	- Corpos de prova
DDS	- Diamino-difenilsulfona
DMM	- 4,4' diamino-difenilmetano
DGEBA	- Éter diglicidílico de bisfenol-A
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
DMA	- Análise Dinâmico-Mecânica
FC	- Fibras de carbono
FEG	- Faculdade de Engenharia e Ciência de Guaratinguetá
ILSS	- Ensaio de cisalhamento interlaminar
IPT	- Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LEL	- Laboratório de Estruturas Leves
MM	- Massa molar
MO	- Microscopia Óptica
OOA	- <i>Out of Autoclave</i>
PAN	- Poliacrilonitrila
SMC	- <i>Sheet Molding Compound</i>
Tg	- Temperatura de transição vítrea
TGA	- Termogravimetria
TMA	- Análise Termomecânica
UNESP	- Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
VBO	- <i>Vacum Bag Only</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	MOTIVAÇÃO.....	19
1.2	OBJETIVO.....	19
2	REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1	COMPÓSITOS AVANÇADOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA	21
2.2	MATRIZES TERMORRÍGIDAS	23
2.3	MATRIZES DE EPÓXI.....	25
2.4	REFORÇO DE FIBRAS DE CARBONO (FC).....	27
2.5	PRÉ-IMPREGNADOS DE CURA RÁPIDA	31
2.5.1	Cinética de cura da resina epóxi	33
2.6	PROCESSAMENTO VIA MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A QUENTE.....	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1	MATERIAIS	46
3.2	METODOLOGIA	46
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-IMPREGNADOS DE EPÓXI/FC.....	47
3.3.1	Termogravimetria (TGA).....	47
3.3.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	48
3.4	PROCESSAMENTO DOS LAMINADOS DE COMPÓSITO DE EPÓXI/FC	49
3.5	AVALIAÇÃO DO LAMINADO CONSOLIDADO DE EPÓXI/FC.....	51
3.5.1	Análise por Ultrassom.....	52
3.5.2	Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	53
3.5.3	Análise Termomecânica (TMA).....	53
3.5.4	Digestão Ácida	54
3.5.5	Ensaio de vibração via excitação por impulso	56
3.5.6	Ensaio mecânico de resistência à tração.....	57
3.5.7	Ensaio mecânico de resistência à compressão	57
3.5.8	Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)	58
3.5.9	Ensaio de resistência ao impacto.....	59
3.5.10	Ensaio de compressão após impacto (CAI).....	59
3.5.11	Fractografia dos ensaios mecânicos.....	59
4	RESULTADOS.....	60
4.1	DETERMINAÇÃO DO CICLO DE CURA DOS PRÉ-IMPREGNADOS DE EPÓXI/FC	60

4.1.1	Termogravimetria (TGA).....	60
4.1.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	62
4.2	CINÉTICA DE CURA.....	66
4.2.1	Cinética de cura dinâmica	66
4.2.2	Cinética de cura isotérmica	73
4.3	DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS PARA O PROCESSAMENTO VIA MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A QUENTE	81
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO LAMINADO CONSOLIDADO	83
4.4.1	Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	83
4.4.2	Avaliação do coeficiente de expansão térmica linear	85
4.4.3	Determinação da fração volumétrica pelo método de digestão ácida.....	86
4.4.4	Ensaio de vibração via excitação por impulso	87
4.4.5	Ensaio de resistências à tração, à compressão e ao ILSS	87
4.4.6	Ensaio de resistência ao impacto.....	95
4.4.7	Ensaio de compressão após impacto	96
5	CONCLUSÕES	98
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
5.2	PUBLICAÇÕES GERADAS ATÉ O PRESENTE MOMENTO.....	99
	REFERÊNCIAS	102

1 INTRODUÇÃO

Devido às exigências do cenário mundial em criar melhorias e alternativas tecnológicas para enfrentar as mudanças climáticas, diversos setores da indústria vêm se mobilizando para atingir esses objetivos em diferentes frentes, como vem ocorrendo com o seguimento automotivo. Alternativas para redução de impactos ambientais são estudadas há décadas em diversos ramos de pesquisa, sendo uma delas, a substituição dos materiais metálicos por outros materiais, como os compósitos poliméricos avançados, que são capazes de suportar os esforços requeridos pelas especificações da indústria de mobilidade, porém, reduzindo a massa dos componentes automotivos (ALY *et al.*, 2013; COSTA, M. *et al.*, 2005; KOBELLEV, 2019; BATISTA *et al.*, 2021; MALLICK, 2010; PATEL *et al.*, 2018).

Compósitos poliméricos avançados são formados por matrizes e reforços de alto desempenho, que após manufaturados apresentam baixa massa específica e elevados valores de resistências mecânicas, e portanto vêm sendo considerados como uma ótima opção para a substituição, uma vez que alcançam as propriedades desejadas para estruturação de veículos e geram a redução da massa em cada elemento metálico substituído, entre 15% e 40%, dependendo da fibra utilizada, e ainda com a versatilidade de ser processado em geometrias complexas (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; DE SOUZA *et al.*, 2016; XIE *et al.*, 2016).

Essa redução de massa gera benefícios diretos, como a diminuição na emissão de gases poluentes para atmosfera e no consumo de combustível, aumentando também a autonomia, que por sua vez também será extremamente eficaz tanto para carros híbridos e, principalmente, para os elétricos, que são conhecidos por possuírem baixa autonomia e baterias pesadas (~200-550 kg). Outro grande grupo da indústria automotiva que vale a pena ser destacado, dentro deste contexto, são os caminhões, que são muito pesados, além de serem veículos utilizados para transporte de carga, circulando muitas horas por dia (KHAN *et al.*, 2020; MALLICK, 2010; MÅRTENSSON *et al.*, 2017; MAZARIM; SALERNO, 2018; MURRAY *et al.*, 2020; PATEL *et al.*, 2018).

Um obstáculo encontrado para realização dessa substituição, advém do processamento de cura dos termorrígidos, pois o tempo total de processo costuma ser maior em comparação aos metais, o que dificulta uma produção em alta cadência. Porém, pesquisas avançam acerca dos pré-impregnadas (*prepregs*) de cura rápida, que possuem as mesmas características dos *prepregs* comuns, porém, com o processo de cura bem acelerado (CHEN *et al.*, 2020; MALLICK, 2010; PATEL *et al.*, 2018).

Pré-impregnado é um termo utilizado para produtos que se encontram em estágio intermediário, ou seja, são materiais que estão prontos para o processamento, obtidos a partir de matrizes termorrígidas ou termoplásticas, e um reforço, que podem ser as fibras de carbono ou de vidro, por exemplo. Estes materiais são conhecidos como *prepregs* (quando apresentam matrizes termorrígidas em sua composição) e *semipreg*s (matrizes termoplásticas) (COSTA, M. L. *et al.*, 2005). O processamento dos *prepregs* requer uma aplicação constante de calor e pressão e são comumente realizados em autoclave, em bolsas de vácuo ou via moldagem por compressão a quente. Para escolha da matriz a ser utilizada, deve-se levar em conta as necessidades do projeto, uma vez que elas têm influência direta nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas do material final. Após a escolha da matriz, é de extrema importância conhecer os parâmetros que serão utilizados durante o processamento, pois estes também irão atuar diretamente nas propriedades citadas anteriormente (MALLICK, 2010; MARSH, 2012; REZENDE *et al.*, 2011).

Dentre os diversos tipos de resinas utilizadas como matrizes para os *prepregs*, uma das que mais se destaca é a resina epóxi, que dependendo de sua composição pode ser considerada um polímero de alto desempenho, e quando associada a fibras contínuas como as de carbono, possuem valores de resistência ainda mais elevados, preservando sua baixa massa em relação aos metais (COSTA, M. L. *et al.*, 2005; MALLICK, 2010; PATEL *et al.*, 2018).

Utilizando a matriz polimérica de epóxi de cura a quente, como exemplo, naturalmente o material se encontra em estado líquido e/ou semissólido e ao ser aquecido inicia-se seu processo de cura, onde suas moléculas irão passar por um estado de gel e depois pela vitrificação, onde serão formadas cadeias moleculares ramificadas e ligações cruzadas, com aspecto 3D, que irão definir as propriedades químicas, físicas, mecânicas e térmicas do material. Essas peculiaridades fazem com que seja necessário o conhecimento prévio dos parâmetros de processamento desses materiais, como, quais as temperaturas e pressões a serem utilizadas e o tempo em que o material permanecerá nelas bem como as taxas de aquecimento empregadas (COSTA *et al.*, 2008, 1999; ESTRIDGE, 2018; REZENDE *et al.*, 2011).

Assim exposto, o presente trabalho tem como objetivo a caracterização do compósito polimérico constituído de tecido de fibra de carbono pré-impregnado com uma matriz de epóxi, analisando suas características térmicas com intuito de verificar os melhores parâmetros para o processamento e, a partir deles, realizar o processamento via moldagem por compressão a quente. Os laminados produzidos foram avaliados por diversas metodologias, com intuito de caracterizar as propriedades térmica, a cinética de cura e as propriedades mecânicas dos compósitos produzidos a partir de um *prepreg* de cura rápida.

1.1 MOTIVAÇÃO

Este trabalho de mestrado faz parte de um projeto da Fundep, associado ao ROTA 2030, um programa Federal que se destina a apoiar o desenvolvimento tecnológico, a competitividade, a inovação, a segurança veicular, a proteção ao meio ambiente, a eficiência energética e a qualidade dos automóveis, dos quais estão envolvidos os centros de pesquisa IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), a UNESP, a UNIFESP (Universidade Federal de São Paulo) e o ITA (Instituto Tecnológico de Aeronáutica), com financiamento do Ministério de Ciência e Tecnologia.

A motivação deste trabalho está associada à necessidade da indústria automotiva e das ferramentarias nacionais dominarem a tecnologia de produção de compósitos poliméricos estruturais a partir de pré-impregnados de cura rápida e de alta cadência de produção para atender a demanda de fabricação de componentes leves e resistentes para os veículos híbridos ou elétricos. Apesar de tais pré-impregnados de cura rápida já serem uma realidade para a indústria automotiva internacional classe luxo e elétricos, esta tecnologia ainda não é praticada nas indústrias nacionais bem como pouca informação sobre o assunto encontra-se disponível na literatura aberta. Com isto, o presente projeto possibilitará que as indústrias automotiva e de ferramentarias se aproximem desta tecnologia de manufatura, atendendo a todos os seus rigorosos requisitos de produção e controle de qualidade, reduzindo a emissão de CO₂ tanto pela redução do tempo de processamento dos compósitos como pela redução do consumo de combustível fóssil, gerando a devida inovação para esses nichos da indústria.

1.2 OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo principal caracterizar e avaliar os parâmetros de processamento do *prepreg* comercial, constituído de matriz epóxi de cura rápida reforçado com tecido de fibra de carbono tipo *plain weave*, bem como estudar as propriedades mecânicas dos compósitos produzidos. Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Caracterizar termicamente o *prepreg* de cura rápida, por meio de análise termogravimétrica (TGA) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Estudar as cinéticas de cura isotérmica e não-isotérmica do *prepreg* de cura rápida;
- Avaliar a qualidade dos laminados produzidos por meio da técnica de inspeção acústica por ultrassom e digestão ácida;

- Caracterizar mecanicamente os compósitos obtidos por meio de análises dinâmico-mecânica (DMA) e termomecânica (TMA), ensaios de cisalhamento interlaminar (ILSS), de tração, por excitação por impulso, de impacto, de compressão, e de CAI;

- Contribuir para a formação de um banco de dados, referente ao projeto Rota 2030, para o desenvolvimento do ferramental que será utilizado para produção de compósitos avançados na indústria automotiva, e, conseqüentemente, contribuir também com o mercado nacional acerca dos conhecimentos de como trabalhar com os pré-impregnados para o desenvolvimento dos processos de alta cadência.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 COMPÓSITOS AVANÇADOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA

A indústria automotiva, assim como os demais setores do mercado, avança a passos largos no quesito tecnologias inovadoras, sempre visando a otimização de processos, buscando produzir mais, com maior qualidade e robustez e utilizando menos recursos de fontes não renováveis. Os centros de pesquisas buscam cada vez mais encontrar soluções ecológicas como estudos para a alteração dos combustíveis fósseis por biocombustíveis, ou estudos para substituição dos motores a combustão pelos elétricos e híbridos, visando atender as exigências sobre a emissão de poluentes para atmosfera, uma vez que as leis e os tratados sobre as mudanças climáticas são cada vez mais enrijecidas (FARIA *et al.*, 2017; MALLICK, 2010; PATEL *et al.*, 2018; YUDHANTO *et al.*, 2021).

Historicamente, os automóveis são constituídos em sua maior proporção por ferro fundido e aço, que são materiais há muito tempo conhecidos, mas quando comparados aos compósitos avançados, os metais possuem maior massa específica e menor tempo de processamento (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; CONEJO *et al.*, 2021; HOVORUN *et al.*, 2017). Diante desse cenário, os estudos acerca da substituição de metais por compósitos avançados têm evoluído muito nos últimos anos, buscando encontrar maneiras de acelerar o processamento e poder atingir o nível de produção necessário para que sejam uma solução viável industrialmente, quando se menciona o segmento automotivo. A Figura 1 apresenta diferentes tipos de materiais mais utilizados na indústria (HOVORUN *et al.*, 2017; MALLICK, 2010; PATEL *et al.*, 2018; RAJAK *et al.*, 2019).

Figura 1 - Tipos diferentes de materiais utilizadas em componentes automotivos.



Fonte: Adaptado de Hovorun *et al.* (2017).

Materiais compósitos são definidos como a combinação de pelo menos dois constituintes diferentes, possuindo uma interface entre estes elementos, onde cada um preserva suas propriedades originais, porém, resultando em um produto superior a cada um dos constituintes individuais. A redução da massa dos automóveis acarreta diversos benefícios como permitir o uso de motores com menor potência que consomem menos combustível, gerando menor emissão de poluentes, diminuição da inércia do veículo, reduzindo a energia necessária tanto para frenagem quanto para aceleração; reduzir a carga de impacto sobre os amortecedores, aumentando sua vida útil. De maneira mais específica, a redução de 100 kg de massa equivale a diminuição de 20 g/km em emissão de CO₂ e na economia de 0,7 litros a cada 100 km percorridos (direta e/ou indiretamente) (HENNING *et al.*, 2019; ISHIKAWA *et al.*, 2017; MALLICK, 2010; PATEL *et al.*, 2018).

Quando compósitos são reforçados por fibras de vidro, estas podem gerar uma diminuição média de 15% a 25% em massa em relação a uma peça produzida em metal, já quando reforçados por fibras de carbono, possuem uma redução média de 25% a 40%. Certamente, os valores financeiros das peças produzidas em compósitos avançados são superiores quando comparados com os de aço, mas com o aumento da demanda por compósitos, a tendência é que essa diferença diminua (FARIA *et al.*, 2017; MALLICK, 2010; PATEL *et al.*, 2018).

Os compósitos estruturais, se enquadram na categoria de compósitos avançados, devido à sua baixa massa específica (0,9 a 1,5 g/cm³), excelentes propriedades mecânicas e por conferir ao projetista a flexibilidade de produzir peças complexas com propriedades locais específicas,

além de possuírem vida útil quase ilimitada, por praticamente não sofrerem corrosão. Estes materiais vêm a cada ano conquistando mais espaço em aplicações como materiais de engenharia. Os componentes processados em compósitos que atualmente aparecem com mais frequência na indústria automotiva são: capôs; tetos; para-lamas; suportes de radiador; componentes do chassi; e para-choques, alguns exemplos podem ser observados na Figura 2 (GUTIÉRREZ *et al.*, 2014; KOBELEV, 2019; MALLICK, 2010; PATEL *et al.*, 2018; RAJAK *et al.*, 2019; YOO *et al.*, 2015).

Figura 2 - Componentes em compósitos poliméricos para automóveis.



Fonte: Adaptado de Gutiérrez *et al.* (2014).

Quanto a dificuldade de acelerar o processamento dos compósitos poliméricos, uma das soluções que vêm sendo criadas é o desenvolvimento de *prepregs* de cura rápida, que são fibras pré-impregnadas de matrizes termorrígidas parcialmente curadas, geralmente obtidos de resinas epóxi ou fenólica. Cabe ressaltar que indústrias como a aeronáutica não sofrem devido ao processamento demorado, tendo em vista que a escala de produção é muito menor em relação aos automóveis, portanto, não exigem cadência de produção, sendo assim, o desenvolvimento desses *prepregs* de cura rápida tende a ter impactos mais profundos para a produção em massa utilizada na indústria automotiva (BAE *et al.*, 2018; MALLICK, 2010; PATEL *et al.*, 2018).

2.2 MATRIZES TERMORRÍGIDAS

Os compósitos poliméricos, quando constituídos de matrizes poliméricas termorrígidas amorfas, podem ser classificados como compósitos termorrígidos, como é o caso das matrizes epóxis e fenólicas (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; CANEVAROLO, 2006; COSTA *et al.*, 1999; PATEL *et al.*, 2018). Os polímeros termorrígidos possuem ligações cruzadas covalentes entre as cadeias moleculares, e, durante seu processo de cura, que é fundamentalmente exotérmico, estas cadeias se ligam umas nas outras, formando uma rede reticulada de formato 3D, tornando-se rígidos e possuindo poucos movimentos de rotação e vibração em temperaturas elevadas. Essas ligações possuem extrema resistência química quando curadas, uma vez que para quebrá-las é necessária uma energia alta o suficiente para destruir as cadeias poliméricas, levando a degradação do material, por isso são consideradas praticamente irreversíveis, o que torna extremamente complexa a reciclagem dos termorrígidos (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; LIU *et al.*, 2017; REZENDE *et al.*, 2011).

Antes do processo de cura, as matrizes termorrígidas encontram-se na forma de pequenas moléculas líquidas e/ou semissólidas, e quando adicionado algum agente de cura, endurecedor, catalisador ou calor, começam a sofrer mudanças em sua estrutura molecular, onde as partículas agora irão atingir um estado conhecido como processo de gelificação, que forma uma rede de massa molar infinita, assim como a viscosidade em uma taxa de cisalhamento igual a zero, dando origem ao comportamento viscoelástico. Após o estágio de gel, o material segue curando de forma mais lenta, devido ao aumento da densidade das ligações cruzadas que diminui a mobilidade dos sistema, até atingir um estado de vitrificação adquirindo altas resistências mecânicas, físicas e químicas (ESTRIDGE, 2018; GRANADO *et al.*, 2019; REZENDE *et al.*, 2011).

Matrizes termorrígidas são encontradas em diversos setores da sociedade, como em indústrias de construção civil, automotivas, aeronáuticas, químicas, eletrônicas e de decoração, podendo ser encontradas em materiais como revestimentos, componentes estruturais, suportes de radiadores, catalisadores e móveis em geral (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; MALLICK, 2010; REZENDE *et al.*, 2011).

Devido a multifuncionalidade das matrizes termorrígidas, somado ao fato de que ainda podem ser criadas e processadas de muitas maneiras para atingirem os mais diversos objetivos, cada vez mais são aprofundados estudos para criação de peças estruturais leves que possam substituir os materiais mais pesados, comumente feitos de metais, o que poderá trazer ganhos significativos não só para indústria mas também para a sociedade, como é o caso dos automóveis, que ao diminuir sua massa, conseqüentemente causa a redução da emissão de gases na atmosfera (MALLICK, 2010; REZENDE *et al.*, 2011).

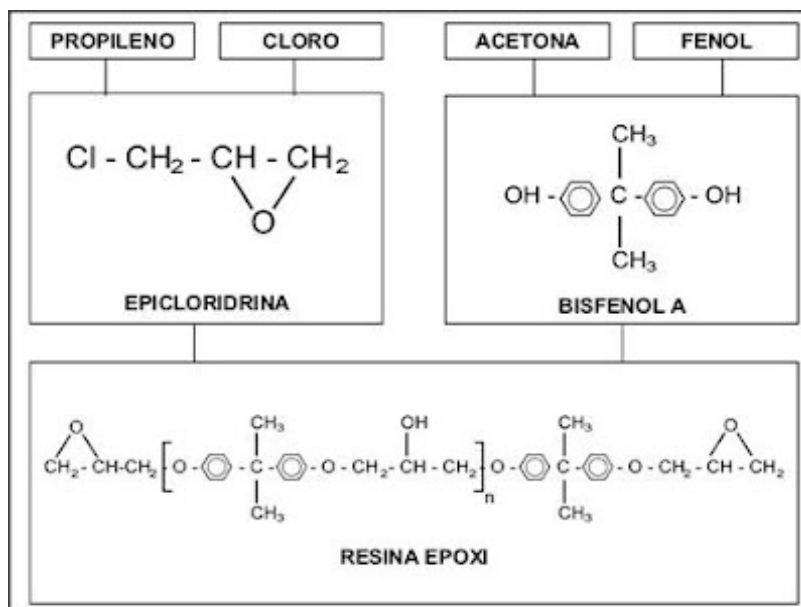
2.3 MATRIZES DE EPÓXI

Em 1934 o alemão Paul Schlack reportou e patenteou a combinação de aminas com grupos epóxi, que foram usados inicialmente como adesivos dentários, porém, ainda nos anos 30, as matrizes epóxis começaram a ser sintetizadas mais próximas ao que se conhece hoje, graças aos trabalhos realizados pelos doutores, Pierre Castan (Suíça - 1936) e Sylvan Greenlee (Estados Unidos - 1936). Desde então, o desenvolvimento das epóxis tem tomado largas proporções, sendo utilizadas em diversos produtos como, fabricação de corantes, aplicações em componentes eletrônicos, revestimentos em geral e tintas, além de que, quando utilizadas como matriz para um compósito reforçado com fibras, podem ser aplicadas a estruturas de aeronaves, submarinos, automóveis etc. (BRYAN ELLIS, 1993; LEAL, 2020; NEGOITA *et al.*, 2016).

Advinda do grego, a palavra “EP” (sobre ou entre), e a palavra “OXI”, que vem do inglês (oxigênio), formam o significado do termo “EPÓXI” (oxigênio entre carbonos). Os átomos do epóxi são formados por grupos de epóxidos ou epoxídicos que tem o formato de um triângulo, onde um átomo de oxigênio se liga a dois átomos de carbono adjacentes, e quando na presença de um agente de cura e/ou endurecedor, com ou sem um catalisador, acontece o processo de cura, onde o material se torna rígido e resistente, atingindo também altos valores de temperatura de transição vítrea (T_g) (~ 180 °C), dependendo de sua composição. Os agentes de cura, ou endurecedores, mais conhecidos são: os fenóis, álcoois, ácidos anídricos, aminas funcionais, amidas, dentre outros. Existem também algumas composições de resinas que podem curar consigo mesmas, passando por um processo de reticulação chamado de homopolimerização (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; CAPRICHIO *et al.*, 2020; RAFIQUE *et al.*, 2016; REZENDE *et al.*, 2011). O termo epóxi, comumente utilizado na indústria, pode significar tanto um componente básico de formulações químicas, bem como denominar um produto final à base de resinas epóxis, ou ainda, um nome coloquial para o grupo funcional epoxídico (HADAD, 2018).

Os materiais constituídos de epóxi podem ser fabricados de diversas maneiras, até por isso a sua aplicação se dá em uma vasta área do conhecimento, uma vez que a composição e os agentes de cura utilizados para reagir com o polímero alteram suas propriedades. Uma das resinas epóxi mais conhecidas na indústria aeronáutica, é a DGEBA (*diglycidyl ether of bisphenol-A*), ou, éter diglicidílico de bisfenol-A formada da reação entre a epícloridrina e o bisfenol-A, onde suas estruturas podem ser vistas na Figura 3 (BRYAN ELLIS, 1993; CHINKANJANAROT *et al.*, 2018; LEAL, 2020).

Figura 3 – Componentes químicos para formação da DGEBA.



Fonte: Leal (2020).

As reações químicas entre monômeros são manipuladas para que haja uma ampla variedade de formas da resina epóxi, como no caso da DGEBA citada anteriormente, a qual pode ser formada pela proporção molar entre a epicloridrina e o bisfenol-A tanto de 10:1 como 1:1, resultando em uma resina em estado mais líquido ou em estado mais sólido. A massa molar (MM) pode ser usada para definir o estado físico da resina e os melhores locais de aplicação, onde uma massa molar abaixo de 700u é considerada baixa e líquida, e acima disto o seu oposto, quando MM é alta em temperatura ambiente o seu estado é sólido (BRYAN ELLIS, 1993; CANEVAROLO, 2006; NISHIDA *et al.*, 2018).

A utilização de diferentes agentes de cura atribui diferentes características a resina epóxi, o que interfere diretamente em suas propriedades. As aminas e amidas, por exemplo, favorecem a cura à temperatura ambiente. Os grupos hidroxilas de álcoois, por sua vez, requerem temperaturas mais elevadas para começarem as reações. Já as resinas epóxis bromadas são formadas à base de epicloridrina, bisfenol-A e tetrabromobisfenol-A, na qual os átomos de bromo atribuem às resinas epóxis a capacidade de auto extinguir chamas (BRYAN ELLIS, 1993; RAFIQUE *et al.*, 2016; REZENDE *et al.*, 2011).

Como já citado, os agentes de cura têm a capacidade de alterar o estado da resina, sua massa molar, suas resistências mecânicas, características térmicas, tempo de processamento e viscosidade, ou seja, os agentes de cura definem as atribuições e o manuseio que serão dados

futuramente para a matriz polimérica constituída por eles (BRYAN ELLIS, 1993; LEAL, 2020).

Além dos agentes de cura existem ainda os catalisadores que podem dar início a reações de cura, modificar temperatura de cura, influenciar no desempenho em temperaturas elevadas, aumentar ou reduzir a vida útil, absorção de umidade e toxicidade; podendo ainda determinar se essas resinas epóxis serão compatíveis se usadas em conjunto, ou não, quando aplicadas em produtos (LEAL, 2020; RAFIQUE *et al.*, 2016; REZENDE *et al.*, 2011).

As resinas epóxis também são altamente conhecidas por serem um ótimo polímero para ser utilizado na produção de pré-impregnados (*prepregs*). Geralmente são utilizadas aminas aromáticas como agentes de cura para esta aplicação, como o 4,4'-diamino-difenilmetano (DDM) e o diamino-difenilsulfona (DDS). Tais agentes de cura, quando devidamente formulados com a resina epóxi, favorecerão reações de cura em temperaturas superiores a 100 °C, o que torna essa classe de resinas adequadas para manufatura de *prepregs* (LEVY; PARDINI, 2016). Resinas que requerem temperaturas mais altas para sua cura, geralmente formam ramificações poliméricas mais complexas, e isso tende a melhorar as propriedades mecânicas e físicas do material. A consequência deste comportamento reflete diretamente no desempenho das peças, uma vez que aprimora sua capacidade de suportar temperaturas mais elevadas, e aumenta a resistência às condições ambientais adversas (CAPRICHO *et al.*, 2020; REZENDE *et al.*, 2011).

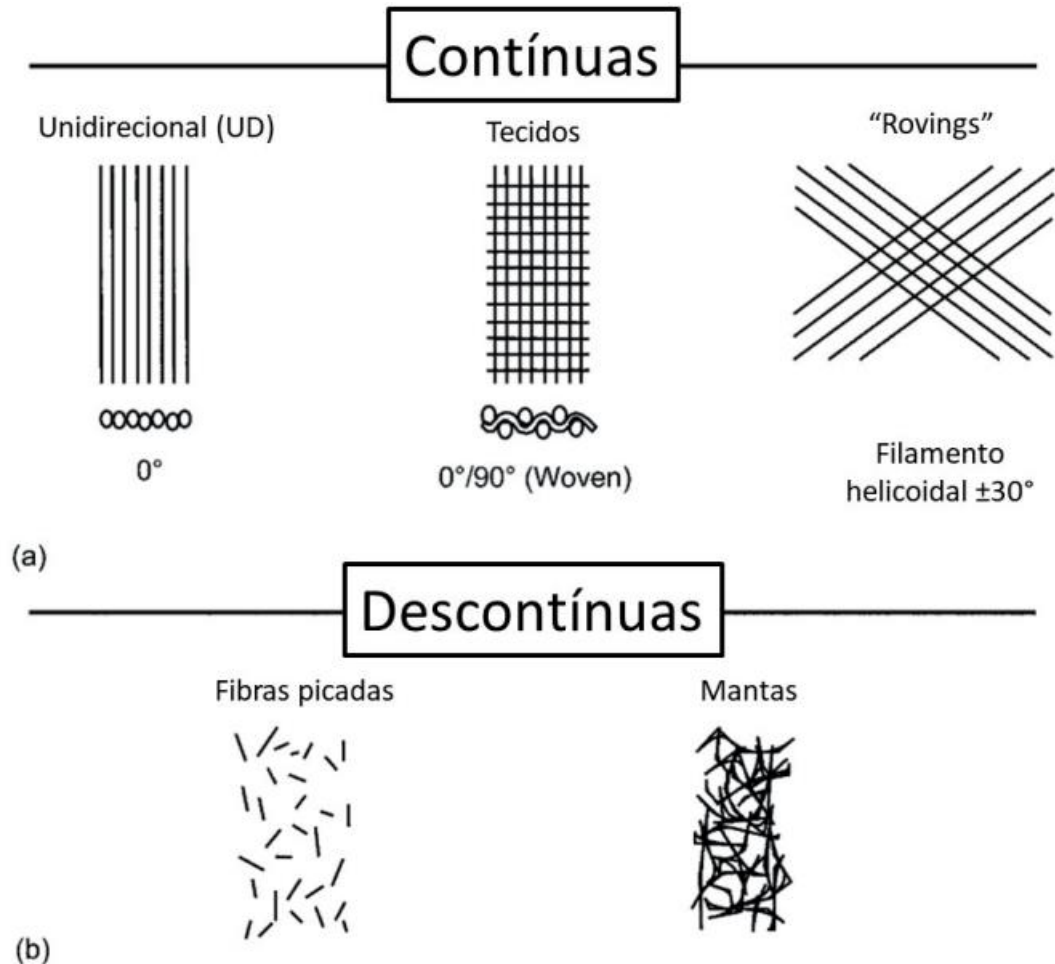
Ainda, existem diversos caminhos disponíveis para formulações de matrizes epóxis, visando superar obstáculos, como o de conseguir realizar sua reciclagem de maneira efetiva, assim como é realizado nos termoplásticos demonstrando que esse polímero, apesar de ser usado em grande quantidade pelo mundo inteiro e por tanto tempo, ainda pode evoluir, como no caso do desenvolvimento das resinas de cura rápida, que possuem tempo de processamento na casa dos minutos, superando as resinas convencionais onde este processo leva horas para ser concluído (CHABERT *et al.*, 2016; DE SOUZA *et al.*, 2016, 2019; DI MAURO *et al.*, 2020; LUZURIAGA *et al.*, 2016; NILAKANTAN; NUTT, 2018).

2.4 REFORÇO DE FIBRAS DE CARBONO (FC)

O impulsionamento da fabricação de materiais compósitos avançados se deve muito pela criação dos reforços de alto desempenho, como as de fibra de carbono. Estes reforços são semicristalinos, com regiões gráficas e amorfas, costumeiramente encontrados na forma de fibras contínuas, picadas ou particuladas (em pó), como observado na Figura 4. Este material

precisa ser impregnado por alguma matriz, sendo normalmente utilizadas matrizes termorrígidas e termoplásticas para que alcance seu potencial (CAMPBELL *et al.*, 2010; CONEJO, 2019; MAZUR, 2010).

Figura 4 - Formatos de fibras.



Fonte: Campbell *et al.* (2010).

Existem no mercado diversos tipos de fibras de reforço. As mais comuns são as fibras de vidro, aramida e carbono, mas existem também fibras naturais como algodão, linho e sisal. Essas fibras são utilizadas nos mais diversos segmentos por possuírem propriedades distintas entre si. A Tabela 1 demonstra algumas dessas variedades (HOVORUN *et al.*, 2017; MARINELLI *et al.*, 2008).

Tabela 1 – Propriedades das fibras de reforço.

Fibra	Densidade (g/cm ³)	Alongamento (%)	Tensão na ruptura (MPa)	Modulo de Young (GPa)
Algodão	1,5-1,6	7,0-8,0	287-597	5,5-12,6
Juta	1,3	1,5-1,8	393-773	26,5
Rami	-	3,6-3,8	400-938	61,4-128
Linho	1,5	2,7-3,2	345-1035	27,6
Sisal	1,5	2,0-2,5	5511-635	9,4-22
Fibra de côco	1,2	3,0	175	4,0-6,0
Vidro-E	2,5	2,5	2000-3500	70,0
Vidro-S	2,5	2,8	4750	86,0
Aramida	1,4	3,3-3,7	3000-3150	63,0-67,0
Carbono	1,4	1,4-1,8	4000	230,0-240,0
Curauá	1,4	4,2	890-4.200	50,4

Fonte: Adaptado Marinelli; Monteiro; Ambrósio; Branciforti; Kobayashi (2008).

Em termos de resistência mecânica, a fibra de carbono é um dos reforços com os maiores índices dentro dessa área, e somado ao seu processamento complexo, o custo se torna mais elevado para esses materiais. Os reforços possuem maiores resistências mecânicas que as matrizes, mas é necessário que haja uma boa interação entre ambos para que os produtos produzidos sejam de boa qualidade (CONEJO, 2019; ROJAS *et al.*, 2017).

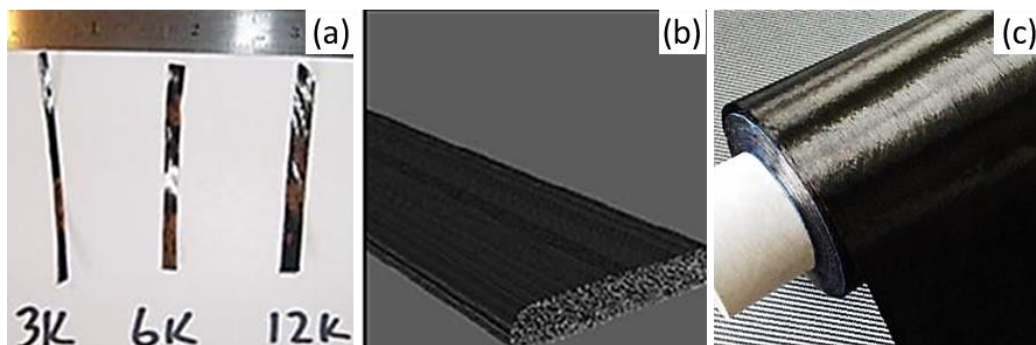
De forma geral, as fibras contínuas são as mais utilizadas, uma vez que fornecem a máxima transferência de carga quando o comprimento é igual a maior dimensão do produto. Sua constituição é formada por cabos de fibras com milhares de filamentos, possuindo diâmetros próximos de 5 µm até 20 µm (CONEJO, 2019; MAZUR, 2010). As características que garantem as boas propriedades das fibras de carbono podem ser explicadas a partir de sua microestrutura, em que vários átomos de carbono se unem em cristais, alinhados paralelamente e quanto mais paralelos, melhores serão suas características. Milhões desses fios se unem para formar um cabo de carbono, que pode ser usado como *tape* (fita unidirecional) ou trançados como tecidos (LEAL, 2022).

Os cabos de carbono podem ser constituídos de 1000 (1k) até 320.000 (320k) fios e os utilizados na indústria em geral são de até 50k, enquanto os cabos mais espessos (120k – 320k) são normalmente produzidos pelos fabricantes de fibra de carbono (Figura 5 (a)), que os dividem em “*tows*” (Figura 5 (b)) com menos fios e os vendem para os fabricantes de tecidos, de *prepregs*, etc (Figura 5 (c)) (LEAL, 2022).

Os tecidos e *tapes* de fibras de carbono são os reforços mais utilizados para o desenvolvimento de compósitos avançados, por possuírem altos valores para módulo específico e resistência específica por unidade de massa, mantendo essas características sob temperaturas elevadas. Também possuem alta resistência a umidade, a solventes e aos ácidos. Os tecidos

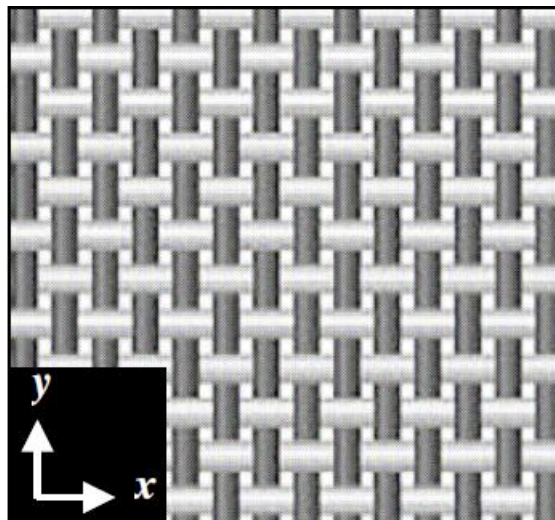
podem ser bi ou multidimensionais. Os bidimensionais são constituídos em duas direções, sendo elas trama e urdume. O ângulo da trama é de 90° , ou seja, representam a largura e o urdume está a 0° , representando o comprimento, como pode ser visto na Figura 6 (CONEJO, 2019; MAZUR, 2010; PATEL *et al.*, 2018).

Figura 5 - Exemplos de: (a) cabos de fibras de carbono separados pela quantidade de fios; (b) vista em corte de um cabo (*tow*) de fibras de carbono; (c) fios de carbono em forma de fita (*tape*) pré-impregnado de resina epóxi.



Fonte: (LEAL, 2022)

Figura 6 – Representação da composição trama (x) e urdume (y) de um tecido *plain weave*.



Fonte: Mazur (2010).

A produção das fibras de carbono normalmente é realizada por pirólise controlada por percussores orgânicos com formato de fibras. Neste processo geralmente são utilizados a poliacrilonitrila (PAN), piche ou fibras de celulose com algodão e viscose. As fibras também são classificadas baseadas em seu módulo de elasticidade encontrado a partir de análises de tração, sendo ultra alto quando superior a 500 GPa, alto se estiver entre 300 e 500 GPa,

intermediário quando estiver entre 100 e 300 GPa e baixo quando for menor que 100 GPa (CONEJO, 2019; PATEL *et al.*, 2018).

2.5 PRÉ-IMPREGNADOS DE CURA RÁPIDA

A seleção do processo de manufatura para a produção de componentes em materiais compósitos é complexa e de elevada importância para a manutenção das propriedades da peça final, devendo ser considerado, principalmente, o tamanho, a geometria da peça, a microestrutura desejada, qual o tipo de reforço e a matriz em questão, os requisitos de desempenho e uma avaliação mercadológica. Sendo assim, diversas técnicas podem ser aplicadas para o processamento de compósitos poliméricos, tais como: pré-impregnados curados em autoclave/hidroclave, estampagem, infusão, moldagem por transferência de resina (RTM e Va-RTM), moldagem por compressão a quente, entre outros (MAZUR, 2010; PATEL *et al.*, 2018).

Um pré-impregnado, também conhecido como *prepreg*, consiste na combinação de uma matriz polimérica termorrígida com reforços de fibras contínuas, em um estágio semiacabado (resina parcialmente curada, conhecido como estágio B ou beta), podendo ser utilizado no processo de manufatura de componentes com diferentes geometrias. Geralmente, é fabricado na forma de fitas unidirecionais/tapes ou em forma de tecido tramado em diferentes arranjos geométricos. Uma das grandes vantagens do uso de *prepregs* é o fato da impregnação ser homogênea por todo o reforço, com um rígido controle da relação reforço/matriz, normalmente entre 60/40 (v/v), respectivamente, para o caso de aplicação aeronáutica (REZENDE *et al.*, 2011; ZENG, 2020).

Os pré-impregnados se apresentam em duas formas comerciais, sendo *semipreg*s para aqueles constituídos com matrizes termoplásticas, como a poliamida 6 (PA6), e os *prepregs* para os fabricados com uma matriz termorrígida, como a epóxi. Os reforços são contínuos e geralmente constituídos de fibras de carbono, aramida e vidro, e encontram-se prontos para serem processados. Esses materiais trouxeram diversos avanços para a indústria, uma vez que não só o tempo do processamento diminui, mas também o manuseio durante todo esse ciclo também é facilitado (MALLICK, 2010; REZENDE *et al.*, 2011).

Na indústria aeronáutica, o comum é que o processo de reação de cura do pré-impregnado se dê de forma controlada, em ambiente inerte, em altas temperaturas e pressões, ou seja, com o auxílio de autoclaves, que são fornos herméticos que contém atmosfera de nitrogênio e

pressões acima de 30 psi, o que é bastante oneroso para as empresas fabricantes (UPADHYA *et al.*, 2011; LEAL, 2020).

Porém, com o aumento do tamanho e da quantidade de peças em compósitos fabricadas com *prepregs*, o processamento via autoclave começou a ter desvantagens significativas, em função dos custos e dos tempos elevados (8-12h) de produção das peças e dos componentes. As autoclaves são vasos de pressão de alto custo, devido à sua complexidade e quanto mais se aumentam suas dimensões, mais elevados são os preços desses equipamentos. A importância das autoclaves está atrelada à sua popularidade na indústria e isso, muitas vezes, se sobrepõe aos altos custos envolvidos na sua aquisição e instalação, uma vez que esta forma de produção de peças em compósitos traz a segurança da qualidade necessária para as linhas de produção (UPADHYA *et al.*, 2011). Como toda indústria, a aeronáutica também busca alternativas para redução de seus custos de produção, com garantia de repetitividade, boa produtividade em seus processos, tempo de processamento e qualidade a partir de alternativas inovadoras e que atendam seus requisitos estruturais, para as devidas aplicações. Por isso, a inovação dos materiais compósitos se tornou uma boa opção, para substituição de metais e outras tecnologias de compósitos, mais antigas, que usam a autoclave; como explicado anteriormente (LEAL, 2020).

Desta forma, algumas classes de materiais se demonstram como alternativas para fugir do uso de autoclaves, como a fabricação de peças em compósitos a partir de materiais de cura fora de autoclave (OOA – *Out of Autoclave* ou VBO – *Vacuum Bag Only*), em que a grande modificação está na formulação da resina epóxi, utilizando apenas calor, sem a pressão das autoclaves e os *prepregs* de cura rápida (*snap cure*; *fast cure*), no qual a resina epóxi foi desenvolvida para gerar uma cura entre 5 a 30 minutos, usando, geralmente, o processo de compressão a quente para cura de pré-impregnados (GROH *et al.*, 2019; LEAL, 2020; MALLICK, 2007, 2010; REZENDE *et al.*, 2011).

Devido à necessidade de produção em maior cadência, principalmente exigida pelo setor automotivo, as empresas fornecedoras de matéria-prima desenvolveram um novo tipo de pré-impregnado denominado de cura rápida, ou, em inglês, “*snap cure*” ou “*fast cure*” *prepregs*. Adaptando os já conhecidos pré-impregnados de resina epóxi com reforço contínuo às demandas automotivas, empresas como Teijin, Solvay, Hexcel, Toray, Huntsman, Hexion, entre outras, passaram a oferecer um *snap cure prepreg*, com ciclos de cura variando de 5 a 30 minutos em temperatura elevada (por exemplo, 140 °C e 80 bar de pressão) para o processamento de peças de até 5 mm de espessura sem a necessidade de uso de autoclaves. (AUTOMOTIVE COMPOSITES: THERMOSETS FOR THE FAST ZONE, 2020).

Sendo assim, desde 2017, empresas automotivas estrangeiras, principalmente destinadas a veículos de luxo como a BMW, vêm usando essa tecnologia de *prepregs* de cura rápida na fabricação de componentes de seus automóveis Série 7, como estruturas laterais secundárias da carroceria (AUTOMOTIVE COMPOSITES: THERMOSETS FOR THE FAST ZONE, 2020).

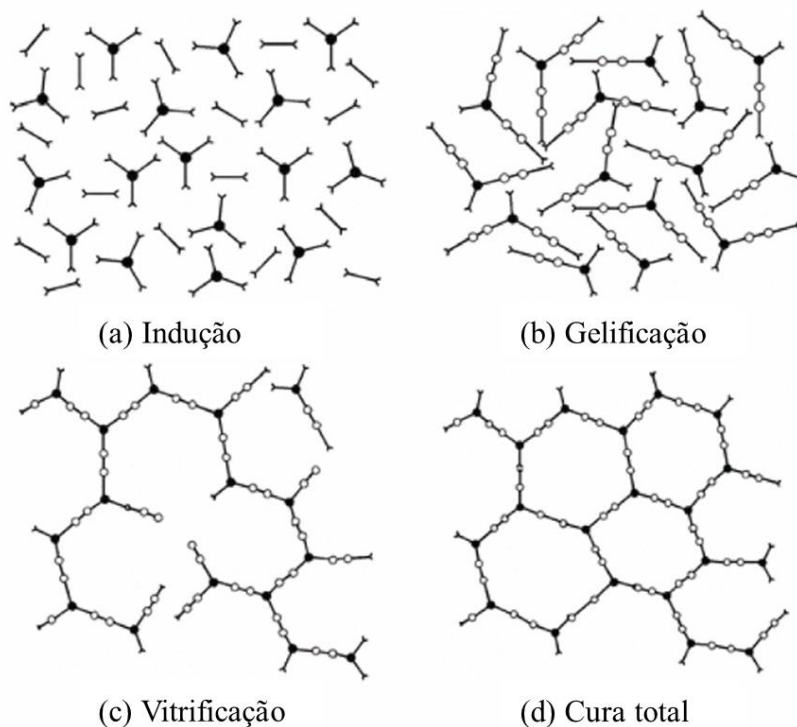
Porém, apesar de utilizada na indústria automotiva estrangeira de luxo, a tecnologia de produção de compósitos a partir de *prepregs* de cura rápida ainda não é uma realidade em todas as indústrias, principalmente as nacionais. As indústrias automotivas e aeronáuticas, além de muito conservadoras, possuem rigorosos requisitos de manufatura, de especificidade e de controle de qualidade de peças estruturais produzidas em compósitos poliméricos. Isso requer que todo novo processo de manufatura passe por extensivos processos de certificação, que incluem inúmeros ensaios físicos, químicos e mecânicos, tanto estáticos como dinâmicos (AUTOMOTIVE COMPOSITES: THERMOSETS FOR THE FAST ZONE, 2020).

As matrizes termorrígidas formuladas para estes *prepregs* ainda não são totalmente divulgadas pelos fabricantes. As informações atualmente disponíveis apresentam apenas que são utilizados endurecedores e catalisadores específicos ou aceleradores, e ainda são processados utilizando menores índices de pressão e temperatura (STANIK *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2017; ZENG, 2020). Sabe-se que os pré-impregnados *snap cure* apresentam características bem próximas aos *prepregs* convencionais, com alterações pontuais na formulação da matriz, que fazem com que esses materiais atinjam seu ponto de cura de maneira mais veloz que o convencional e proporcionem uma realidade de produção em larga escala (KHAN *et al.*, 2015; MALLICK, 2010; STANIK *et al.*, 2018). Além disto, pouca informação está disponível na literatura aberta e consultada.

2.5.1 Cinética de cura da resina epóxi

A cura é um evento exotérmico onde acontece a mudança nas propriedades de uma resina por reações químicas e é considerado um processo irreversível, onde costumeiramente é utilizada aplicação de calor e pressão (COSTA *et al.*, 1999). Durante esse processo geralmente ocorrem quatro eventos principais, sendo o primeiro a indução e, por fim, a cura. Porém, dois desses eventos são os mais importantes para esse processo, a gelificação e a vitrificação, fenômenos macroscópicos que acompanham o processo de cura dos termorrígidos (Figura 7) (HU *et al.*, 2016; MAZARIM; SALERNO, 2018; REGIO, 2010).

Figura 7 - Estágios de cura da resina epóxi.



Fonte: Adaptado Régio (2010).

A Figura 8 apresenta um ciclo de cura típico para um compósito de fibra de carbono e matriz epóxi, para auxiliar no entendimento das principais etapas do processo de cura da resina epóxi.

Primeiramente, após a mistura dos reagentes (etapa I (Figura 8)), acontece a indução, onde ocorre a difusão, no estado líquido, das moléculas do endurecedor/agente de cura e da resina (Figura 7 (a)). Em seguida, após um tempo t , as cadeias poliméricas iniciam seu crescimento e reticulação, formando uma rede tridimensional reticulada (etapa II (Figura 8)). À medida que o processo de cura avança, moléculas cada vez maiores são formadas e moléculas ramificadas se desenvolvem. O ponto crítico do processo de cura de resinas termorrígidas é a gelificação (Figura 7 (b)), ou ponto de gel, quando as estruturas moleculares ramificadas se estendem por todo o volume do laminado. Neste ponto (de gelificação) coexistem pequenas moléculas ramificadas e não ramificadas, e a resina contém frações de sol e de gel, isto é, o gel inicialmente formado é fraco e pode ser facilmente desmanchado. Para a obtenção de um material avançado, o processo de cura deve prosseguir até que a maioria das macromoléculas se conectem formando uma rede tridimensional em todo o volume do material, de forma que a fração de sol se torne pequena ou até mesmo nula. Exceto pelo ponto de gelificação, que é

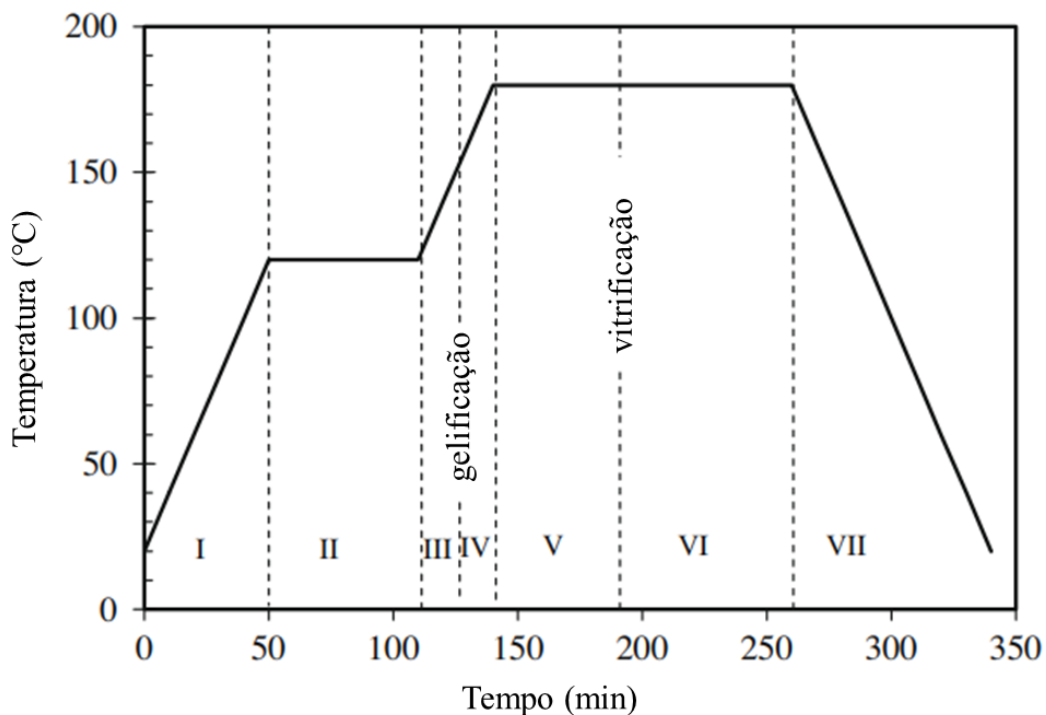
visualizado como uma ocorrência súbita no comportamento reológico da resina, todo o processo de cura de resinas epóxi ocorre de forma contínua (CANEVAROLO, 2006; COSTA *et al.*, 1999; NEWCOMB, 2019; REGIO, 2010).

Sendo assim, a gelificação ocorre no meio da segunda rampa de aquecimento (Figura 8) caracterizando o ponto de divisão entre as etapas III, onde a resina se expande e a compactação termina, resultando em uma competição entre a expansão térmica e o encolhimento advindo da reação de cura, e etapa IV, onde o encolhimento de cura passa a dominar sobre a expansão térmica (ERSOY *et al.*, 2010).

Observa-se que a resina está na fase líquida antes do ponto de gelificação, e não é capaz de suportar estruturalmente nenhum esforço mecânico, porém, há um aumento significativo do módulo do material quando a resina atinge o ponto ou temperatura de vitrificação, que, no caso da resina representada na Figura 8, ocorre 45 minutos após o início do segundo patamar de 180 °C. A vitrificação é o processo posterior, onde agora o material passa de um estado de “gel” para um estado vítreo, onde as cadeias poliméricas perdem mobilidade, pois abaixo da Tg não há energia suficiente no sistema para que as cadeias se desloquem umas em relação as outras por mudanças conformacionais. A vitrificação em si é a formação de um sólido vítreo a partir dos reagentes, ou seja, é o processo no qual a reação química é resfriada durante o ciclo de cura, sendo que a resina não atinge o estado de cura total (Figura 7 (c)) (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; CANEVAROLO, 2006; REGIO, 2010). O módulo de um compósito se desenvolve primeiramente em uma fase borrachosa/flexível durante as etapas IV e V, evoluindo, em seguida, para uma fase vítrea identificada na etapa VI (Figura 8). As tensões que agem no sentido transversal da espessura do laminado somente podem ser aprisionadas quando a resina passa a ser capaz de suportar cargas mecânicas, isto é, quando a resina está em sua fase vítrea após atingir a Tg (ERSOY *et al.*, 2010).

Após a vitrificação da resina, durante a etapa VI, não há nenhum mecanismo diferenciado até o término do patamar de cura, quando se inicia a etapa final (Figura 8, etapa VII) de resfriamento, na qual as tensões aprisionadas até então são reorganizadas, devido a contração térmica na direção transversal e a separação do laminado curado do molde (Figura 7 (d)). Sendo assim, as taxas de resfriamento devem ser controladas, de maneira a evitar quedas significativas de temperatura, que poderiam induzir um maior nível de tensão residual no compósito, sendo recomendado também manter, durante o resfriamento, a mesma pressão utilizada durante o ciclo de cura (CAMPOS, 2022).

Figura 8 - Principais estágios de transformação da resina epóxi durante a cura.



Fonte: Adaptado Campos (2022).

A resina epóxi é uma das matrizes termorrígidas mais estudadas, bem como seu mecanismo de cura. A técnica mais utilizada para o estudo do comportamento cinético de cura de termorrígidos é a calorimetria exploratória diferencial (DSC), que torna possível observar os perfis de cura dos materiais, avaliando sua temperatura de transição vítrea e os melhores parâmetros a serem utilizados durante o processamento dos compósitos (FERRARI *et al.*, 2014; JOUYANDEH *et al.*, 2019; MICHELS *et al.*, 2015).

O comportamento cinético da reação de cura ocorre concomitantemente às alterações em seu perfil reológico, sendo comum denominar o fenômeno de comportamento reocinético (COSTA *et al.*, 1999; REZENDE, 2011). Inicialmente, esse comportamento é caracterizado pelo predomínio de uma diminuição significativa na viscosidade, devido ao aumento da temperatura interna da formulação. Logo após, tem-se o início do aumento da massa molar do sistema, ou seja, inicia-se a reticulação, provocando um aumento na viscosidade. Este comportamento pode ser observado pela inversão da curva de viscosidade em função do tempo após o ponto de mínimo, onde começa a predominar o aumento da viscosidade, devido ao aumento no grau de reticulação da molécula (COSTA *et al.*, 1999; JAVDANITEHRAN *et al.*, 2016).

Sendo assim, o conhecimento do comportamento reocinético é de suma importância no estabelecimento de ciclos de cura destinados ao processamento de compósitos, pois a partir deste é que se determina o ciclo térmico e em quais etapas do processo de cura é adequado aplicar a pressão e/ou vácuo, com o objetivo de otimizar a consolidação do laminado (COSTA *et al.*, 1999; REZENDE, 2011). Com as análises de DSC podem ser obtidas dois tipos de curvas: as dinâmicas, onde é avaliado o fluxo de calor em função da temperatura; e as isotérmicas, fluxo de calor em função do tempo. Sendo assim, o fluxo de calor exibido em relação a linha base do instrumento é proporcional à taxa de conversão ou reação, representada por $d\alpha/dt$ (COSTA *et al.*, 1999; SHAH *et al.*, 2019).

Os estudos de cinética se iniciam com a Equação (1) que relaciona a taxa de reação ($d\alpha/dt$), à temperatura constante, com a concentração de um dos reagentes ($f(\alpha)$) por intermédio da constante k de velocidade do sistema (COSTA *et al.*, 1999).

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = k \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

Os termorrígidos possuem mecanismos de reação de cura em duas categorias, sendo elas os modelos de ordem n ou *autocatalítica*, porém esses materiais não se limitam apenas a um deles, pois dependendo da região que for estudada no gráfico isotérmico, podem ser utilizados um ou ambos simultaneamente. A Equação (2) apresenta o modelo de ordem n , no qual a taxa de conversão é função da concentração do reagente que é consumido no decorrer da reação onde α é conhecido como grau de conversão, ou grau de cura, representa a concentração fracionária dos reagentes consumidos no tempo t e n é a ordem da reação (COSTA *et al.*, 1999; MARTIN *et al.*, 2006; YANG *et al.*, 2010).

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

Para as reações de cura autocatalíticas é utilizada a Equação (3), onde agora m é a ordem da reação e $(m + n)$ é a ordem total da reação (COSTA *et al.*, 1999).

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

A Equação de Arrhenius (4) pode ser utilizada para descrever a reação de cura da maioria das matrizes termorrígidas, isto porque em grande parte desses materiais a força motriz para gerar essa reação é a temperatura (COSTA *et al.*, 1999).

$$k = Ae^{(-E/RT)} \quad (4)$$

Onde k é definido como constante de velocidade da reação na temperatura T , E é a energia de ativação (J/mol), R é a constante dos gases (8,314 J/K.mol), T é temperatura absoluta (K) e A o fator pré-exponencial ou de frequência (s^{-1}) (COSTA *et al.*, 1999).

Sendo assim, o aumento da temperatura aumenta exponencialmente o valor da velocidade da reação. Como a grande maioria das resinas epóxis pode ser descrita por esse modelo de cinética, pode-se dizer que a taxa de cura controla as reações químicas de cura (COSTA *et al.*, 1999).

Existem técnicas distintas para se estudar a cinética de cura das resinas termorrígidas, tanto para curvas dinâmicas quanto para as isotérmicas. Para as dinâmicas podem ser citados os métodos Flynn Wall Ozawa (ASTM E698) e o método Borchardt e Daniels (ASTM E2041), este último utilizado para o presente trabalho de pesquisa. Para as isotérmicas podem ser avaliadas os dois tipos de reação, de ordem autocatalítica e ordem n , utilizando a norma ASTM E2070 (COSTA *et al.*, 1999).

2.5.1.1 Método Borchardt e Daniels

O método descrito por Borchardt e Daniels permite, utilizando apenas uma análise dinâmica de DSC, encontrar o fator pré-exponencial A , a ordem da reação n , a energia de ativação E e a constante de velocidade da reação k , por meio da Equação (5) (ASTM E2041, 2013):

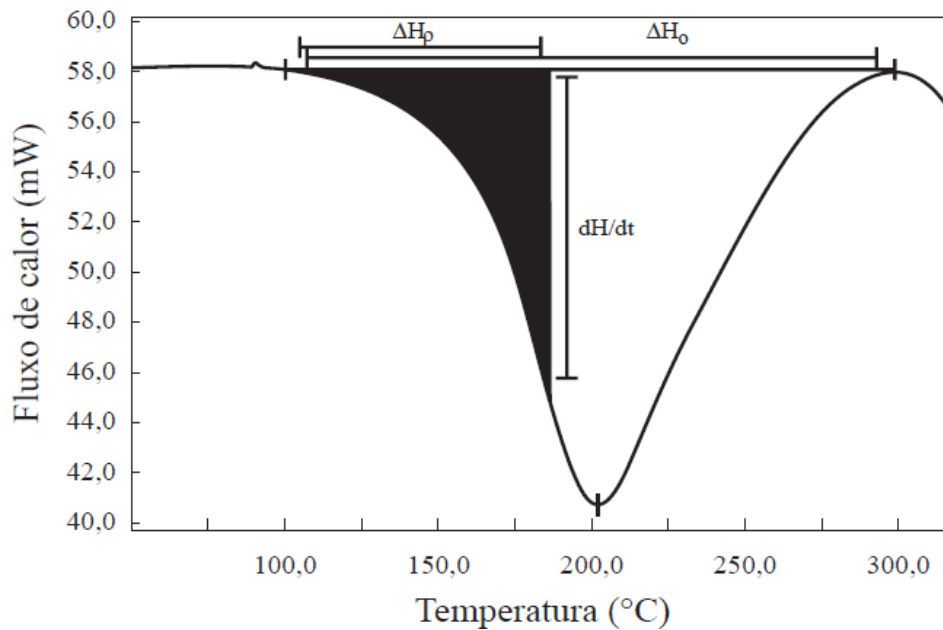
$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1 - \alpha)^n \quad (5)$$

Onde $d\alpha/dt$ representa a taxa de reação (s^{-1}), $k(T)$ é a constante de velocidade da reação na temperatura T (s^{-1} , se ordem 1), α é a taxa de conversão e n a ordem da reação, os dois últimos fatores são adimensionais, assumindo que a reação segue a cinética de ordem n ,

obedecendo a Equação de Arrhenius (4), onde a constante de velocidade $k(T)$ depende da temperatura (ASTM E2041, 2013).

Este método assume que o calor envolvido em um intervalo de tempo, em segundos, é diretamente proporcional ao número de mols reagido durante este tempo. A Figura 9 representa como deve ser interpretada uma análise dinâmica de DSC para encontrar os valores necessários para o desenvolvimento da cinética de cura (COSTA *et al.*, 1999).

Figura 9 - Exemplo de uma análise dinâmica típica utilizada para o cálculo da cinética de cura, com método Borchardt e Daniels (endo up).



Fonte: Costa; Rezende; Pardini (1999).

Sendo assim, a Equação (6) descreve que a taxa de reação ($d\alpha/dt$) é o resultado da divisão do termo dH/dT , que é o calor da reação a uma temperatura T , pela entalpia total da reação ΔH_0 (que pode ser a entalpia experimental correspondente à área total do pico ou a entalpia teórica do sistema encontrada na literatura) (ASTM E2041, 2013).

$$\frac{d\alpha}{dt} = (dH/dt)/\Delta H_0 \quad (6)$$

A partir da equação (7) é possível calcular a taxa de conversão α , que é a razão entre a área parcial da curva (ΔH_p), a uma certa temperatura, e a área total do pico (ΔH_0) (ASTM E2041, 2013):

$$\alpha = \Delta H_p / \Delta H_0 \quad (7)$$

A norma recomenda que seja criada uma tabela para adicionar os valores encontrados para facilitar o seu tratamento. O pico deve ser subdividido em pelo menos 10 partes com intervalos uniformes de temperatura, para cada divisão deve-se anotar, o fluxo de calor (dH/dT), a sua área parcial (ΔH_p) e calcular a temperatura absoluta respectiva para cada divisão. A norma sugere, ainda, que sejam reportados os valores em K^{-1} , repetindo as ações para cada parte subdividida. É recomendado também que α , taxa de conversão, seja utilizada entre 0,1 e 0,9, ou seja, entre 10% e 90% da área total, pois durante o início da reação as moléculas ainda estão se acomodando e existe pouco choque entre elas, portanto, seu comportamento é distinto do resto da reação, e ao fim são poucas moléculas restantes para serem polimerizadas, o que reduz, significativamente, a velocidade da reação (COSTA, M. L. *et al.*, 2005). Em seguida, deve-se calcular o logaritmo natural da velocidade de reação $\ln(d\alpha/dt)$, também para cada divisão realizada anteriormente (ASTM E2041, 2013).

Para o próximo passo deve-se adotar o valor de $n = 1$, bem como calcular, para cada divisão, os valores de $\ln(1 - \alpha)$, com intuito de facilitar os cálculos que determinam os valores de $\ln [K(T)]$, utilizando a Equação 8 (ASTM E2041, 2013).

$$\ln [K(T)] = \ln[d\alpha/dt] - n \ln(1 - \alpha) \quad (8)$$

Após os cálculos para todas as divisões, deve-se plotar um gráfico de $\ln [K(T)]$ por $1000/T$ (temperatura em cada área dividida (K)). Este gráfico precisa gerar uma reta, e, para tanto, deve-se alterar o valor de n para ajustar a inclinação desta reta. A norma define que valores de n menores que 1, que não forem frações $\frac{1}{2}$ (0,5) e maiores que 2 são indesejados. Caso o gráfico apresente concavidade para cima, significa que o valor de n está elevado, e com a concavidade para baixo, seu oposto (ASTM E2041, 2013).

Utilizando a regressão linear deve-se determinar os valores de inclinação (m), interseção (b), desvio padrão na inclinação (s_m) e desvio padrão na interseção (s_b), e utilizando as Equações 9 e 10, calcular a energia de ativação (E) e seu desvio padrão (s_E) (ASTM E2041, 2013).

$$E = -m \cdot R \quad (9)$$

$$s_E = s_m \cdot R \quad (10)$$

Por fim, o logaritmo do fator pré-exponencial ($\ln [A]$), pode ser definido, assim como seu desvio padrão $s_{\ln A}$, com as seguintes Equações 11 e 12 (ASTM E2041, 2013):

$$\ln [A] = b \quad (11)$$

$$s_{\ln A} = s_b \quad (12)$$

2.5.1.2 Cinética de cura isotérmica (ASTM E2070-13)

A cinética de cura isotérmica segue o mesmo padrão utilizado nos cálculos da cinética dinâmica, utilizando-se da Equação de Arrhenius (4) como base. Para realizar a cinética isotérmica primeiramente deve-se fazer uma análise dinâmica, geralmente com taxa de aquecimento de 10 °C/min, e então determinar pelo menos três temperaturas, com intervalos uniformes, entre o início e o pico da reação, e então realizar a análise isotérmica para estas temperaturas escolhidas. São necessárias, no mínimo, três análises isotérmicas distintas, pois a constante de velocidade da reação é função da temperatura (ASTM E2070, 2013).

Para determinação da área total, é importante reconhecer se a cinética de cura do material segue a ordem n ou autocatalítica, pois as de ordem n , como tendem a ter um início de cura mais acelerado, as reações podem ocorrer antes que o equipamento atinja o equilíbrio térmico naquela determinada temperatura e assim, muitas reações já tenham ocorrido. Portanto, para modelos de ordem n é recomendado utilizar o valor da área total da curva dinâmica (ΔH_0) de onde foram selecionadas as temperaturas isotérmicas. Caso siga a ordem autocatalítica, deve-se utilizar as áreas individuais geradas por cada temperatura (ΔH) (ASTM E2070, 2013).

Os passos são bem próximos aos dinâmicos, primeiramente deve-se, para cada curva isotérmica, realizar a divisão em 10 intervalos iguais, desta vez baseando-se no tempo. Identifique também os valores de α (Equação 7) entre 0,1 e 0,9. É recomendado construir uma tabela com todos os valores necessários. Assim como na cinética dinâmica, deve-se anotar os valores de fluxo de calor (dH/dT), área parcial (ΔH_p) e $\ln(1 - \alpha)$ para cada intervalo de tempo. Em seguida, deve-se utilizar a Equação 6 para encontrar os valores de $d\alpha/dt$, e assim realizar o logaritmo desses resultados ($\ln([d\alpha/dt])$), para cada divisão (ASTM E2070, 2013).

Utilizando os valores encontrados, deve ser plotado um gráfico de $\ln(da/dt)$ por $\ln(1 - \alpha)$ e usando a regressão linear, podem ser obtidos os valores de inclinação (m), interseção (b), encontrando então os valores de (s_n) e $\ln [K(T)]$, para cada uma das curvas isotérmicas, com as seguintes considerações, expressas nas equações 13 e 14 (ASTM E2070, 2013):

$$m = n \quad (13)$$

$$\ln [K(T)] = b \quad (14)$$

Utilizando os valores encontrados na Equação 14, deve-se traçar um gráfico de $\ln [K(T)]$ por $1000/T$, assim como na cinética dinâmica, porém, é necessário observar que cada curva irá gerar apenas um ponto nesse gráfico e, por este motivo, é solicitado pelo menos três análises isotérmicas. Neste gráfico é preciso mais uma vez realizar a técnica de regressão linear para encontrar inclinação (m), interseção (b), desvio padrão na inclinação (s_m) e desvio padrão na interseção (s_b) e assim utilizar as Equações 9, 10, 11 e 12 para encontrar os valores procurados (ASTM E2070, 2013).

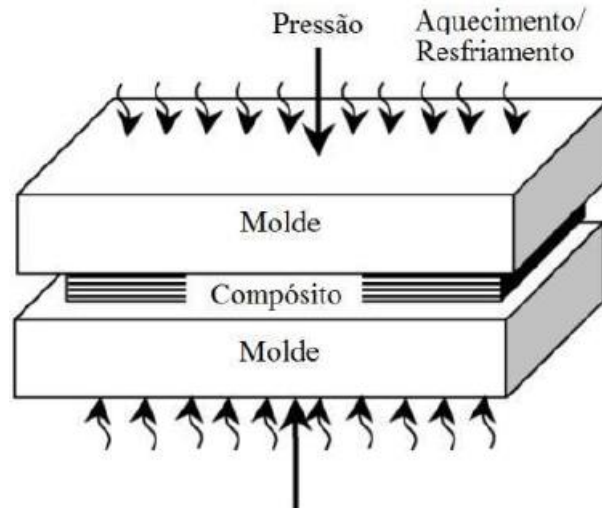
2.6 PROCESSAMENTO VIA MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A QUENTE

Existem vários processos de obtenção de compósitos poliméricos. A escolha da técnica de processamento vai depender da complexidade da peça, da quantidade de peças a serem produzidas e das características desejadas do material final a ser obtido. O processo de moldagem por compressão a quente é atualmente uma das técnicas mais utilizadas no processamento de compósitos, devido a sua versatilidade e a possibilidade de incorporar fibras longas ou picadas no compósito. Esse processo é comumente conhecido como a técnica que fornece compósitos como chapas moldadas (*SMC- Sheet Molding Compound*), ou termoformagem. Normalmente, essas chapas são utilizadas como precursoras na fabricação de peças nas indústrias automotiva, aeronáutica, etc (BATISTA, 2015; REZENDE *et al.*, 2011).

Para a execução do processo de moldagem por compressão a quente é utilizada uma prensa, e como ferramental de moldagem uma matriz metálica, com controle de aquecimento (Figura 10). Existem, ainda, diversas técnicas que também utilizam calor, como, autoclave,

estufas, radiação ultravioleta e sacos a vácuo, entre outros (BATISTA *et al.*, 2016; CONEJO, 2019; REZENDE *et al.*, 2011; STRUZZIERO *et al.*, 2019).

Figura 10 - Representação de um processamento via moldagem por compressão a quente.



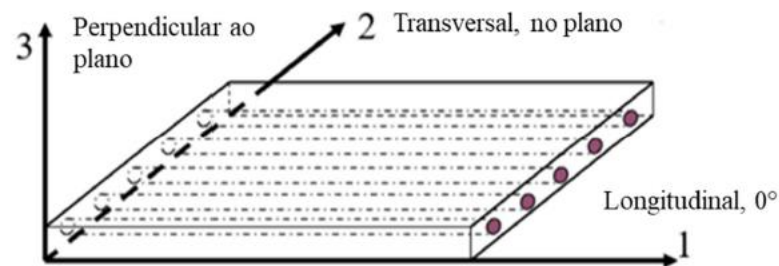
Fonte: Batista (2015).

Os materiais que serão processados costumam ser empilhados de maneira alternada, com a quantidade de camadas (*prepregs* ou *semipreg*s) suficientes para atingir as espessuras solicitadas para cada projeto. Este empilhamento se dá em um molde metálico, onde recomenda-se a utilização de desmoldantes para facilitar a retirada do material e evitar que o material, no caso dos termorrígidos, cure no molde ou na prensa (COSTA *et al.*, 2008).

Para o processamento de pré-impregnados é recomendado que se conheça, além das temperaturas de trabalho, os valores de pressão e temperatura de viscosidade mínima e de gel. Durante o processamento a pressão não deve ser aplicada antes da temperatura de gel (temperatura a qual surgem iniciam-se a formação das ligações cruzadas) evitando que se tenha um squeeze excessivo da resina e, conseqüentemente, se tenha um laminado com regiões escassas em matriz (CONEJO, 2019; KHRAPONICHEV *et al.*, 2021; REZENDE *et al.*, 2011).

Quando se utiliza *prepreg* para fabricação de compósitos, cada camada é denominada lâmina e cada lâmina de um projeto deve ser posicionada em um molde com o formato da peça a ser fabricada e nas orientações corretas, a fim de garantir as propriedades necessárias a cada produto. Há uma convenção para essas direções e elas estão ilustradas na Figura 11. A orientação de deposição de uma lâmina é definida pelo ângulo que o eixo x do sistema de coordenadas adotado para a peça faz com a direção longitudinal da lâmina (0°) ((ERSOY *et al.*, 2010) CAMPOS, 2022).

Figura 11 - Definição dos eixos em uma lâmina.

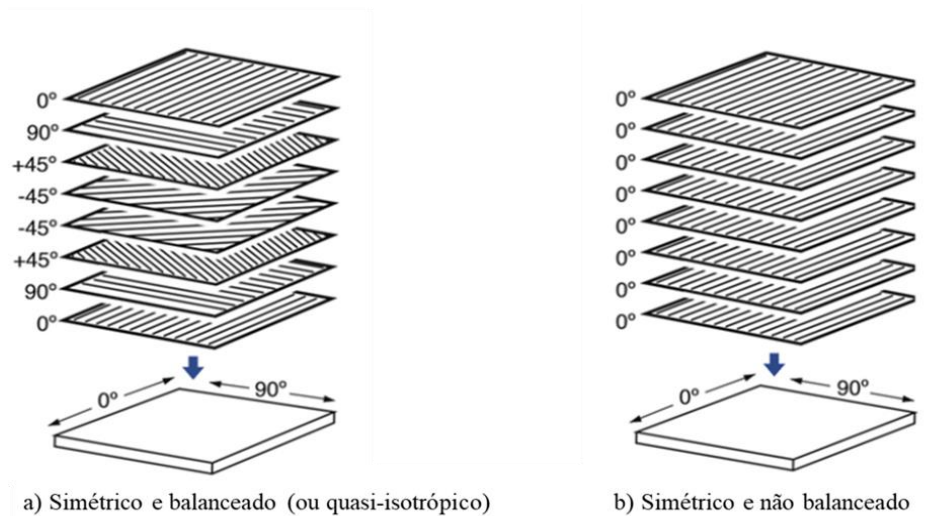


Fonte: (Campos, 2022).

Já em uma lâmina de tecido, há fibras em duas direções ortogonais, constituindo as direções do urdume e da trama, como apresentado na Figura 6. Neste caso, o ângulo de deposição da lâmina de tecido deve ser escolhido e convencionado de acordo com o ângulo que o eixo X do sistema de coordenadas faz com a direção do urdume ou com a direção da trama (OLIVEIRA *et al.*, 2014).

A sequência de orientação de camadas geralmente ocorre de forma simétrica espelhando a sequência de orientação em relação à linha média do laminado, como ilustra a Figura 12 e, considerando a anisotropia característica de uma única lâmina de *prepreg*, é desejável que as orientações das camadas sejam distribuídas de forma equilibrada nas direções principais, buscando construir um laminado quase-isotrópico. Estas boas práticas de definição de laminado minimizam a variação de forma final do produto e evitam o empenamento de placas planas (HEXCEL, 2013).

Figura 12 - Empilhamento de camadas: (a) laminado simétrico e balanceado e (b) simétrico e não balanceado.



Fonte: adaptado de (Hexcel, 2013).

Como todo tipo de processamento, o processo de moldagem por compressão a quente pode causar a formação de trincas e vazios no interior e na superfície dos materiais, quando este estiver exposto a umidade excessiva, controle inadequado das taxas de resfriamento e de aquecimento, impurezas da matriz, existência de ar entre as camadas e por excesso ou baixa pressão, podendo tanto gerar um excesso de escoamento da resina ou uma má aderência entre as camadas. Esses defeitos, oriundos de processamentos inadequados, consequentemente, irão afetar negativamente a resistência estática e a quantidade de ciclos de fadiga suportado (BOTELHO; REZENDE, 2002; LI; STRACHAN, 2016; MESOGITIS *et al.*, 2014).

Levando em consideração todas as informações descritas quanto a complexidade que se dá durante o processo de cura de uma resina, é evidente a necessidade de uma escolha minuciosa em relação as seguintes informações: qual resina e reforço utilizar, o tempo e temperatura de cura, pressão aplicada, geometria a ser trabalhada e um entendimento sobre as mudanças físicas e químicas que ocorrem durante todo esse processo (OLIVEIRA, 2018).

Assim, a presente dissertação visa entender a cinética de cura de *preg* de cura rápida, avaliar ciclos de cura e as propriedades mecânicas resultantes deste material ainda pouco explorado na literatura.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

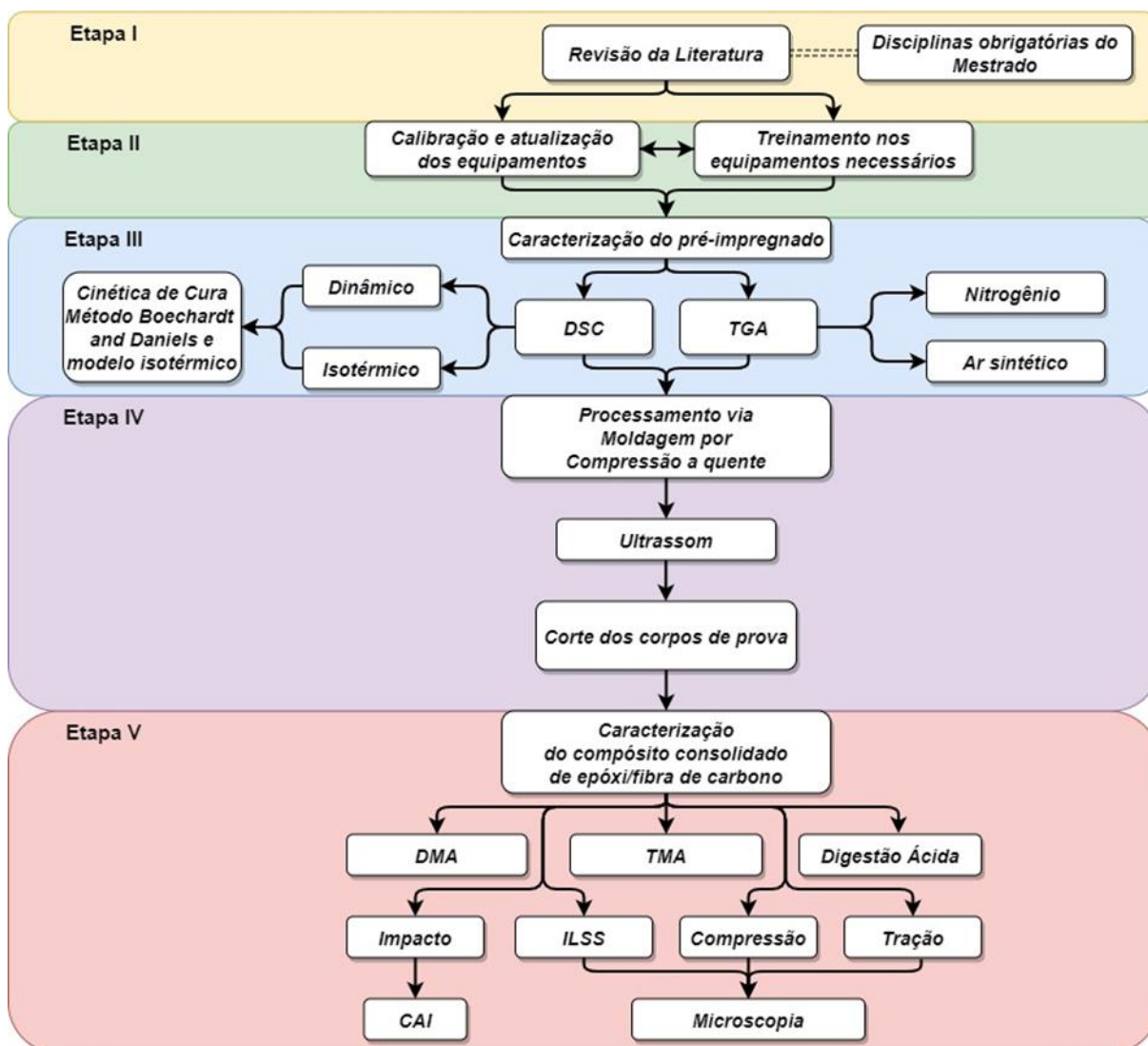
Para a realização deste trabalho, os materiais utilizados foram os pré-impregnados de matriz polimérica de resina epóxi de cura rápida reforçados com tecido de fibra de carbono (tipo 2x2 *Twill*, nome comercial E732) fabricados pela empresa *Toray Advanced Composites*[®] e adquiridos pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (LEL/IPT), Laboratório de Estruturas Leves, São José dos Campos - SP, onde foram cortados em lâminas de 300 mm x 300 mm x 0,838 mm e disponibilizados para a presente pesquisa.

Deve-se mencionar que o *prepreg* foi adquirido durante outubro de 2021 a fevereiro de 2022, momento em que os voos estavam escassos devido a pandemia. Por vir do exterior e necessitar ser armazenado a -18 °C, o transporte internacional costuma ser mais complexo do que para outros materiais. Durante o percurso, em determinado espaço de tempo, o rastreio do produto foi perdido, portanto, não se sabe as condições de armazenamento às quais o *prepreg* pode ter sido submetido, e isto pode ter causado uma redução da vida útil do material. A partir de alguns ensaios prévios realizados, o LEL/IPT validou o material para a continuidade destes estudos.

3.2 METODOLOGIA

Para a elaboração deste projeto, foram criadas etapas de desenvolvimento, conforme apresentado no Fluxograma da Figura 13. A primeira etapa (amarelo) contempla a parte revisão da literatura seguido da conclusão das disciplinas obrigatórias. Na segunda etapa (verde) foram realizados os treinamentos e calibrações dos equipamentos a serem utilizados nesse projeto. Na terceira etapa (azul) foi realizada a caracterização dos pré-impregnados assim como recebidos. Na quarta etapa (roxo) foram processados os laminados seguidos do corte dos corpos de prova padronizados. E a quinta e última etapa (vermelho) abrange as caracterizações finais dos compósitos.

Figura 13 - Fluxograma das atividades realizadas durante o mestrado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-IMPREGNADOS DE EPÓXI/FC

3.3.1 Termogravimetria (TGA)

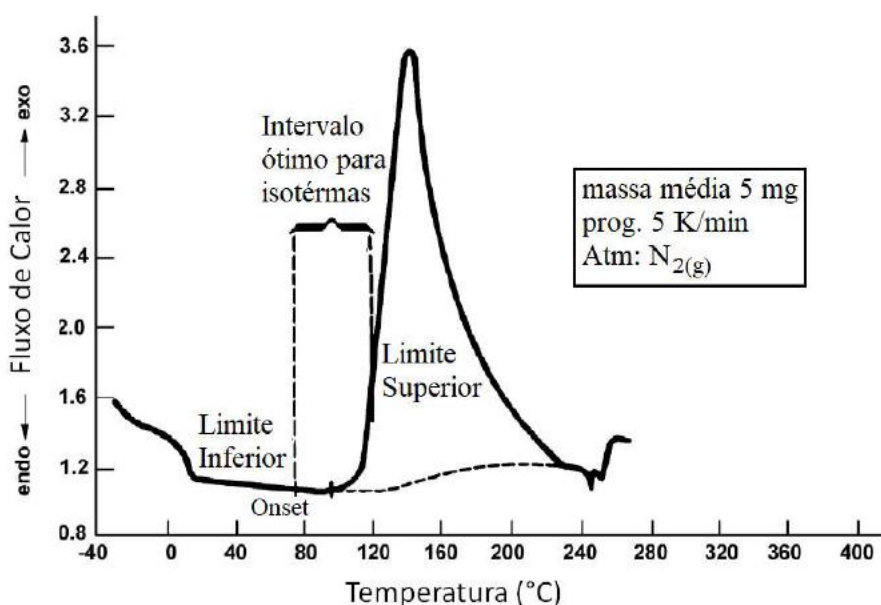
Visando verificar a temperatura de decomposição térmica do *prepreg*, foram realizadas análises de TGA, utilizando o equipamento da SEIKO SII Nanotechonology, modelo EXTAR 6000 (TG/DTG6200). As análises foram realizadas em duas atmosferas distintas, sendo elas, ar sintético e nitrogênio, com aproximadamente 15 mg de massa de *prepreg* inseridos em um cadinho de platina, na faixa de temperatura de 30 °C até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min com fluxo de nitrogênio de 100 mL/min. As análises foram realizadas no

Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP (FEG/UNESP), Campus de Guaratinguetá-SP.

3.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para encontrar os melhores parâmetros de temperatura e tempo de cura do *pregreg* foram realizadas análises de DSC dinâmicas e isotérmicas, no equipamento da marca *TA Instruments*, modelo Q20. Todas as análises utilizaram porta amostras herméticos de alumínio e fluxo de nitrogênio controlado de 40 mL/min. As análises dinâmicas foram realizadas em três taxas de aquecimento, sendo estas 5 °C/min, 10 °C/min e 20 °C/min, com massas de 9,5 mg, 8,1 mg e 9,0 mg, respectivamente. Para as isotermas foram utilizadas as temperaturas de 120 °C, 125 °C, 130 °C, 135 °C, 140 °C e 145 °C, com massas de 9,1 mg, 8,2 mg, 7,9 mg, 8,3 mg, 8,8 mg e 9,3 mg, respectivamente. Estas seis isotermas foram escolhidas baseando-se na curva dinâmica obtida inicialmente, temperaturas estas entre o início e a metade do pico do evento exotérmico, variando-se 5 °C em 5 °C, como mostra a Figura 14. Utilizando as curvas geradas, foi possível obter os parâmetros para o cálculo da cinética de cura, utilizando o método Borchardt e Daniels e pelo modelo isotérmico descrito na norma ASTM E2070-13. Todas as análises foram realizadas no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP (FEG/UNESP), Campus de Guaratinguetá-SP.

Figura 14 - Intervalo ótimo para escolha das isotermas para estudo da cinético de cura.



Fonte: Adaptado de TA Instruments (TA073), 2019.

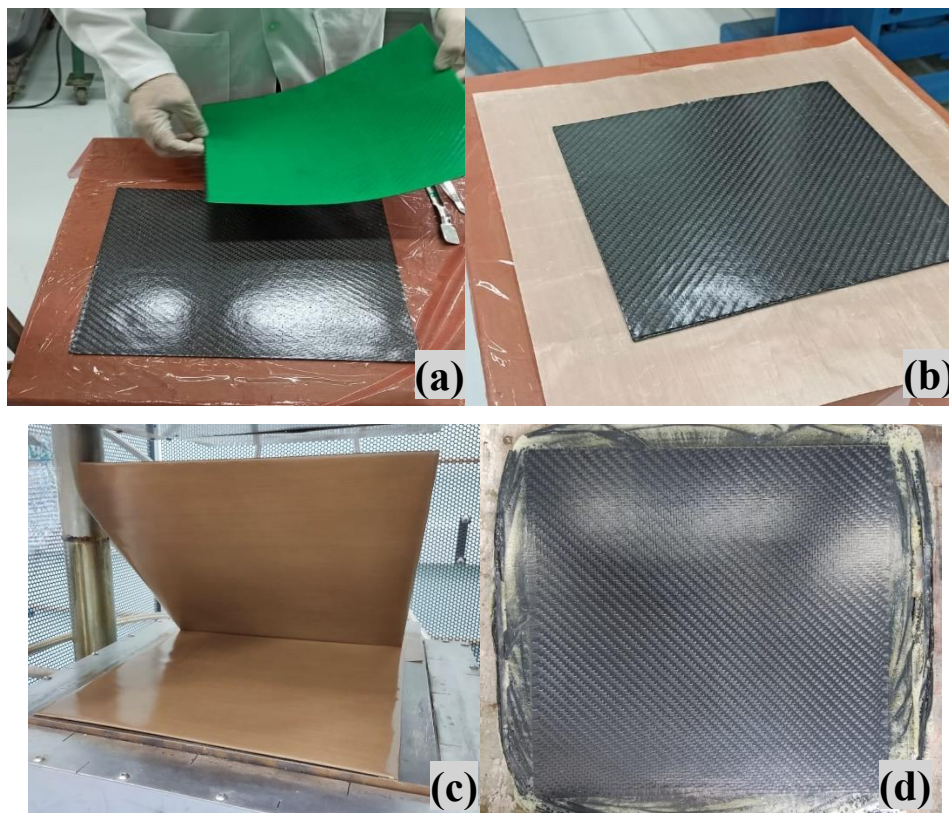
3.4 PROCESSAMENTO DOS LAMINADOS DE COMPÓSITO DE EPÓXI/FC

Em posse dos dados obtidos, a partir das análises de DSC e TGA realizadas e dos valores das análises reológicas do *prepreg*, presentes na ficha técnica do material, disponibilizado pelo fabricante (*Toray Advanced Composites^(R)*, 2021), foram realizados quatro processamentos de laminados com diferentes ciclos de cura para encontrar os melhores parâmetros para a cura do *prepreg* E732, que estão apresentados na Tabela 2. O equipamento utilizado para a moldagem por compressão a quente foi a prensa Carver, modelo CMG100H-15-X. Os processamentos foram realizados no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP (FEG/UNESP) Campus de Guaratinguetá-SP.

O material necessita ser armazenado em temperatura de -18 °C para não dar início ao seu processo de cura, e, para realizar o processamento, as lâminas devem permanecer fora do refrigerador por pelo menos uma hora para degelo.

Assim, o *prepreg* foi cortado em lâminas de 300 mm x 300 mm, e empilhado em quatro camadas (Figura 15 (a)). As lâminas foram revestidas em cima e em baixo, com filme de PTFE, poli(tetra flúor etileno) (Figura 15 (b)), e dispostas em dois moldes de aço de (400 x 400) mm, também revestidos com o mesmo material, com intuito de evitar o escoamento da resina, tanto no molde como na prensa, e facilitar a desmoldagem (Figura 15 (c)). A Figura 15 (d) demonstra o compósito após o processamento.

Figura 15 - Esquema de laminação para processamento via moldagem por compressão a quente: (a) empilhamento das camadas; (b) revestimento com filme PTFE; (c) revestimento dos moldes de aço; e (d) laminado consolidado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Sendo assim, com objetivo de obter os melhores parâmetros de temperatura, de tempo e de pressão, foram realizados quatro diferentes processamentos, que estão apresentados na Tabela 2, alterando as variáveis do processo para então, posteriormente, avaliar a qualidade dos laminados pela técnica de inspeção acústica por ultrassom.

Durante o processamento, primeiramente foram aquecidos os moldes até um primeiro patamar de temperatura, no caso, na temperatura de viscosidade mínima (90-100 °C). Após atingir tal temperatura, os laminados foram introduzidos entre os moldes e assim uma pressão foi exercida por determinado tempo. A partir de então, a prensa foi programada para atingir um segundo patamar de temperatura, essa de cura, e assim, exercida ou não, uma nova pressão por um determinado tempo. A taxa de aquecimento entre um patamar e outro foi de 10 °C/min, por ser a única taxa disponível no equipamento, e a temperatura do segundo patamar foi sempre mantida em 140 °C para todos os processamentos.

Tabela 2 - Ciclos de processamento realizados.

Processamento	P1	P2	P3	P4
Temperatura Inicial (°C)	90	90	100	100
Pressão Inicial (MPa)	0,11	0,11	0,11	0,11
Tempo de gel (min)	3	3	3	3
Temperatura final (°C)	140	140	140	140
Pressão final (MPa)	0,33	0,11	0,11	0,22
Tempo de cura total (min)	5	7	7	7

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.5 AVALIAÇÃO DO LAMINADO CONSOLIDADO DE EPÓXI/FC

Após o término dos processamentos via moldagem por compressão a quente, os laminados do compósito epóxi/fibra de carbono foram analisados pela técnica de inspeção acústica por ultrassom para se definir os ciclos que seriam utilizados ao longo da pesquisa.

Como para cada ensaio são necessárias dimensões diferentes, tanto em comprimento, quanto em largura e em espessura, foram avaliadas as quantidades de camadas necessárias para cada corpo de prova de determinada análise, e suas configurações estão descritas na Tabela 3. Cada lâmina não curada possui dimensão de 0,86 mm e curada aproximadamente 0,6 mm. É possível observar que existem diferenças entre a quantidade de camadas para P1 e P4 para os ensaios de ILSS e digestão ácida, porém, seguindo as normas de ambas foi possível redimensionar os corpos de prova, com as espessuras distintas entre os processamentos, sem perder a validade da comparação. O motivo para tal alteração se deu pela escassez de material.

Tabela 3 - Configuração e quantidade de camadas para cada ensaio realizado.

Processamento 1 (P1)	Quantidade de camadas de <i>prepreg</i>		
	4 camadas	5 camadas	7 camadas
Ensaio	Resistência a compressão; Resistência a tração; DMA; Excitação por impulso	ILSS; Digestão ácida	Resistência ao impacto; TMA; CAI.
Processamento 4 (P4)	Quantidade de camadas de <i>prepreg</i>		
	4 camadas		7 camadas
Ensaio	ILSS; Resistência a compressão; Resistência a tração, DMA, Excitação por impulso		Resistência ao impacto; Digestão ácida; TMA; CAI.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.5.1 Análise por Ultrassom

Para avaliar a qualidade dos compósitos obtidos, os laminados foram analisados pela técnica de inspeção acústica por ultrassom, com objetivo de identificar possíveis defeitos introduzidos no material durante o processamento e verificar a compactação das camadas. O equipamento utilizado foi o OmniScan SX, adaptado com o software OMNISX-PA1664PR, que converteu os sinais captados em imagens. O equipamento encontra-se disponível no LEL/IPT em São José dos Campos-SP. Os laminados processados foram analisados utilizando-se o método de C-Scan, que consiste em aplicar uma voltagem de 40V e uma frequência de 5 MHz. A atenuação total (A_T) que o ultrassom mede para cada laminado avaliado é obtida a partir da Equação 15 (BATISTA, 2015):

$$-20 \log \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = A_f + A_b + A_t = A_T \quad (15)$$

Sendo: V_1 sinal emitido e V_2 sinal recebido, ambos medidos em volts (V); A_f é a atenuação na superfície frontal da amostra, A_b é a atenuação na superfície posterior, A_t é a atenuação por transmissão através da espessura e A_T é a atenuação total da amostra, todas as atenuações são medidas em dB.

A Figura 16 representa a escala de cores utilizada para analisar os mapas de C-Scan, onde o valor de 100% (vermelho) significa que o sinal emitido retorna perfeitamente por toda a região, indicando a baixa ou não presença de defeitos. Já o valor de 0% (branco azulado) indica alta atenuação, correspondendo a baixa densidade do material, ou seja, o sinal emitido não apresenta retorno.

Figura 16 - Escala de cores utilizada no mapa C-Scan do presente trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.5.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Para realização das análises de DMA, foram utilizados corpos de prova dos dois processamentos escolhidos, ambos com dimensões de 55 mm de comprimento, 10 mm de largura e 2,6 mm de espessura, em um equipamento da marca *SII-Nanotechnology Extar 6000*, modelo DMS 6100. Os parâmetros utilizados nesta análise foram, suporte de solicitação mecânica de flexão em dois pontos (*dual cantilever*), força de 2000 mN, frequência de 1 Hz, amplitude 10 μm , com atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min, os corpos de prova foram aquecidos de 30 °C até 250 °C, a taxa de 3 °C/min. As análises de DMA tiveram como objetivo encontrar as temperaturas de transição vítrea e avaliar as mudanças viscoelásticas dos compósitos produzidos. Os ensaios foram realizados no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP (FEG/UNESP), Campus de Guaratinguetá-SP.

3.5.3 Análise Termomecânica (TMA)

Com intuito de encontrar o coeficiente de expansão térmica linear do material, e fazer a comparação dos resultados entre os processamentos estudados, as análises de TMA foram realizadas utilizando o equipamento modelo TMA/SS 6100 (*Thermo Mechanical Analysis, Seiko, SII – Nonotechnology Inc., EXSTAR6000, SW Muse Standart Analysis Versão 6.2U*). A análise foi realizada na faixa de temperatura de 25 °C até 200 °C, e com taxa de aquecimento de 5 °C/min, as amostras possuíam dimensões de 10 mm x 10 mm, seguindo a norma ASTM E831-19. As análises foram realizadas no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP (FEG/UNESP) Campus de Guaratinguetá-SP.

3.5.4 Digestão Ácida

Os ensaios de digestão ácida foram realizados para determinar as frações em volume referentes a matriz, reforço e vazios do compósito. Seguindo a norma ASTM D3171-22, procedimento B, foram utilizados 4 corpos de prova, de cada processamento, com massa de aproximadamente 2,2 g para P1 e 1,5 g para P4. Para realização dos ensaios, foi utilizado um bloco digestor da marca Marconi e tubos de ensaio com capacidade de 250 mL, como representado na Figura 17, e os reagentes utilizados foram, ácido sulfúrico 98,08%, peróxido de oxigênio 30%, acetona, todos da marca Neon, e água destilada.

Figura 17 – Bloco digestor: a esquerda, tubos de ensaio inseridos no bloco digestor, a direita o controlador de temperatura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Inicialmente, os tubos de ensaio foram preenchidos com 50 mL de ácido sulfúrico, e assim inseridos no bloco digestor e aquecidos até 190 °C e, nessas condições, os corpos de prova foram inseridos nos tubos de ensaio, onde permaneceram por 5 horas. Os tubos foram agitados a cada 20 minutos de experimento com intuito de garantir uma maior dissolução da matriz polimérica. Ao término das 5 horas, os tubos de ensaio foram retirados do bloco digestor e neutralizados, utilizando uma piseta com, pelo menos, 50 mL de peróxido de hidrogênio 30%, como demonstrado na Figura 18.

Figura 18 - Utilização do peróxido de hidrogênio para neutralização do ácido sulfúrico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a neutralização, a solução foi filtrada em um Erlenmeyer de 4000 mL com um funil Buchner de porcelana e, assim, os reforços de fibra de carbono que restaram foram coletados e colocados em uma placa de Petri de vidro e levados para uma estufa, permanecendo assim por cerca de 1 hora à temperatura de 100 °C, com objetivo de serem secos e pesados posteriormente. A Figura 19 representa o material após a neutralização. Os resíduos restantes dos reagentes químicos foram todos separados e enviados aos respectivos órgãos de controle. A realização dos ensaios ocorreu no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP (FEG/UNESP) Campus de Guaratinguetá-SP.

Figura 19 - Fibras de carbono restantes após a neutralização do ácido sulfúrico.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Para cálculo da porcentagem em massa de reforço (W_r) foi utilizada a Equação (16) (ASTM D3171, 2022).

$$W_r = (M_f/M_i) \times 100 \quad (16)$$

Onde, M_i representa a massa inicial (g) e M_f a massa final (g).

Já para calcular o percentual fração volumétrica de reforço (V_r) utilizou-se a Equação (17) (ASTM D3171, 2022).

$$V_r = (M_f/M_i) \times 100 \times (\rho_c/\rho_r) \quad (17)$$

Onde, ρ_r representa a massa específica do reforço, que é 1,76 g/cm³ e ρ_c a massa específica do corpo de prova (ASTM D3171, 2022).

Para os cálculos das porcentagens de massa (W_m) e volume (V_m) para a matriz foram utilizadas as Equações (18) e (19), respectivamente (ASTM D3171, 2022).

$$W_m = (M_i - M_f)/M_i \times 100 \quad (18)$$

$$V_m = (M_i - M_f)/M_i \times (\rho_c/\rho_m) \times 100 \quad (19)$$

Sendo ρ_m a massa específica da matriz, que possui valor 1,24 g/cm³.

E para se calcular o volume de vazios (V_v) utilizou-se da equação (19). Todas as equações estão disponíveis na norma ASTM D3171, anexo B (ASTM D3171, 2022).

$$V_v = 100 - (V_r + V_m) \quad (20)$$

3.5.5 Ensaio de vibração via excitação por impulso

Para obter os módulos de elasticidade de ambos os processamentos, foi realizado o ensaio de vibração via excitação por impulso, utilizando o equipamento Sonielastic® (ATCP Engenharia Física), com formato flexional de vibração. Um software de aquisição de dados, do próprio fabricante, foi utilizado para captar as frequências de vibração dos corpos de prova, que, seguindo a norma E1876-22, foram preparados em dimensões de 55 mm de comprimento,

10 mm de largura e 2,5 mm de espessura, e impulsionados 10 vezes, sendo realizados em duplicata, para os dois processamentos. Os ensaios foram realizados no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP (FEG/UNESP) Campus de Guaratinguetá-SP.

3.5.6 Ensaio mecânico de resistência à tração

Para a realização dos ensaios mecânicos de resistência à tração foram utilizados 5 corpos de prova de P1 e P4, todos com dimensões de 250 mm de comprimento, 25 mm e 2,5 mm de espessura, o equipamento utilizado foi o de ensaios mecânicos universal da marca Instron, modelo 5892. Os corpos de prova foram fixados em duas garras em suas extremidades, e assim tracionados com velocidade de 2 mm/min, célula de carga de 100 kN e um extensômetro de não contato (vídeo *gage*), para calcular os valores de E , utilizando os dados de deformação, a partir do método *Chord*. Todos os procedimentos seguiram a norma ASTM D3039-17. Os ensaios foram realizados no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (LEL/IPT), São José dos Campos-SP.

A norma ASTM D3039-17, também estabelece o cálculo da resistência à tração (F^{tu}) em MPa e E^{Chord} (módulo de elasticidade *chord*) em GPa, apresentadas na Equação (21) e (22), respectivamente (ASTM D3039, 2017).

$$F^{tu} = P^{max} / A \quad (21)$$

$$E^{Chord} = \Delta\sigma / \Delta\varepsilon \quad (22)$$

Sendo P^{max} a carga máxima até o ponto de falha em Newton (N), A é a área da seção transversal em mm², $\Delta\sigma$ a diferença na tensão de tração aplicada entre os dois pontos de deformação em MPa e $\Delta\varepsilon$ a diferença entre os dois pontos de tração, que nominalmente é 0,002.

3.5.7 Ensaio mecânico de resistência à compressão

Para os ensaios de resistência à compressão, foi utilizado o equipamento de ensaios mecânicos universal da marca Instron, modelo 5892. Ao todo, foram ensaiados seis corpos de prova de cada um dos processamentos, com dimensões de 150 mm de comprimento 25 mm de largura e espessura 2,5 mm. Este ensaio foi realizado em um dispositivo para evitar a flambagem ou *buckling*, onde foi exercido um esforço de compressão com velocidade de 1,3

mm/min e célula de carga de 100 kN. Os ensaios de resistência à compressão foram realizados no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (LEL/IPT), São José dos Campos-SP.

Todos os parâmetros pré-dispostos no texto seguiram a norma ASTM D6641, assim como a Equação (23), que é base para cálculo de resistência à compressão (F^{cu}), em MPa (ASTM 6641, 2016).

$$F^{cu} = P^{max} / A \quad (23)$$

Onde P^{max} é referente a carga máxima até o ponto de falha em N e A representa a área da sessão transversal em mm².

3.5.8 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)

Os ensaios de ILSS (*Interlaminar Shear Strenght*) tiveram o objetivo de avaliar a resistência ao cisalhamento interlaminar do compósito, e para tal, foi analisada a qualidade dos processamentos para P1 e P4, que contaram com 5 corpos de prova cada um.

Para P1 as dimensões dos corpos de prova foram, 21 mm de comprimento 7 mm de largura e 3,5 mm de espessura, porém, devido à escassez de material, para P4, foram utilizadas as dimensões de 15 mm de comprimento, 5 mm de largura e 2,5 mm de espessura, pois a recomendação da norma ASTM D2344-16 é que o comprimento seja seis vezes o tamanho da espessura e que a largura tenha o dobro da espessura e, considerando a Equação (24), a alteração nas dimensões não perdem o caráter comparativo, uma vez que diminuir a área da sessão transversal ($w \times h$), a força F necessária para cisalhar o corpo de prova, também diminuirá, mantendo a proporcionalidade.

Para realizar tais atividades utilizou-se o equipamento de ensaio universal da marca Shimadzu, modelo AG-X, com célula de carga de 50 kN e velocidade de 1 mm/min. Este ensaio consiste em dispor o corpo de prova em cima de dois apoios cilíndricos próximos a suas extremidades, ao passo que uma força F em Newton (N) é aplicada, com determinada velocidade, por uma ponta cilíndrica, no meio da amostra e para o cálculo da resistência ao cisalhamento interlaminar (σ) (MPa), foi utilizada a Equação (23), onde (w) é largura e (h) é espessura, ambos em (mm) (ASTM D2344, 2016). Os ensaios foram realizados no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP (FEG/UNESP), Campus de Guaratinguetá-SP.

$$\sigma = \frac{0,75 \times F}{w \times h} (MPa) \quad (24)$$

3.5.9 Ensaio de resistência ao impacto

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (LEL/IPT), São José dos Campos-SP, com um equipamento da marca Instron, modelo CEAST, utilizando um penetrador esférico em um impactador do tipo dardo. Ressalta-se que durante o ensaio, um sistema de aquisição de dados registrou todas as energias absorvidas pelo corpo de prova impactado. As dimensões dos corpos de prova foram de 150 mm de comprimento, 100 mm de largura e 4,5-5,5 mm de espessura, avaliando a energia de 30 J, de acordo com a norma ASTM D7136-20, utilizando 5 corpos de prova para cada processamento.

3.5.10 Ensaio de compressão após impacto (CAI)

Para a realização dos ensaios de compressão após impacto, foi utilizado o equipamento MTS Landmark de ensaios mecânicos universais, modelo 370.25. Seguindo a norma ASTM D7137-17, foram estudados três corpos de prova, de cada processamento, anteriormente submetidos ao ensaio de resistência ao impacto, com as mesmas dimensões, com o objetivo de avaliar a redução da resistência à compressão causada. Os ensaios foram realizados no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (LEL/IPT), São José dos Campos-SP.

3.5.11 Fractografia dos ensaios mecânicos

Para avaliar as fraturas ocorridas nos corpos de prova provenientes do ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar, foi utilizado microscópio óptico (MO) *Zeiss Axion Imager*, modelo Z2M, e para os ensaios de resistência à tração e à compressão, foi utilizada a lupa *Aida*, modelo 37045^a-STL2. Não foram realizados tratamentos nas superfícies dos corpos de prova, a fim de evitar possíveis modificações nas superfícies das fraturas. As avaliações dos corpos de prova foram realizadas no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP (FEG/UNESP) Campus de Guaratinguetá-SP.

4 RESULTADOS

4.1 DETERMINAÇÃO DO CICLO DE CURA DOS PRÉ-IMPREGNADOS DE EPÓXI/FC

A definição do ciclo de cura dos laminados de epóxi/fibra de carbono, baseou-se nas análises de termogravimetria (TGA), onde foram encontrados os valores dos eventos de degradação do compósito, e nas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC), onde foram encontrados os tempos e as temperaturas a serem utilizadas durante o processamento via moldagem por compressão a quente.

4.1.1 Termogravimetria (TGA)

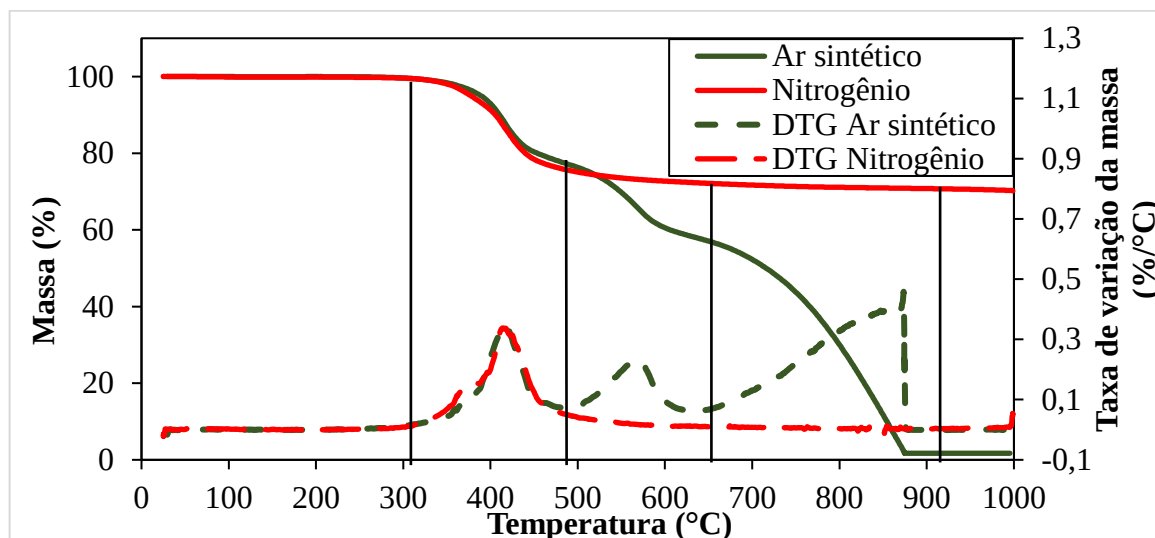
A Figura 20 apresenta as curvas de massa (%) e taxa de variação da massa (%/°C) (TGA/DTG) do *prepreg* sem cura em atmosferas de nitrogênio (curva em vermelho) e de ar sintético (curva em verde). As curvas de massa em porcentagem (TGA) representam a perda de massa em função do aumento da temperatura nas amostras estudadas e isto é importante para entender o perfil térmico do material e avaliar como este se comportará em exposição a determinadas temperaturas, além de ser possível analisar os teores de materiais voláteis e de resíduos como carbono fixo e cinzas (FREDI *et al.*, 2018).

Para a atmosfera em nitrogênio, é possível observar, na Figura 20, que o *prepreg* apresentou, pelo menos, um evento de decomposição térmica, confirmado pela presença de um pico na DTG (420 °C), e possui estabilidade térmica até 300 °C, com perda de massa de 29,4%, e resíduo final de 70,6%. Ao fim da análise foi possível observar que apenas as fibras de carbono e o carbono fixo (cinzas) gerados pela resina epóxi restavam no cadinho, o que demonstra que a perda de massa se deve a decomposição térmica da matriz polimérica.

Ainda, na Figura 20, em atmosfera de ar sintético, verifica-se que o *prepreg* possui estabilidade térmica até aproximadamente 300 °C, apresentando pelo menos três eventos de decomposição termo oxidativa, com perda de massa de 21% entre 295 °C e 457 °C; no segundo evento, entre 457 °C e 623 °C, apresentou perda de massa de 20,2%, e por fim, entre 623 °C e 882 °C uma perda de 57,1% com resíduo a 900 °C de 1,7% em massa. O primeiro evento térmico está relacionado com a decomposição termo oxidativa da matriz polimérica (resina epóxi), seguido pela decomposição das cinzas geradas pela própria resina e a decomposição das

fibras de carbono, estes dois últimos eventos gerados pela atmosfera de ar que causa a oxidação do carbono, todos os eventos térmicos estão descritos na Tabela 4 (LANGOT *et al.*, 2021).

Figura 20 – Curvas TGA/DTG do *prepreg* em atmosfera de ar sintético e nitrogênio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4 – Eventos térmicos encontrados a partir das análises de termogravimetria em nitrogênio e ar sintético.

Atmosfera	Eventos	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (1000 °C) (%)
Nitrogênio	1	295	982	29,4	70,6
Ar sintético	1	295	457	21	
	2	457	623	20,2	1,7
	3	623	882	57,1	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Langot e colaboradores (2021) encontraram os mesmos padrões nas curvas de TGA, tanto para atmosfera inerte (Nitrogênio) quanto para oxidante (ar sintético), com pelo menos um e três eventos de decomposição térmica, respectivamente, durante a avaliação de um *prepreg* de epóxi reforçado com fibras de carbono convencional. Kazan e colaboradores (2019) realizaram análises isoladas de TGA, uma com um pré-impregnado e outro apenas com os reforços de fibra de carbono, utilizando atmosfera de ar sintético, onde foram encontrados pelo menos três e um eventos de decomposição térmica, respectivamente, sendo que este único aparente para as fibras, está no mesmo patamar de temperatura que o último evento apresentado, próximo a 600 °C (KAZAN *et al.*, 2019; LANGOT *et al.*, 2021).

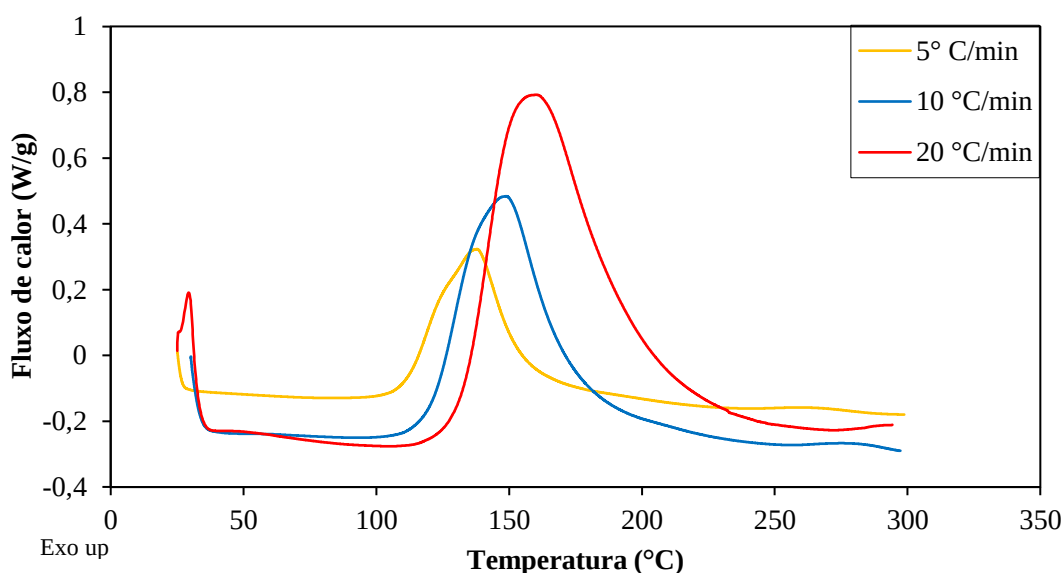
Pode ser observado que, tanto para o presente trabalho quanto aos apresentados anteriormente, existe um padrão de decomposição para *prepregs* de resina epóxi com reforços de fibra de carbono, onde, em atmosfera de ar sintético, a matriz passa pelos dois primeiros estágios de decomposição térmica ($\sim 300\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $450\text{--}600^{\circ}$) sendo seguida pela oxidação dos reforços no último estágio, próximo aos $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. E como a atmosfera de nitrogênio demonstra pelo menos um evento de decomposição térmica que se inicia junto com o primeiro em ar sintético, pode-se concluir que a matriz sofre a decomposição térmica entre $300\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e que o segundo evento em ar sintético ($\sim 450\text{--}620\text{ }^{\circ}\text{C}$) é a oxidação da matriz e o terceiro a oxidação das fibras de carbono ($600\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$).

4.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

4.1.2.1 Definição do ciclo de cura do *prepreg*

A Figura 21 apresenta as curvas dinâmicas obtidas com a utilização das taxas de aquecimento de 5, 10 e $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e a Tabela 5 apresenta os valores de temperaturas inicial, final e de pico, bem como a variação de entalpia das amostras.

Figura 21 – Curvas de DSC dinâmicas para amostra de pré-impregnado de cura rápida.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5 - Valores obtidos das análises dinâmicas de DSC.

Taxa de aquecimento (°C/min)	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	T _{pico} (°C)	-ΔH(J/g)
5	90	237	138	200
10	101	248	149	189
20	110	270	159	158

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser observado, a partir da Figura 21 e da Tabela 5, os eventos térmicos relacionados com a cura da matriz epóxi de cura rápida se deslocam para valores maiores com o aumento da taxa de aquecimento. Tal comportamento ocorre para pré-impregnados de resina epóxi convencionais, onde os eventos exotérmicos se deslocam para direita conforme a taxa de aquecimento vai sendo aumentada (KAZAN *et al.*, 2019; THANKI; PARSANIA, 2017).

Na Tabela 5, T_{inicial} e T_{final} descrevem o intervalo de temperatura onde o estudo cinético da matriz polimérica deve ser realizado, correspondendo a aproximadamente 10% e 90% do grau de conversão, respectivamente. Deve-se lembrar que no início da reação de cura, o processo é muito rápido e desordenado, e no final da reação, restam poucos grupamentos epóxi para reagir, e a reação passa a ser controlada pelo processo de difusão, bem diferente do estágio inicial de cura. Por isto deve-se evitar fazer o estudo de cinética de cura antes de 10% e 90% de conversão.

Observa-se, ainda, como já mencionado, que o início/final do evento exotérmico é registrado em temperaturas mais baixas, ao diminuir a taxa de aquecimento. Além disto, o valor da entalpia de cura diminui com o aumento da taxa de aquecimento. Este comportamento pode estar relacionado com diversos fatores dentre estes: os instrumentais (deslocamento da temperatura para valores maiores com o aumento da taxa de aquecimento; taxa de aquecimento de calibração do equipamento); os estruturais (uma cura mais completa no caso de taxas mais lentas, menor inércia térmica) e os cinéticos (o aumento da taxa de aquecimento, diminui o tempo de reação de cura) (REZENDE *et al.*, 2011).

Apesar de não se ter dados na literatura a respeito da formulação da resina epóxi presente no pré-impregnado de cura rápida, acredita-se que seja uma resina epóxi baseada em bisfenol-A e um agente de cura tipo amina, além da presença de aceleradores de cura (CATÁLOGO HEXION, 2023). Dependendo das entidades químicas envolvidas na reação epóxi-amina, esta pode ser representada tanto pela ordem de reação n quanto pela autocatalítica. Shechter e colaboradores (1956) mostram que as reações de cura de resinas epóxi com endurecedores amínicos, ou seja, a reação entre um grupo epóxi e uma amina primária, leva à formação de

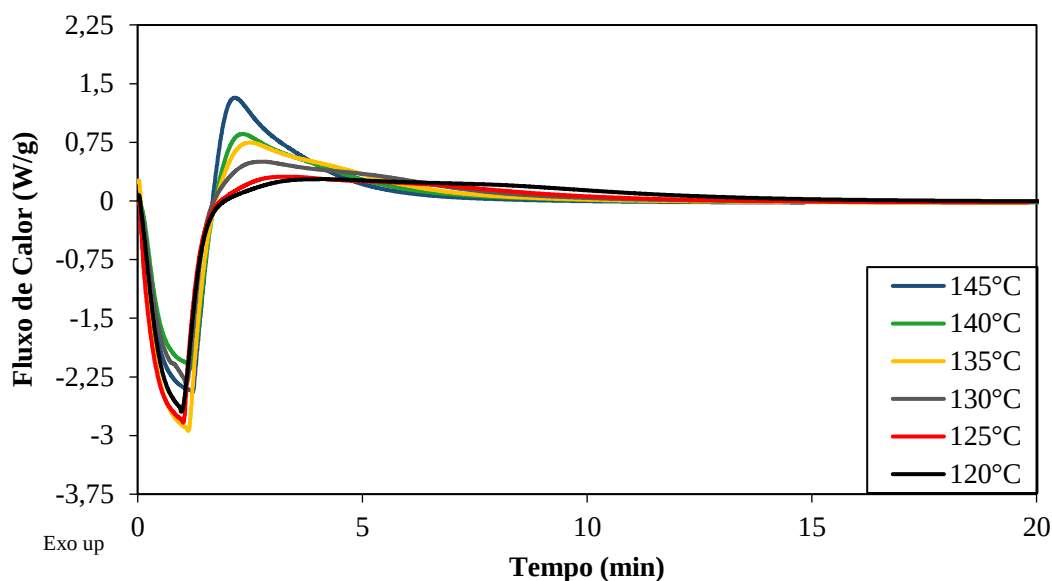
duas principais reações: formação de uma amina secundária e uma amina terciária. Estes também observaram que grupos hidroxilas gerados durante a reação ou provenientes da adição de solventes ou outros catalisadores, ou pela presença de impurezas e até mesmo de umidade, aceleram significativamente a reação entre o glicidil éter e a amina. No entanto, em todos os casos, os grupos hidroxila se comportam somente como catalisadores da reação e não como consumidores de grupos epóxi, em competição com o grupamento amina (SHECHTER *et al.*, 1956).

Byrne e colaboradores (1980) concluíram que a conversão ocorre ao acaso, tanto da amina primária em secundária, quanto da amina secundária em terciária, isto é, as taxas de reação são indistinguíveis entre si. Pode-se dizer, portanto, que como tais reações ocorrem simultaneamente, somente uma delas pode ser detectada e, por este fato, observa-se somente um único pico na curva de DSC (BYRNE *et al.*, 1980).

Tendo em vista os resultados obtidos, foi utilizada a taxa de aquecimento de 10 °C/min para se extrair os valores das temperaturas isotérmicas a serem exploradas. Esta taxa de aquecimento foi escolhida, pois utilizar a taxa de aquecimento de 5 °C/min resultará em um processo demorado e, por este motivo, foge do escopo do trabalho. Entretanto, a taxa de aquecimento de 20 °C/min acaba sendo elevada e o conjunto *prepreg*/prensa/molde pode não atingir as mesmas temperaturas devido a inércia térmica existente entre os materiais.

Como já citado anteriormente, as isotermas escolhidas devem estar entre a temperatura de início e de pico da curva dinâmica de cura obtida por DSC. Desta maneira, neste trabalho, os valores estão entre 101 e 149 °C e então foi decidido utilizar as temperaturas de 120, 125, 130, 135, 140 e 145 °C, a fim de entender os mecanismos da cinética de cura desse material, e o tempo de cura necessário para o processamento e estão apresentados na Figura 22, e compilados na Tabela 6.

Figura 22 – Curvas de DSC isotérmicas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 - Tempo de cura total para cada isoterma escolhida.

Temperatura (°C)	Tempo total de cura (min)
120	16'50"
125	13'29"
130	13'05"
135	10'45"
140	10'19"
145	09'40"

Fonte: Elaborado pelo autor.

Seguindo os padrões descritos na literatura, pode-se observar que quanto maior a temperatura, menor o tempo total de cura para garantir uma completa cura do *prepreg* (COSTA, M. L. *et al.*, 2005; JAVDANITEHRAN *et al.*, 2016; THANKI; PARSANIA, 2017). O fabricante sugere cinco possíveis ciclos de cura sendo: 120 °C, por 20 minutos; 130 °C por 15 minutos; 140 °C por 10 minutos; 150 °C por 5 minutos e 160 °C por 4 minutos (TORAY E732, PRODUCT DATA SHEET, 2020). A temperatura de 150 °C (considerando a curva de DSC obtida a taxa de 10 °C/min) corresponde ao pico máximo de cura e a temperatura de 160 °C ocorre após o pico de cura. Sendo assim, estas duas temperaturas podem gerar muita exotermia e serem muito rápidas para assegurar uma cura completa, no caso de peças espessas (maior de 5 mm). Já as temperaturas de 120 °C e 130 °C, necessitam de um tempo maior que 10 minutos para promover a cura, podendo não ser atrativas para a indústria automotiva devido à

necessidade de processos de alta cadência de produção e, conseqüentemente, velocidade de produção. Sendo assim, utilizando os dados disponibilizados pelo fabricante, somado às análises de DSC, TGA e ao equipamento disponível para a realização dos processamentos, foi escolhida a temperatura de 140 °C para a realização da moldagem por compressão a quente.

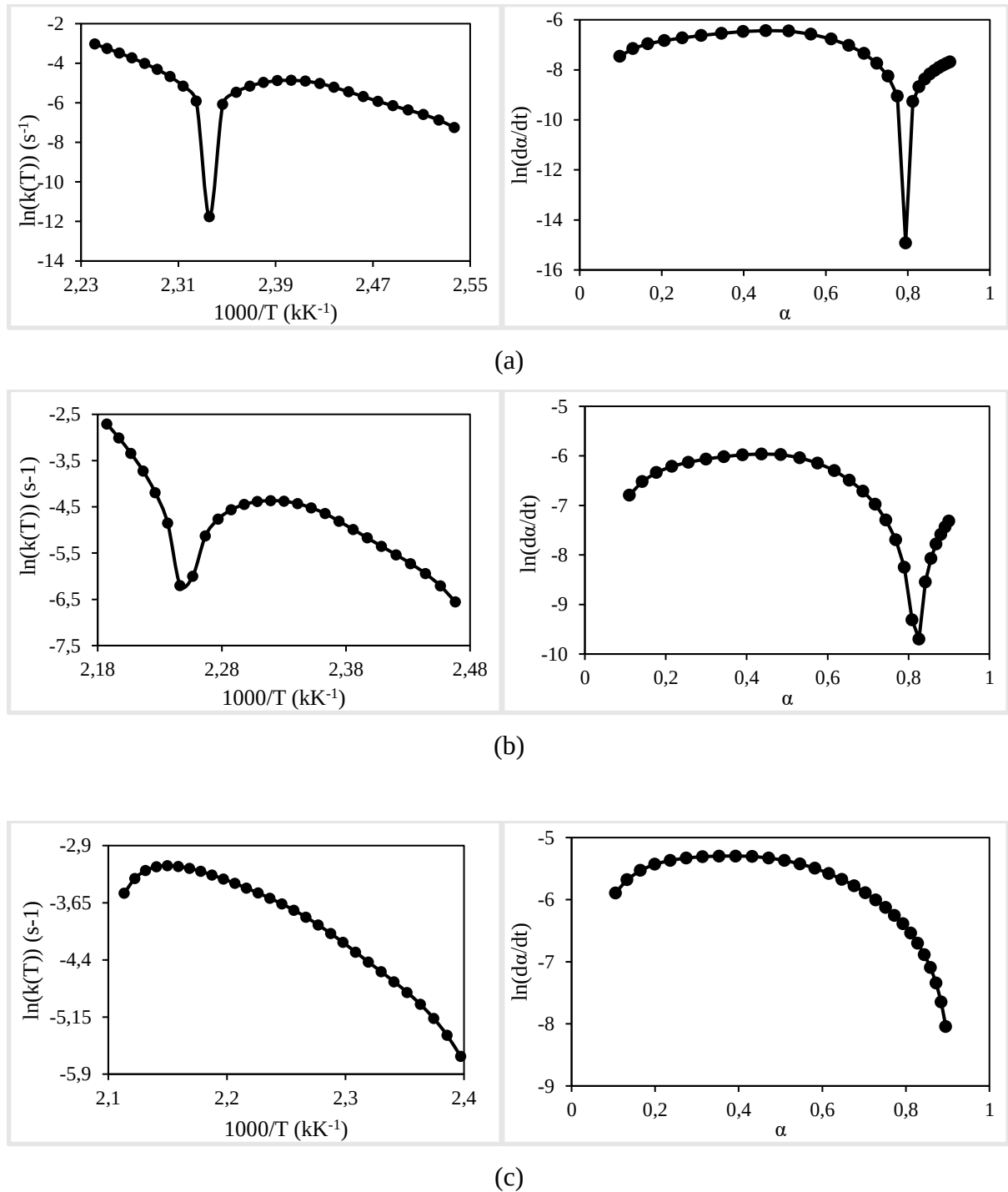
4.2 CINÉTICA DE CURA

4.2.1 Cinética de cura dinâmica

A cinética de cura dinâmica, estudada no presente trabalho, foi baseada na norma ASTM E2041-13, ou seja, método de Borchardt e Daniels, onde por meio de apenas uma corrida dinâmica de DSC é possível calcular a energia de ativação (E), a entalpia da reação (ΔH), o fator pré-exponencial (A), a ordem da reação (n) e a constante de velocidade (k) (ASTM E2041, 2013).

Segundo a norma Borchardt e Daniels (ASTM E2041-13), deve-se utilizar os valores de grau de conversão (α) entre de 10% e 90% de cura para se obter os parâmetros cinéticos, mas, no presente estudo, os resultados encontrados foram bem diferentes do que o descrito na norma, que prevê que deva existir uma relação linear entre $\ln(k(T))$ e $1000/T$, e assim, seja possível determinar os parâmetros cinéticos. Porém, como pode ser observado a partir da Figura 23 (a), (b) e (c), os dados mostram que existe uma relação não linear entre $\ln(k(T)) \times 1000/T$.

Figura 23 – Curvas Arrhenius e $\ln(da/dt)$ em função de a utilizando-se o grau de conversão entre 10 e 90% para as diferentes taxas de aquecimento: (a) 5 °C/min; (b) 10 °C/min e (c) 20 °C/min.



Fonte: Elaborado pelo autor.

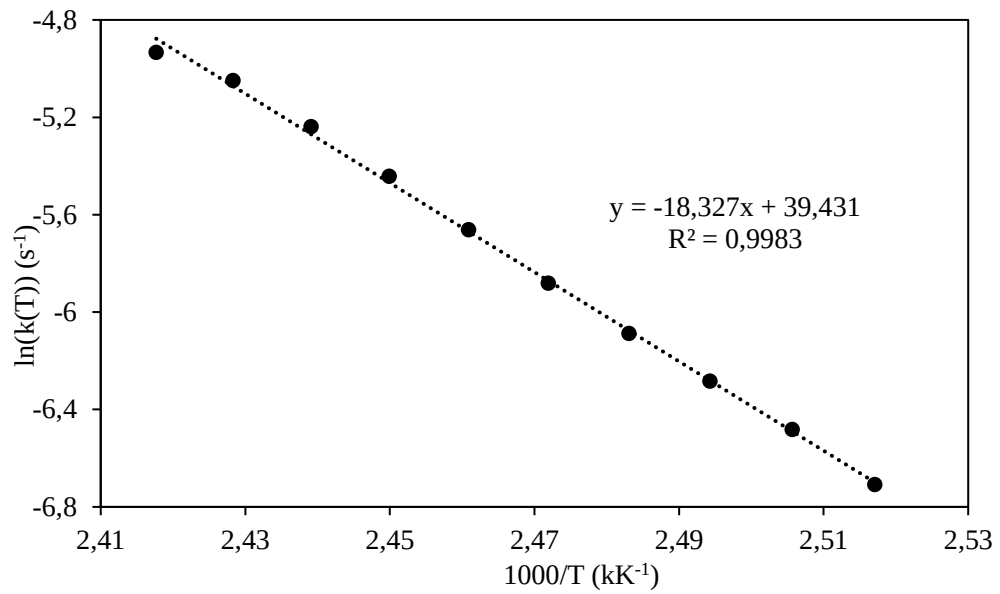
Com base nas curvas da figura 23, pode-se observar que para as taxas de aquecimento mais lentas, 5 e 10 °C/min, verifica-se um formato em V na relação entre $\ln(da/dt)$ e α . Este consiste em um formato bem atípico para a matriz de resina epóxi convencional descrita na

literatura (VYAZOVKIN, *et al.*, 2014; VYAZOVKIN *et al.*, 2018; WAN *et al.*, 2016), na qual sempre se obtém uma relação linear. Desta forma, tal formato indica a existência de dois mecanismos de cura distintos ocorrendo na reação de polimerização da resina epóxi de cura rápida. Observa-se que, para taxa de aquecimento de 5 °C/min, até aproximadamente 55% do grau de conversão (grau de cura), a relação é linear. Logo após, inicia-se uma diminuição significativa seguida de uma subida, sendo retomada por uma nova trajetória linear entre 81 e 90% da reação. Este mesmo caso é visto na taxa de aquecimento a 10 °C/min, porém, o pico começa a diminuir quando comparado a taxa de aquecimento de 5 °C/min, e dessa vez próximo a 83% da cura, uma nova trajetória linear surge até 90%. A taxa de 20 °C/min não apresenta diretamente uma divisão entre duas reações, mesmo assim a linearidade também se mantém aproximadamente entre 15% e 55% de α e ainda pode ser observado ao final uma mudança na trajetória da curva, e este ponto acontece próximo a 85% da reação, ou seja, sempre próximo a 80 – 85% um novo mecanismo de reação pode ser observado.

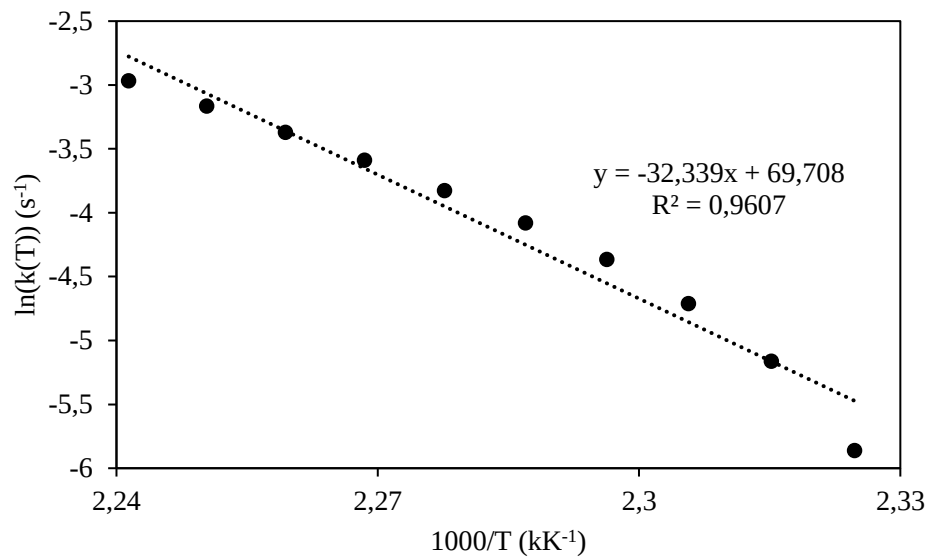
Sendo assim, para realização do estudo cinética, a curva foi dividida em duas partes, sendo a primeira no intervalo de 15% a 55% do grau de conversão e a segunda parte entre 81% e 85% de grau de conversão, indicando dois mecanismos distintos de reação de cura. Pensando em termos cinéticos, somente a primeira parte da curva será estudada, ou seja, entre 15 e 55% do grau de conversão, uma vez que estimar os parâmetros cinéticos acima de 80% de cura não parece ser representativo do sistema como um todo.

O valor da ordem da reação foi definido a partir do r-quadrado das curvas de Arrhenius (Figura 24, 25 e 26), aproximando-se o máximo do valor unitário, sem ultrapassar o valor de $n = 2$. A reação demonstrou que até o valor máximo definido pela norma (igual a 2) o n continua a aumentar, podendo ser utilizado números superiores, porém estariam em desacordo com a norma. Por meio das equações apresentadas no tópico cinética de cura na revisão da literatura, foi possível obter os resultados para as curvas dinâmicas de 5, 10 e 20 °C/min que estão representados nas Figura 24, 25 e 26, sendo que a letra (a) representa a primeira parte da curva, possuindo um determinado mecanismo de cura para conversão entre 0,15 e 0,55 e (b) a segunda parte da curva com outro mecanismos de cura (entre ~0,81 e 0,90), para cada taxa de aquecimento.

Figura 24 - Gráficos de $\ln(k(T)) \times 1000/T$ para varredura dinâmica de 5 °C/min (a) para conversão entre 0,15 e 055 e (b) para α entre 0,8 e 0,85.



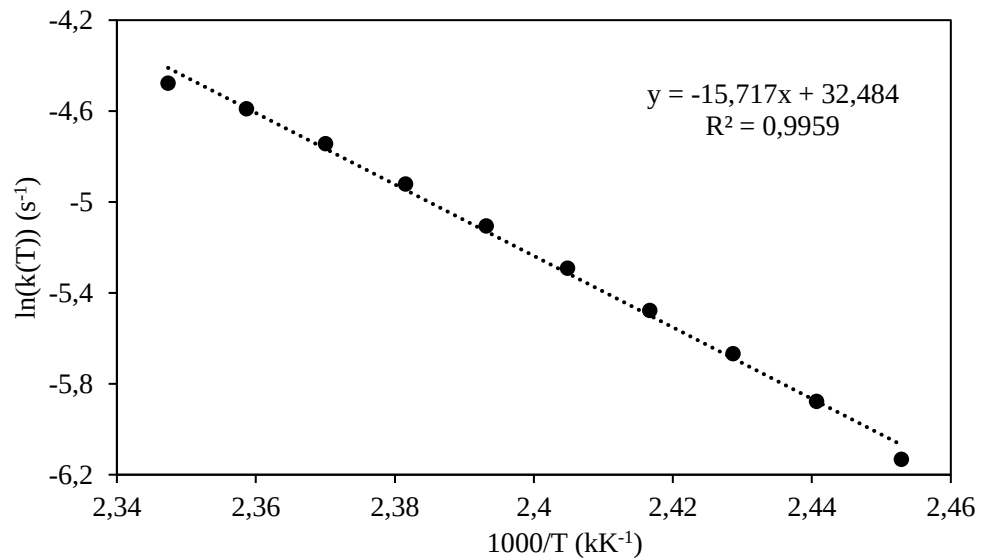
(a)



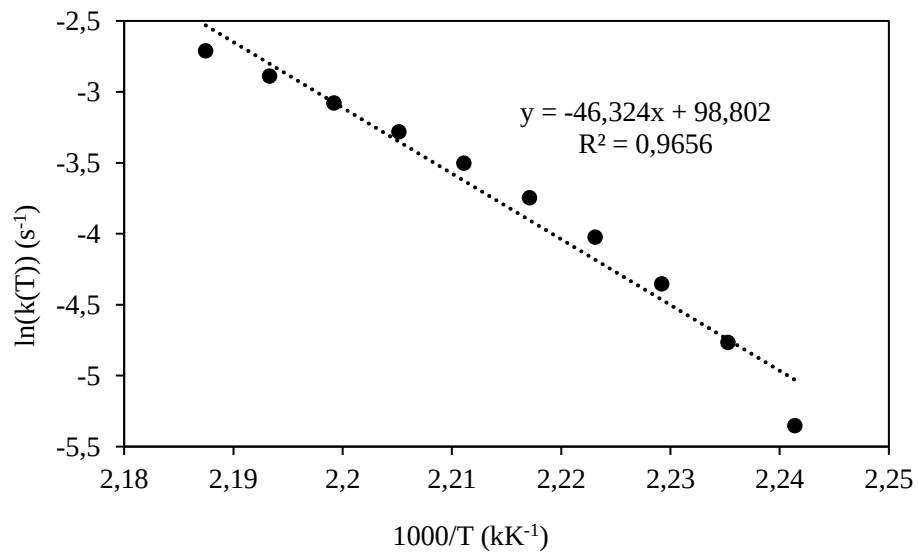
(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 25 - Gráficos de $\ln(k(T)) \times 1000/T$ para varredura dinâmica 10 °C/min: (a) para conversão entre 0,15 e 055 e (b) para α entre 0,8 e 0,85.



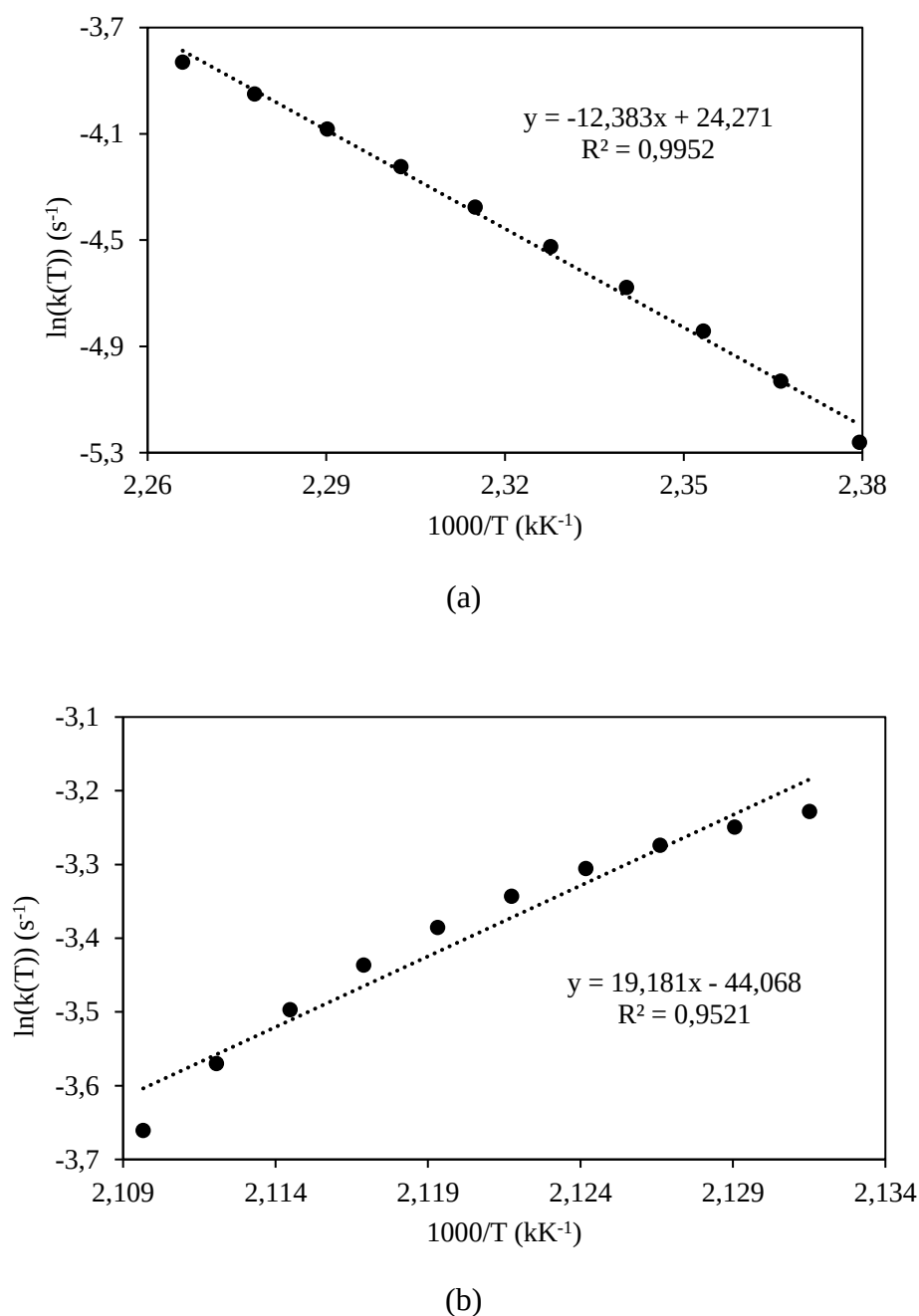
(a)



(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26 - Gráficos de $\ln(k(T)) \times 1000/T$ para varredura dinâmica de 20 °C/min: (a) para conversão entre 0,15 e 055 e (b) para α entre 0,8 e 0,85.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como já mencionado anteriormente, avaliando as entalpias calculadas a partir das curvas de fluxo de calor em função da temperatura e apresentadas na Tabela 7, observa-se que a energia liberada (exotermia) diminui com o aumento da taxa de aquecimento. O calor total liberado em um processo reativo é dependente da massa molar das cadeias poliméricas formadas, sendo assim, maiores energias liberadas podem ser associadas com maior eficiência no processo de polimerização/cura, que por sua vez está relacionado com aumentos mais significativos da

massa molar média das cadeias poliméricas (MEYER; KEURENTJES, 2005; RAPONI *et al.*, 2018)(MEYER; KEURENTJES, 2005). Nesse sentido, as entalpias determinadas neste trabalho indicam a formação de macromoléculas com maiores massas molares e maior grau de cura foram observadas para taxas de aquecimento mais lentas como a de 5 °C/min. A literatura reporta que a entalpia de cura para sistemas de resina epóxi de cura a quente convencionais é dependente da taxa de aquecimento e encontra-se na ordem de -50 a -600 J/g (REZENDE *et al.*, 2011).

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos obtidos pelo método dinâmico considerando o primeiro intervalo de conversão (0,15-0,55).

Taxa de aquecimento (°C/min)	Ordem da reação (n)	- ΔH (J/g)	$\ln A$ (s ⁻¹)	Energia de ativação (kJ/mol)
5	2	199,7	39,43	152,37
10	2	187,5	32,48	130,67
20	2	158,2	24,27	102,95

Fonte: Elaborado pelo autor.

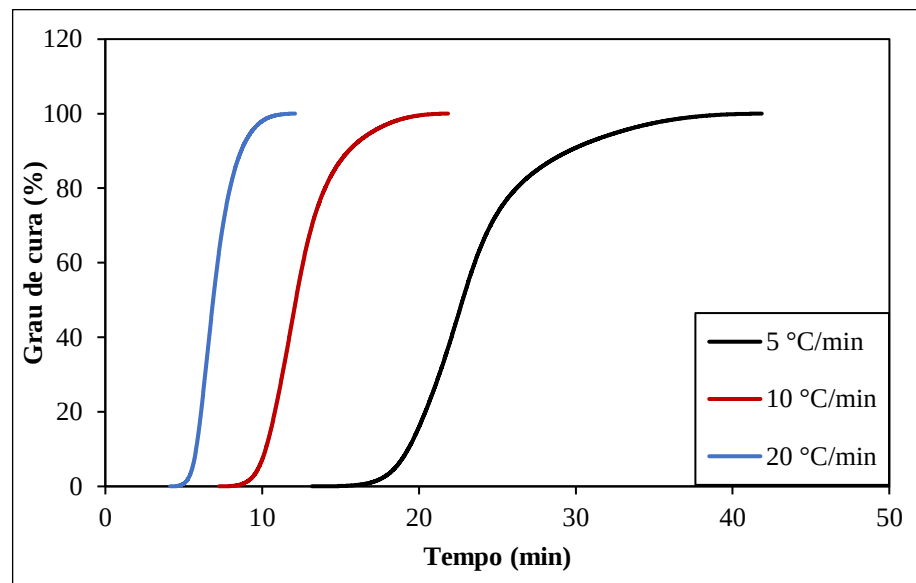
Para a presente matriz epóxi de cura rápida, verifica-se que a ordem de reação encontrada foi 2, indicando que a reação é bi molecular e depende da concentração dos reagentes, possivelmente, da resina epóxi e do agente de cura (uma amina). Esta reação também pode ser catalisada por impurezas e pelos grupos hidroxilas que são formados durante a reação.

O fator pré-exponencial está relacionado com as colisões efetivas que ocorrem a cada segundo entre os reagentes, e às condições que possibilitam tal efetividade. É a partir dessas colisões que os reagentes conseguem energia suficiente e necessária (energia $\geq E_a$) para iniciar o processo de sua conversão no produto do processo de cura. Verifica-se que a frequência de choque é maior para taxa de aquecimento de 5 °C/min, e a energia de ativação aumenta com a redução da taxa de aquecimento. Ou seja, existe um equilíbrio entre a frequência de choques e a energia de ativação.

A Figura 27 apresenta o grau de cura em relação ao tempo necessário para atingir a cura total. Conforme esperado, o aumento na taxa de aquecimento reduz o tempo de cura, ou seja, o tempo necessário para se atingir 100% de cura. Em 5 °C/min o tempo para atingir o grau de cura completo foi de aproximadamente 40 minutos; em 10 °C/min (o dobro da taxa) levou a aproximadamente a metade do tempo (~20 min) e para 20 °C/min o tempo foi praticamente um quarto do tempo (~10 min) da primeira e metade da segunda taxa de aquecimento. Porém, deve-se ter em mente que não necessariamente maiores taxas de aquecimento são mais adequadas

para o processamento em cadência, uma vez que além dos parâmetros cinéticos avaliados anteriormente que devem ser levados em consideração, deve-se preocupar também com a espessura da peça a ser produzida e a distribuição de calor dentro dela. Taxas mais lentas reduzem a inércia térmica e permitem uma cura mais controlada evitando a formação de defeitos.

Figura 27 - Curvas do grau de cura em função do tempo para as diferentes taxas de aquecimento estudadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2 Cinética de cura isotérmica

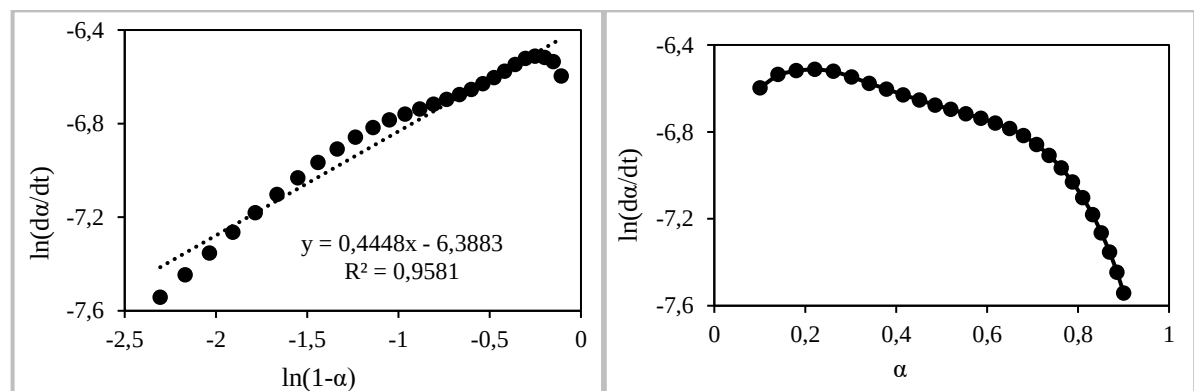
Como foi observado, o modelo dinâmico de Borchardt-Daniels permite obter os valores de E , $\ln A$ e n . Porém, estes parâmetros cinéticos são influenciados pela taxa de aquecimento. Desta forma, o método de cinética de cura isotérmica faz menos aproximações nos cálculos e representa com maior precisão a realidade cinética. Porém, este é mais demorado que o dinâmico, uma vez que necessita de, no mínimo, 3 isotermas para se obter os parâmetros cinéticos. Por outro lado, no presente trabalho, o estudo da cinética se dá em uma matriz de cura rápida, assim, a obtenção das isotermas não foi demorada, levando em torno de aproximadamente 20 minutos.

Seguindo a norma ASTM E2070, foram realizados os cálculos para a obtenção da cinética de cura isotérmica do pré-impregnado, nas temperaturas de 120, 125, 130, 135, 140 e 145 °C. As Figura 28 a 33 apresentam as curvas de $\ln(d\alpha/dt) \times \alpha$ e de $\ln(d\alpha/dt) \times \ln(1 - \alpha)$ para as

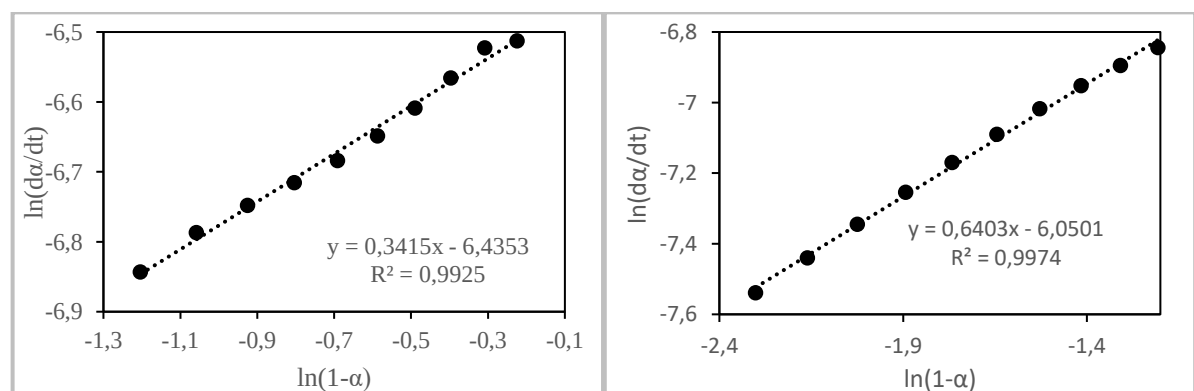
6 isotermas estudadas. Assim como ocorre na cinética dinâmica, verifica-se que existe uma relação não completamente linear entre $\ln(d\alpha/dt) \times \alpha$, indicando que a reação de cura da resina epóxi estudada possui dois mecanismos diferentes de cura. Neste caso, as curvas começam a obter linearidade aproximadamente com 20% de conversão até 70% (item (b) das figuras). Depois, possuindo uma outra inclinação, pode-se observar um mecanismo entre 70% e 90% de conversão (item (c) das figuras).

É possível observar que com o aumento das temperaturas das isotermas, os valores de r-quadrado (ou da ordem de reação, n) também aumentam, indicando que o aumento da temperatura da isoterma tende a promover apenas um mecanismo de reação. Essas reações distintas parecem ser suavizadas, ou até eliminadas, com o aumento das temperaturas nas isotermas e com aumento nas taxas de aquecimento no estudo dinâmico.

Figura 28 – Gráfico $\ln(d\alpha/dt) \times \ln(1 - \alpha)$ para isotérmica de 120 °C; (a) reação inteira e curva $\ln(d\alpha/dt) \times \alpha$; (b) primeira parte da reação (entre 0,2 e 0,7) e segunda parte da reação (entre 0,7 e 0,9).



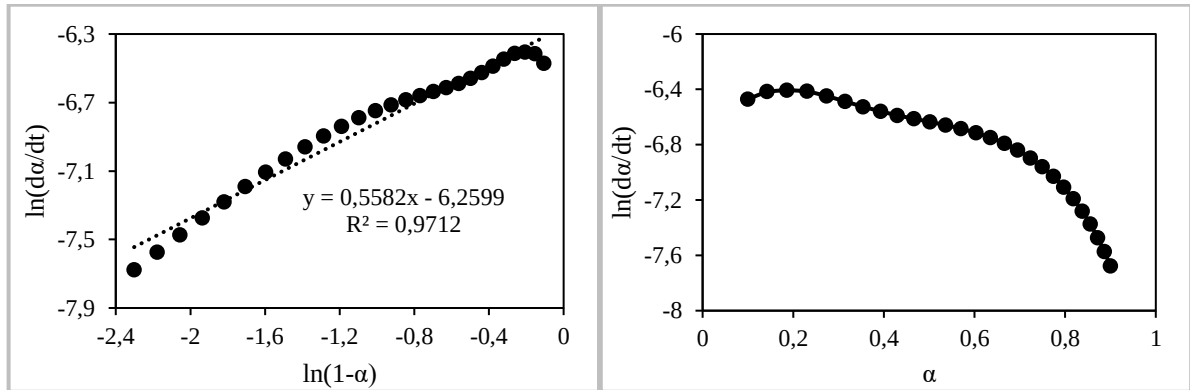
(a)



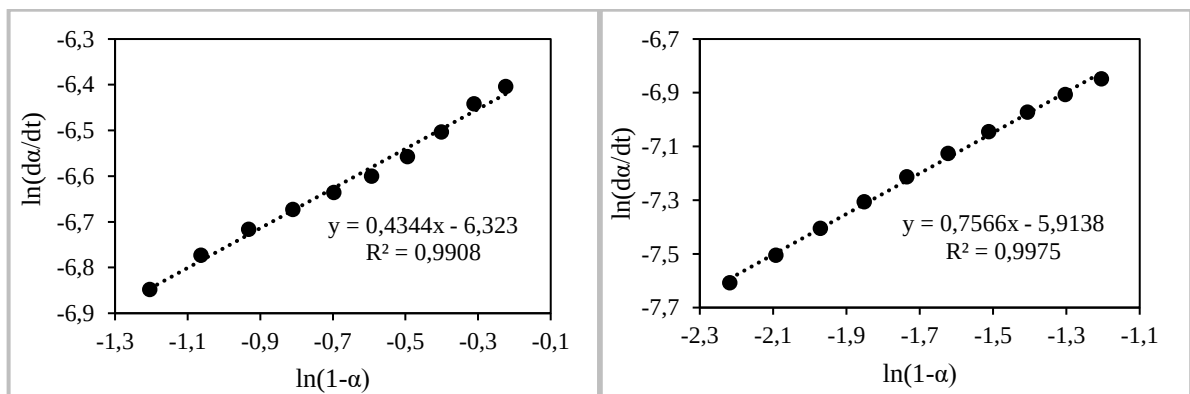
(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29 - Gráfico $\ln(d\alpha/dt) \times \ln(1 - \alpha)$ para isotérmica de 125 °C; (a) reação inteira e curva $\ln(d\alpha/dt) \times \alpha$; (b) primeira parte da reação e segunda parte da reação.



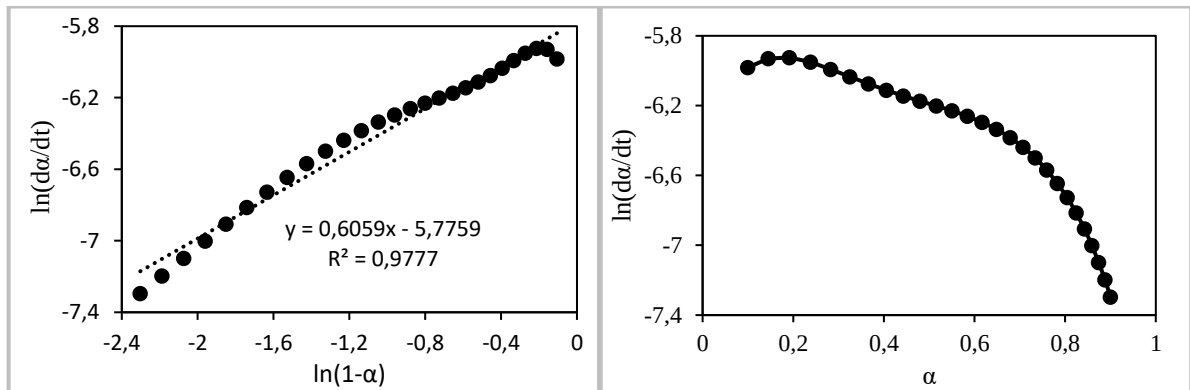
(a)



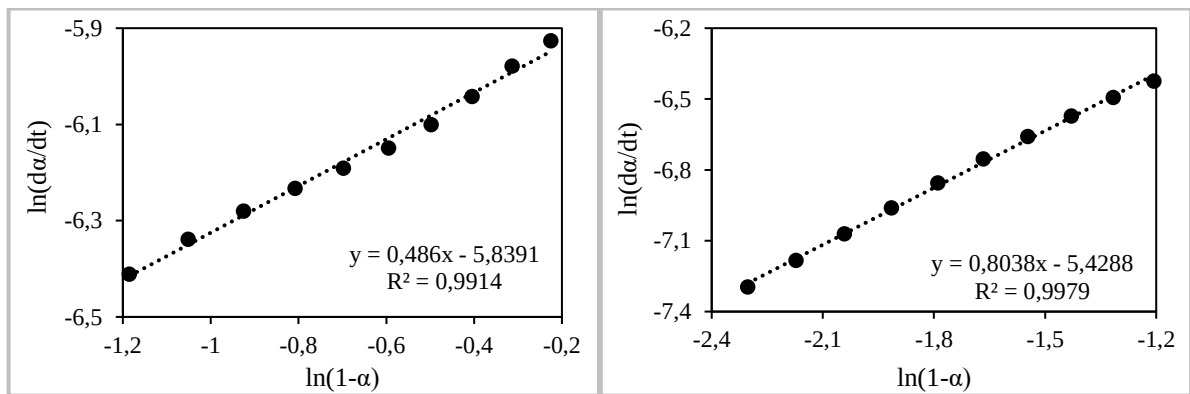
(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30 - Gráfico $\ln(d\alpha/dt) \times \ln(1 - \alpha)$ para isotérmica de 130 °C; (a) reação inteira e curva $\ln(d\alpha/dt) \times \alpha$; (c) primeira parte da reação e segunda parte da reação.



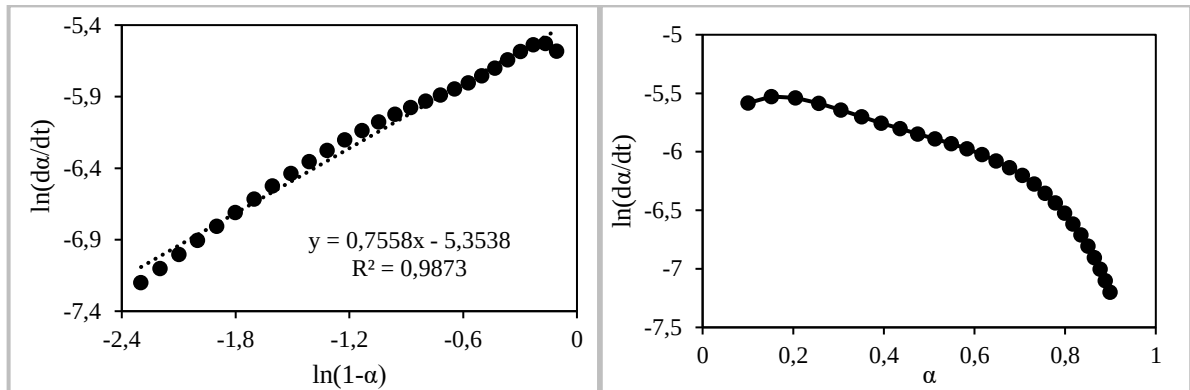
(a)



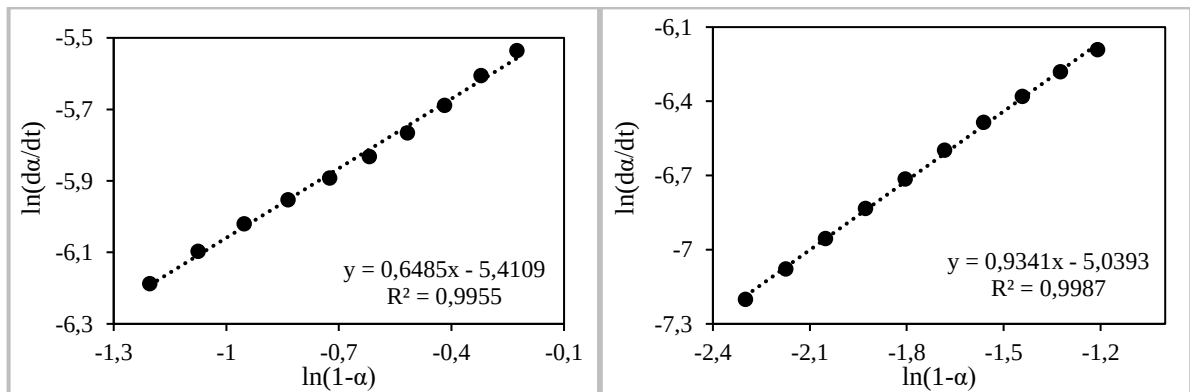
(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 31 - Gráfico $\ln(d\alpha/dt) \times \ln(1-\alpha)$ para isotérmica de 135 °C; (a) reação inteira e curva $\ln(d\alpha/dt) \times \alpha$; (b) primeira parte da reação e segunda parte da reação.



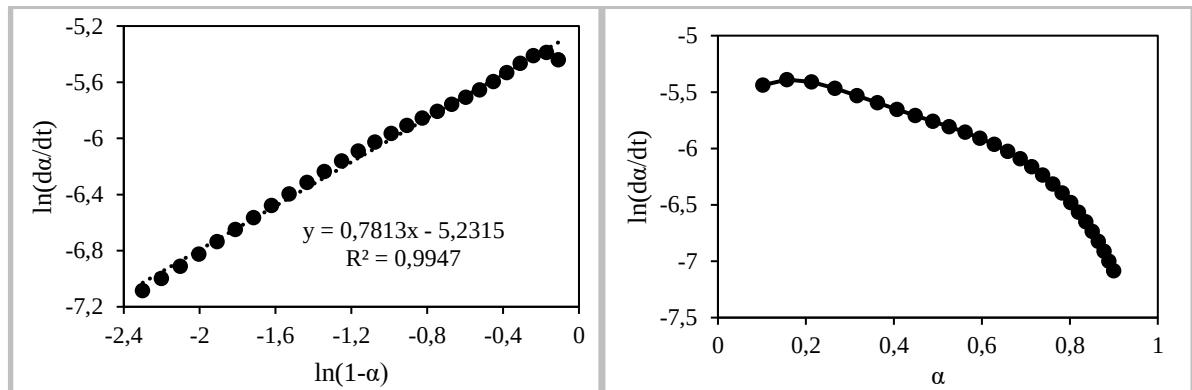
(a)



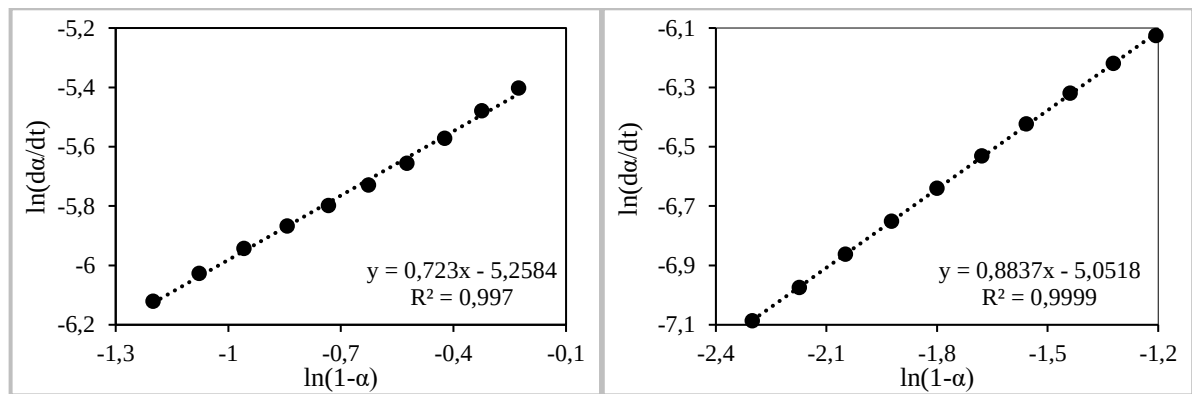
(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32 - Gráfico $\ln(d\alpha/dt) \times \ln(1-\alpha)$ para isotérmica de 140 °C; (a) reação inteira; (b) primeira parte da reação e segunda parte da reação.



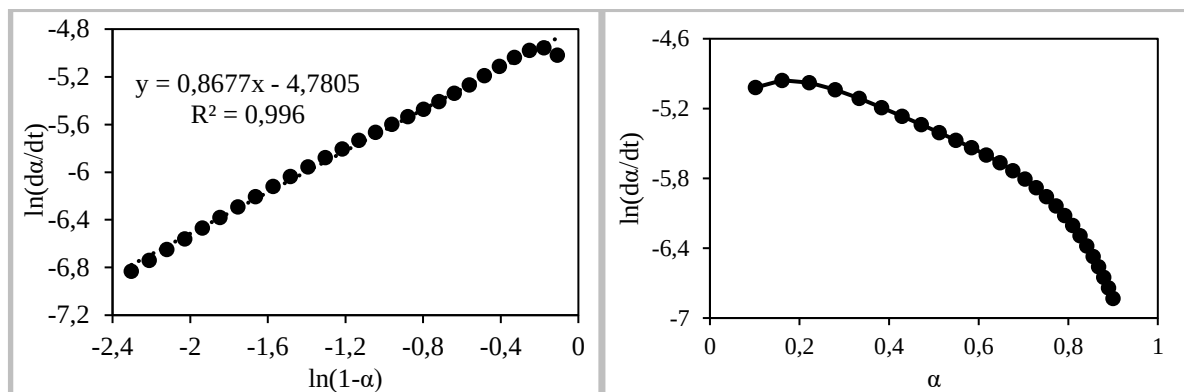
(a)



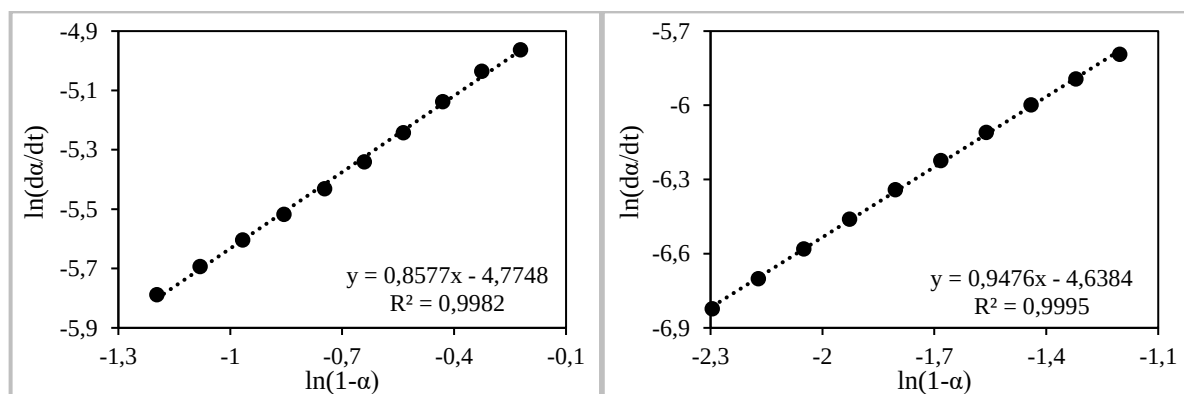
(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 33 - Gráfico $\ln(d\alpha/dt)$ x $\ln(1-\alpha)$ para isotérmica de 145 °C; (a) reação inteira e curva $\ln(d\alpha/dt)$ x α ; (b) primeira parte da reação e segunda parte da reação.



(a)

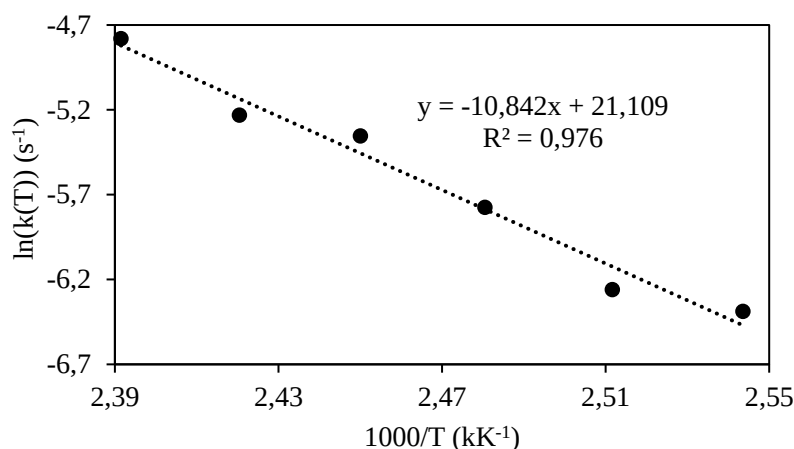


(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir das isotermas, foi possível montar o gráfico de Arrhenius, e obter os valores de n , $\ln(A)$ e a energia de ativação. A Figura 34 apresenta o gráfico de $\ln(k(T))$ x $1000/T$ e a Tabela 8 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos.

Figura 34 - Gráfico de $\ln(k(T)) \times 1000/T$ em função das isotermas estudadas de 120, 125, 130, 135, 140 e 145 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos obtidos pelo estudo isotérmico.

Temperatura (°C)	Ordem da reação (n)	Fator pré-exponencial ln A (s⁻¹)	Energia de ativação (kJ/mol)
120	0,44	21,11	90,15
125	0,56		
130	0,61		
135	0,76		
140	0,78		
145	0,87		

Fonte: Elaborado pelo autor

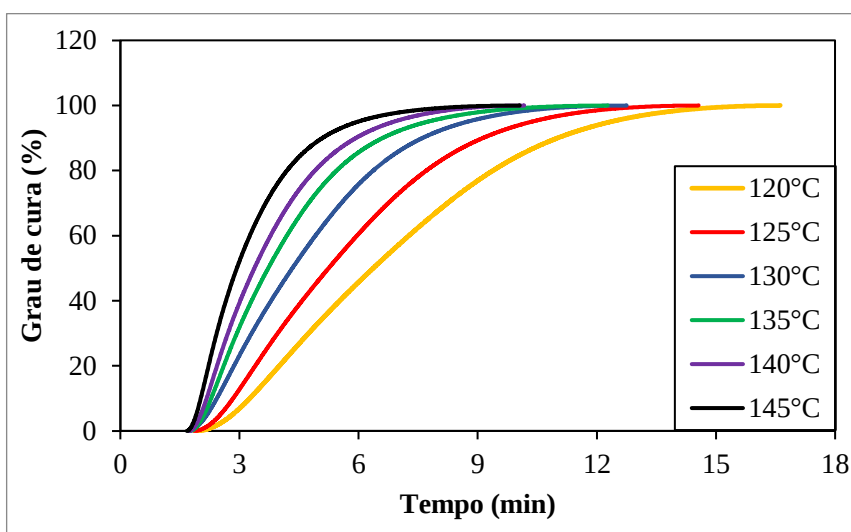
Com base na Tabela 8, verifica-se que a ordem de reação encontrada para o estudo isotérmico é fracionária, indicando um mecanismo complexo de cura, sendo dependente de apenas um dos reagentes, pois a aproximação tende ao número 1. Porém, as diferentes ordens encontradas mostram que as velocidades reacionais em cada isoterma se divergem devido à produção e ao aumento da concentração de espécies químicas intermediárias autocatalisantes, desenvolvidas ao longo da cura.

Além disso, tal resultado difere do estudo dinâmico, no qual a ordem de reação encontrada foi 2, indicando que a reação depende de dois reagentes. Em relação ao fator pré-exponencial A, observou-se uma diferença de 34% entre o método dinâmico e o isotérmico e de 30% para a energia de ativação. Dessa forma, se faz sempre importante citar qual o método de estudo foi utilizado na determinação dos parâmetros cinéticos de cura. A literatura e as normas ASTM (ASTM E2070, 2018; COSTA *et al.*, 1999; BRAUM & JACOBI, 2016) indicam que o método

isotérmico é mais preciso no estudo de parâmetros cinéticos apesar de ser mais demorado (ASTM E2070, 2013; BRAUM; JACOBI, 2016; COSTA *et al.*, 1999).

A Figura 35 apresenta o comportamento do *prepreg* em relação a porcentagem de cura por tempo. Pode-se observar uma escalada linear, onde quanto maior a temperatura da isoterma mais rápido acontece a cura do material. Observa-se, também, que o *prepreg* apresenta ciclos de cura abaixo de 10 minutos pra temperaturas acima de 130 °C. Porém, não se verifica mais aquele formato em “S” das curvas com patamares definidos de início de cura.

Figura 35 - Gráfico da porcentagem de cura em função do tempo para as isotermas estudadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

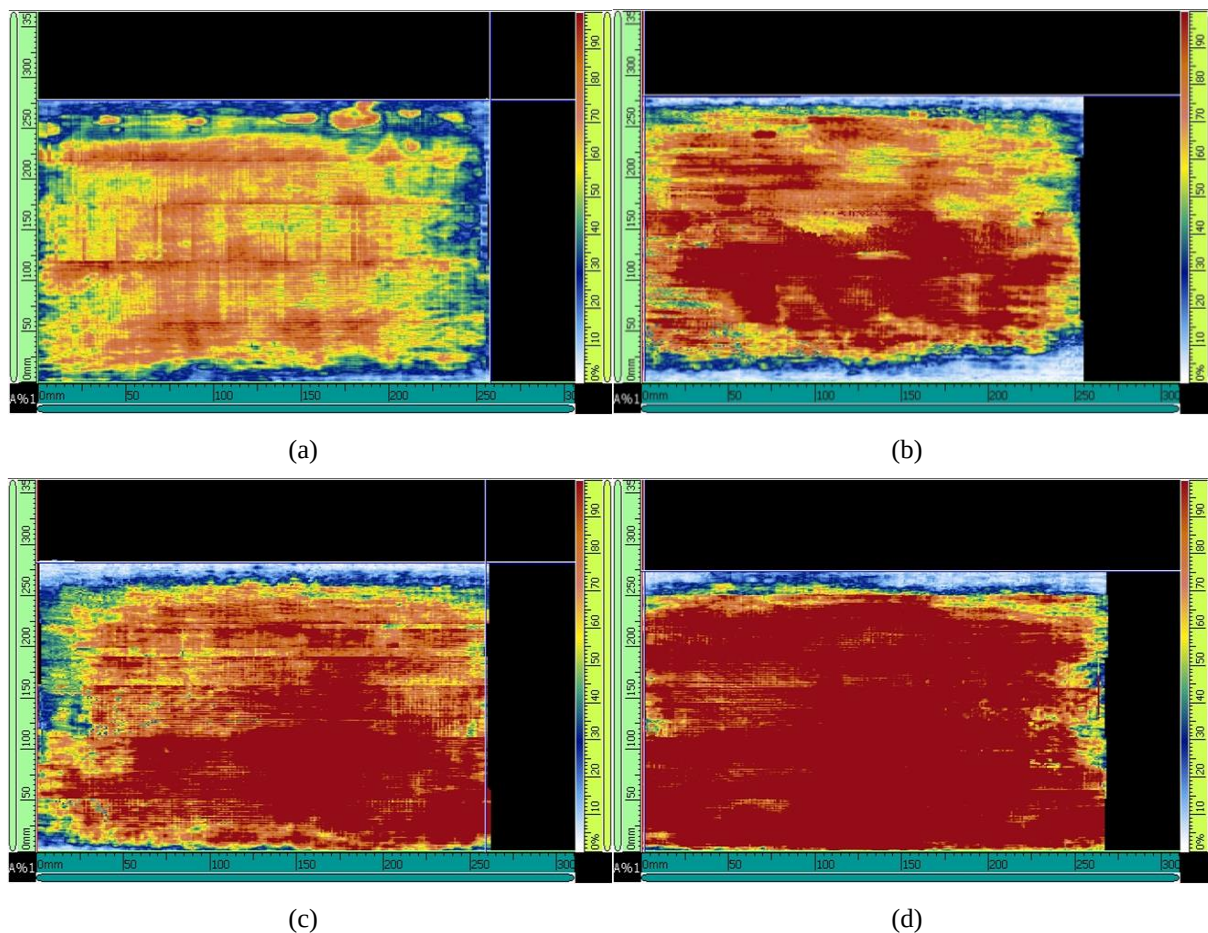
4.3 DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS PARA O PROCESSAMENTO VIA MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A QUENTE

Para a definição do ciclo de cura para o processamento dos *prepregs* foram utilizados os dados gerados pelas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e os dados das propriedades reológicas, disponíveis na ficha técnica do material.

Como já descrito neste trabalho, primeiramente recomenda-se aquecer o material até a temperatura de viscosidade mínima, próxima a temperatura de gel, e permanecer por alguns minutos nesta temperatura para garantir maior molhabilidade da resina no reforço. Segundo a ficha técnica (TORAY E732 PRODUCT DATA SHEET, 2021), a temperatura de gel do material se encontra entre 90 e 100 °C. E conforme mencionado, a temperatura final de cura utilizada foi 140 °C (TORAY E732 PRODUCT DATA SHEET, 2021). Seguindo então as informações apresentadas na seção 3.1 em Materiais e Métodos, e representadas na Tabela 2,

os processamentos P1, P2, P3 e P4, foram avaliados pela técnica de inspeção acústica por ultrassom, e os respectivos resultados estão representados na Figura 36.

Figura 36 – Imagens obtidas por ultrassom do: (a) processamento 1 (P1); (b) processamento 2 (P2); (c) processamento 3 (P3) e (d) processamento 4 (P4).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo a escala de cores utilizada para gerar os mapas de C-Scan, o vermelho significa que o sinal emitido retorna perfeitamente para a sonda de teste, indicando a baixa ou a não presença de defeitos. Já o branco azulado indica alta atenuação, correspondendo a baixa densidade do material, ou seja, o sinal emitido não apresenta retorno, indicando a presença de defeitos. Com isto, os resultados de ultrassom demonstram que P4 foi o que apresentou os parâmetros mais adequados para a cura do pré-impregnado estudado, uma vez que é o processamento que apresentou a maior intensidade e melhor distribuição de vermelho no laminado produzido. O processamento com menor homogeneidade foi P1, no qual apresenta poucas regiões em vermelho. Já P2 e P3 foram bem semelhantes. Para fins de comparação nas propriedades atingidas, foram utilizados P1 e P4, por representarem os laminados com menor

e com maior homogeneidade, demonstradas pela técnica de inspeção acústica por ultrassom. As definições dos corpos de prova encontram-se na Tabela 3.

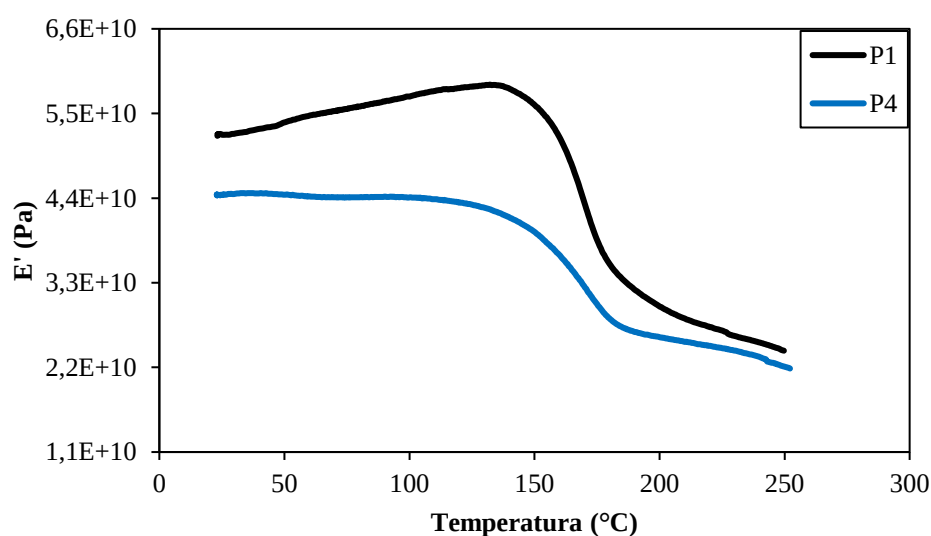
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO LAMINADO CONSOLIDADO

4.4.1 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A temperatura de transição vítrea (T_g), de polímeros e compósitos poliméricos, pode ser determinada de diversas maneiras por DMA, sendo que no presente trabalho a mesma foi obtida com base na temperatura *onset* da curva do módulo de armazenamento (E'), ou seja, da forma mais conservadora, uma vez que esta curva é a primeira a apresentar variações significativas durante o aumento da temperatura (ASTM D7028, 2007). Porém, quando se trata de avaliar a T_g de polímeros puros e reforçados por fibras curtas, particulados, o método mais utilizado é o pico de $\tan \delta$, uma vez que tal medida elimina os erros intrínsecos do equipamento de DMA (por ser calculado pela razão de E''/E') (ASTM E1640, 2018; MENARD, 2008).

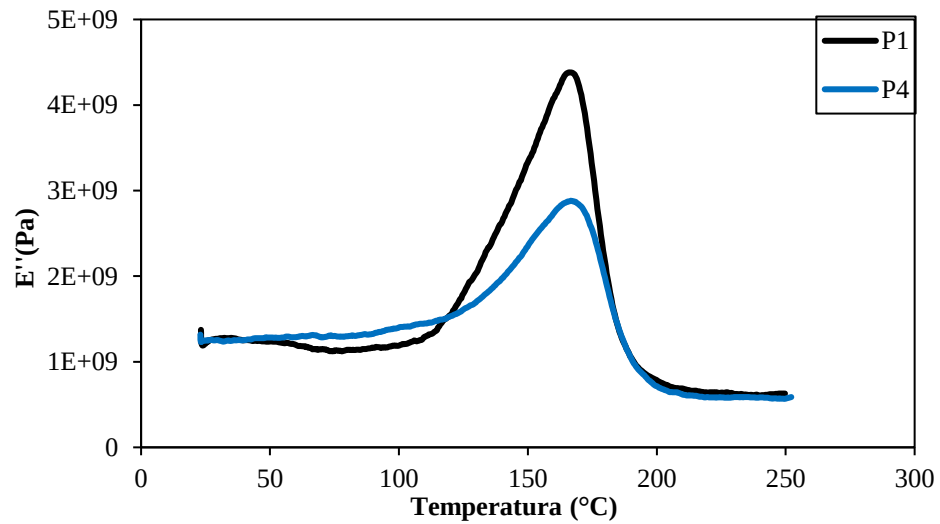
As curvas obtidas por meio das análises dinâmico-mecânica dos processamentos P1 e P4 estão representadas nas Figura 37, 38 e 39 sendo respectivamente, módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e a $\tan \delta$. A Tabela 9 apresenta os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) para cada um dos métodos avaliados.

Figura 37 - Curvas de DMA para o E' dos compósitos produzidos pelo processamento P1 e P4.



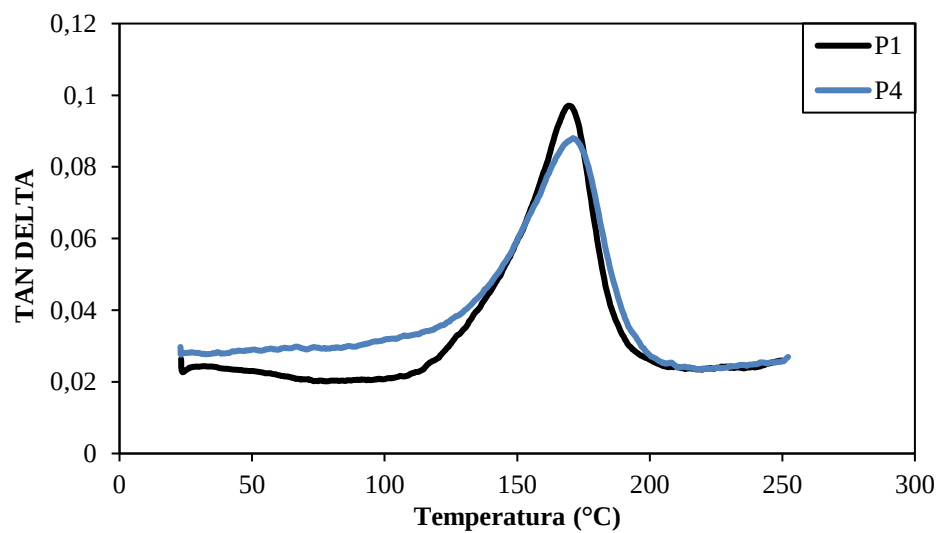
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 38 - Curvas de DMA para o E'' dos compósitos produzidos pelo processamento P1 e P4.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 39 - Curvas de DMA para tan delta dos compósitos produzidos pelo processamento P1 e P4.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 9 - Resultados obtidos por DMA das amostras geradas por P1 e P4.

Processamento	Tg (E' ($^{\circ}\text{C}$))	Tg (E'' ($^{\circ}\text{C}$))	Tg (tan δ ($^{\circ}\text{C}$))
P1	152,5	166,2	169,4
P4	151,5	167,1	171,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nos resultados apresentados na Figura 37 e na Tabela 9, observa-se que a Tg encontrada para o P1 foi de 152,5 °C e para o P4 foi de 151,5 °C, ambas muito similares, indicando que o processamento não teve influência na Tg final do compósito obtido. Além disso, a ficha técnica do material apresenta um valor de Tg de 159 °C, obtida pela *onset* de E', indicando que o processamento realizado gerou compósitos que apresentam valores de Tg próximos aos valores obtidos pelo fabricante (TORAY E732, PRODUCT DATA SHEET, 2020).

Vale ressaltar que, na Figura 37, observa-se que a curva de E' do compósito processado via P1 aumenta seu módulo para até aproximadamente 150 °C. Isto sugere que o compósito obtido ainda possui uma cura residual, e por isto seu módulo de armazenamento aumentou com o aumento da temperatura de ensaio. Já para a amostra obtida por P4, o E' apresenta-se estável até Tg, indicando que tal amostra não possui cura residual.

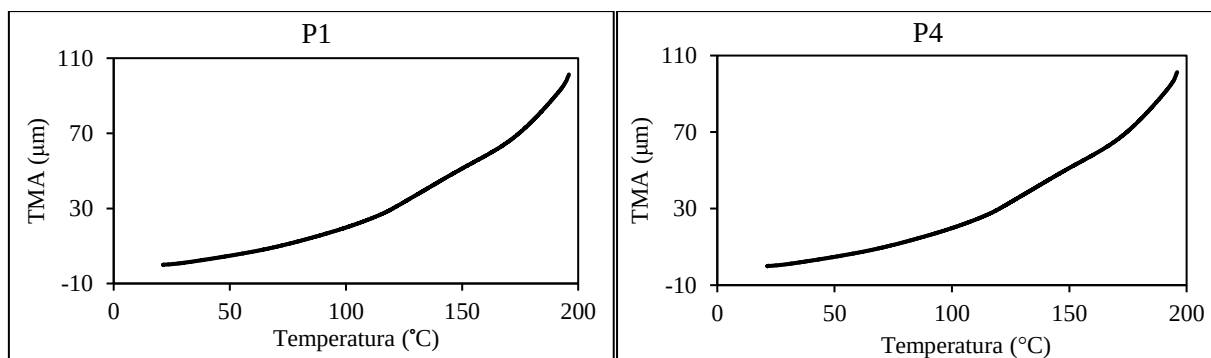
4.4.2 Avaliação do coeficiente de expansão térmica linear

A figura 40 e a Tabela 10 apresentam os gráficos e os valores do coeficiente de expansão térmica linear para os compósitos P1 e P4, encontrados por meio da análise de TMA, nos intervalo entre as temperaturas de 30 e 140 °C.

Segundo a literatura (CONEJO, 2019), para as matrizes de epóxi esses valores variam entre 40 e 120 ($\mu\text{m}/\text{m}.\text{°C}$). Sendo assim, os resultados presentes na Tabela 10, demonstram que este material, em relação a estes resultados, está dentro do padrão já descrito, para os processamentos P1 e P4, sendo 108 e 81 $\mu\text{m}/\text{m}.\text{°C}$, respectivamente.

Em relação a comparação entre os dois processamentos, como demonstrado pelas análises de ultrassom e pelo DMA, P1 apresentou certa cura residual em sua estrutura, o que provavelmente explica o valor superior de coeficiente de expansão térmica linear, pois as cadeias moleculares possuem maior liberdade de movimentos, por haver menos ligações cruzadas completas, consequentemente, consegue expandir mais. E para P4, que demonstrou uma cura mais homogênea, essa restrição de mobilidade é maior, gerando menor expansão térmica para a mesma faixa de temperatura estudada.

Figura 40 - Gráficos do ensaio de TMA para P1 e P4.



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 10 - Resultados obtidos através da análise de TMA.

Processamento	α ($\mu\text{m/m. } ^\circ\text{C}$)
1	108
4	81

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.3 Determinação da fração volumétrica pelo método de digestão ácida

O ensaio de digestão ácida foi realizado com intuito de determinar os valores relativos à proporção de fibras, reforços e vazios, em termos de volume, seguindo a norma ASTM D3171. A Tabela 11 apresenta os resultados encontrados após o método de digestão aplicados nos compósitos de epóxi/fibra de carbono (P1 e P4).

Observa-se que os compósitos produzidos, P1 e P4, apresentam aproximadamente 50,8% e 62,3 de fração volumétrica em fibras, 46,4% e 36,0 em matriz e volume de vazio de 2,8% e 1,7, respectivamente. Segundo a ficha técnica do E732, a fração volumétrica em fibras é de 50,9% para processamento a 140 °C, indicando que P1 apresenta valores de reforço de fibra de carbono semelhante ao indicado pelo fabricante (TORAY E732, PRODUCT DATA SHEET, 2020).

Quanto a comparação entre os dois processamentos, pode ser observada uma diferença de cerca de 10% em relação as frações volumétricas de fibras e de matriz, sendo esses valores mais elevados para P4, e em relação ao volume de vazios, apresentou valores inferiores a P1. Vale ressaltar, que a fração volumétrica em vazios aceita pela indústria aeronáutica é de 2% (MONTORO; CIOFFI, 2015). Entretanto, considera-se pré-impregnado de cura convencional curado em autoclave por cerca de 6 a 12 horas. Por outro lado, ainda não se tem um padrão estabelecido para indústria automotiva, que tende a ser menos conservadora que a aeronáutica.

Tabela 11 - Resultados das frações volumétricas dos ensaios de digestão ácida de P1 e P4.

Referência	Reforço (%)	Matriz (%)	Vazios (%)
P1	50,8 ± 1,5	46,4 ± 2,2	2,8 ± 0,6
P4	62,3 ± 0,9	36,0 ± 0,9	1,7 ± 0,4

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.4 Ensaio de vibração via excitação por impulso

Os resultados do ensaio de vibração via excitação por impulso estão apresentados na Tabela 12. Como pode ser observado, os valores encontrados de E para o processamento 1 foi levemente superior ao obtido pelo processamento 4 ((47,74 ± 0,68) GPa e (42,44 ± 0,59) GPa, respectivamente). Tal comportamento não era esperado uma vez que o laminado P4 apresentou uma qualidade superior em relação ao laminado P1 quando avaliados pela técnica de inspeção acústica por ultrassom. Porém trata-se de uma diferença considerável (11,1%), que pode ser explicada pela região onde o corpo de prova foi retirado do laminado, podendo em P4 ter sido retirado de uma região com menor homogeneidade e P1 ao contrário, resultando nesta diferença.

Tabela 12 - Resultados obtidos através do ensaio de vibração via excitação por impulso.

Processamento	E (GPa)
1	47,74 ± 0,68
4	42,44 ± 0,59

Fonte: Elaborado pelo autor.

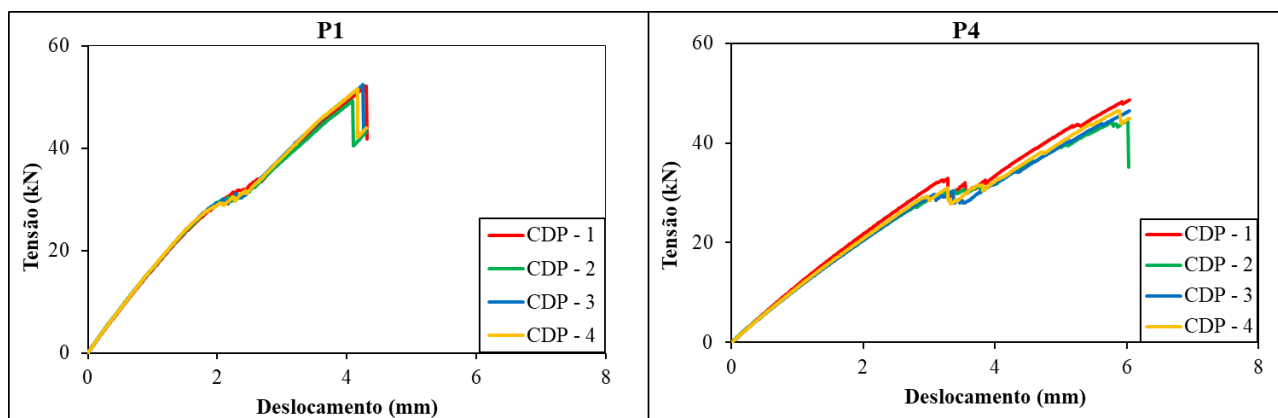
4.4.5 Ensaios de resistências à tração, à compressão e ao ILSS

Os compósitos possuem numerosas vantagens sobre os metais, mas para serem utilizados eficientemente estes necessitam de uma completa caracterização. A comparação entre compósitos e metais é sempre objeto comum de discussão quando propriedades mecânicas são consideradas, pois estas caracterizam os componentes fabricados. Ao contrário dos metais, que são isotrópicos e têm uma variação bastante estreita de propriedades, uma quantidade numerosa de testes deve ser conduzida para os compósitos, que são anisotrópicos e têm uma variabilidade

inerente de propriedades mecânicas, principalmente, devido às condições de processamento e matérias-primas utilizadas (ADAMS, LEWIS, 1994; CARLSSON, PIPES, 1997; REZENDE et. al, 2011).

Desta forma, os ensaios de resistência à tração e à compressão foram realizados com intuito de conhecer o comportamento dos compósitos quando solicitados a esses esforços, seguindo as normas ASTM D3039 e D6641, respectivamente. A Figura 41 apresenta os ensaios de tensão em função do deslocamento para P1 (a) e para P4 (b).

Figura 41 - Resultados do ensaio de resistência à tração para ambos os processamentos (P1 (a) e P4 (b)).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos resultados provenientes da Figura 41, é possível observar que ambos os compósitos produzidos pelos processamentos P1 e P4 apresentam um comportamento semelhante quando submetidos ao ensaio de resistência à tração. Ao analisar os resultados apresentados na Tabela 13, verifica-se que o P1 gerou compósitos com resistência à tração de 785 ± 77 MPa e de 747 ± 22 MPa para P4, além dos módulos de tensão de 63 ± 4 GPa e (66 ± 2) GPa, respectivamente. Ambos resultados para resistência à tração são superiores ao apresentado pela ficha técnica do E732, que é de 713 MPa (TORAY E732, PRODUCT DATA SHEET, 2020). Este aumento de 5 a 10% pode estar relacionado ao tipo de processamento utilizado no presente trabalho, que apesar de tentar seguir o recomendado pelo fabricante sempre irá apresentar particularidades da prensa utilizada, da pressão, do molde, da inércia térmica do molde utilizado, entre outras variáveis. Os módulos de tração não foram comparados com os do fabricante pois a metodologia aplicada difere da utilizada neste trabalho. Porém, em relação aos dois processamentos, os valores se apresentaram bem próximos, com aumento de cerca de 5% para P4.

Apesar do valor obtido de P1 para resistência à tração ser superior que em P4, deve-se observar também o desvio padrão gerado nas medidas. Como o desvio padrão de P4 é menor que o de P1, isto sugere que o P4 tenha gerado um compósito mais homogêneo que o P1. E este dado é corroborado pela técnica de inspeção acústica por ultrassom no qual mostra que o P4 apresentou um padrão de ultrassom mais homogêneo que o P1.

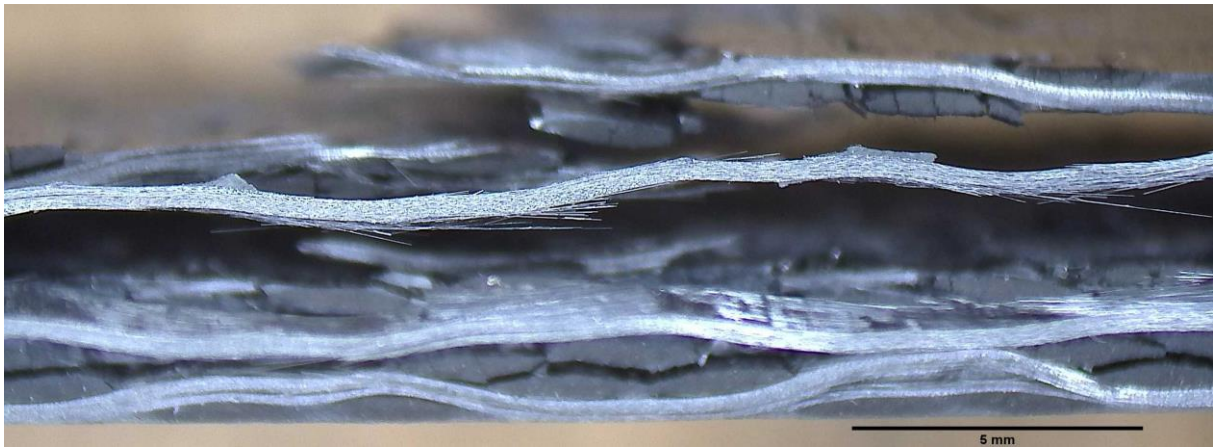
Tabela 13 - Resultados dos ensaios de resistência à tração.

Processamento	Módulo de tensão (<i>Chord</i>) (GPa)	Resistência à tração (MPa)
1	63,4 ± 4,0	785,6 ± 77,0
4	66,3 ± 2,4	747,9 ± 22,3
<i>Ficha técnica</i>		713

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode ser observado também, próximo aos 30 kN de tensão, para ambos os processamentos, uma certa variação nas curvas de tensão x deslocamento, que ocorreu devido à delaminação dos corpos de prova durante o ensaio, onde foi notório que ao atingir a tensão próxima a esse patamar, as camadas do compósito começavam a se separar como demonstrado na Figura 42 (a) e (b), demonstrando que o condicionamento da matriz polimérica realmente não foi adequado. Seguindo a norma ASTM D3039-17, o tipo de fratura pode ser caracterizado pelas letras OMV, que representa o tipo de fratura como “outra”, no caso, delaminação total (O), com falha em múltiplas áreas (M) e em vários locais (V).

Figura 42 - Imagem dos dois lados da sessão transversal de um corpo de prova de P1 ((a) e (b)) após o ensaio de tração.



(a)



(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

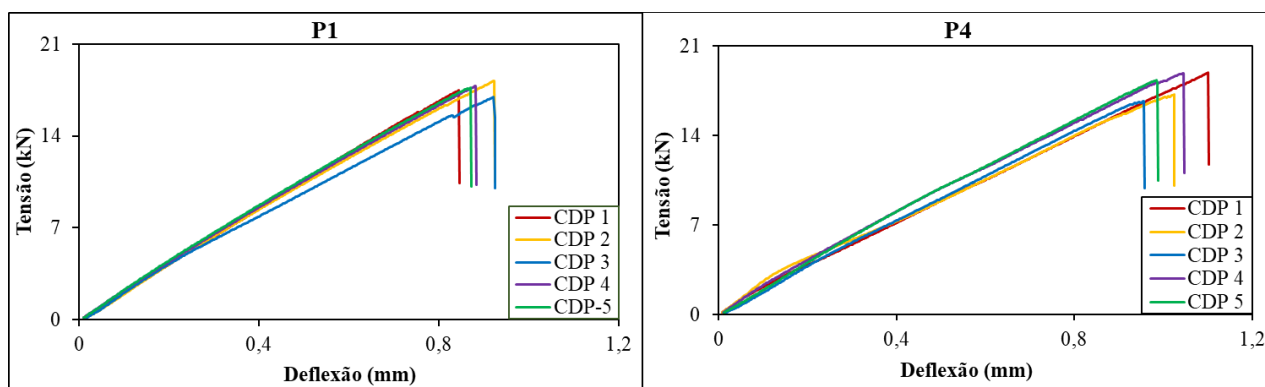
Devido à construção anisotrópica dos laminados, o processo de fratura dos compósitos termorrígidos sujeitos ao carregamento em compressão é muito complexo. Diferentes mecanismos de falhas podem ocorrer influenciados por quatro fatores principais: as características das fibras, o comportamento da matriz polimérica, o ângulo de laminação e as propriedades da interface fibra/matriz. Sendo assim, visando conhecer o comportamento em compressão dos compósitos produzidos pelos processamentos P1 e P4, as amostras foram ensaiadas pela norma ASTM D6641 e as curvas geradas apresentam-se nas Figura 43 (a) P1 e (b) P4, bem como na Tabela 14.

Verifica-se que, como ocorre em tração, o comportamento em compressão dos compósitos produzidos a partir dos processamentos P1 e P4 é similar. A resistência à compressão obtida para os compósitos P1 foi de 276 MPa e de 278 MPa para P4. Apesar dos

valores serem bem próximos, verifica-se que o P1 novamente é o que apresentou maior desvio padrão, porém com pouca diferença.

O que chama atenção neste caso, é a grande diferença entre os valores de resistência à compressão obtidos e o valor relatado na ficha técnica do material, 660 MPa. Esta diferença de 64% pode estar relacionada com a integridade do pré-impregnado de cura rápida processado. Sabe-se que, em ensaios de compressão, a matriz é a parte dominante no ensaio, responsável por suportar e distribuir as cargas por todo o laminado. Desta forma, como verificou-se uma redução de 64% nos valores de resistência à compressão para ambos os processamentos, pode-se atribuir tal fato a qualidade da matriz polimérica. Como explicado no item revisão da literatura, o pré-impregnado deve ser armazenado sob refrigeração a -18 °C, para desacelerar o processo de cura da matriz termorrígida. Sabe-se que o pré-impregnado estudado no presente trabalho, infelizmente perdeu o rastreio em relação a quais temperaturas ficou condicionado durante todo o transporte. Alguns ensaios foram realizados pelo LEL/IPT e chegou-se ao consenso que o material poderia seguir para estudo dentro do projeto. Entretanto, para tal ensaio de compressão verificou-se que o material estudado apresentou uma nítida perda de propriedade que pode ser atribuída ao fato de o material não ter sido condicionado de forma adequada prejudicando algumas de suas propriedades.

Figura 43 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão para P1 (a) e P4 (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

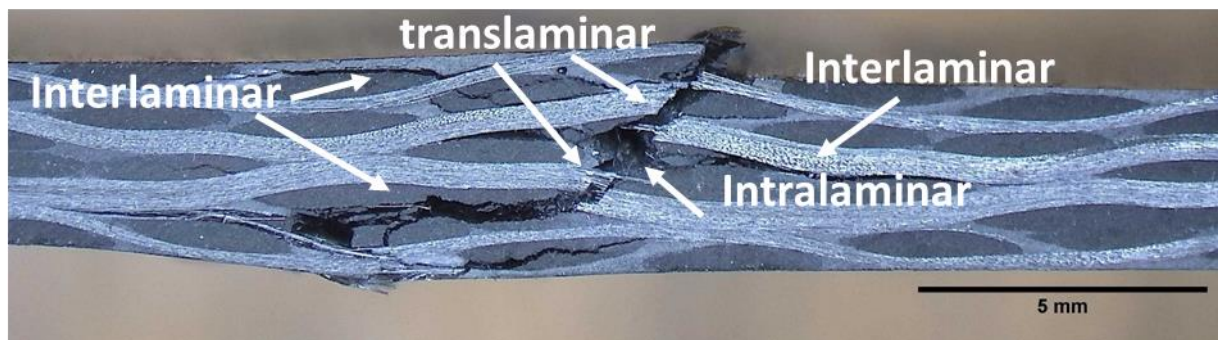
Tabela 14 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão.

Processamento	Resistência à compressão (MPa)
1	275,8 ± 36,3
4	278,0 ± 22,3
Ficha técnica	660

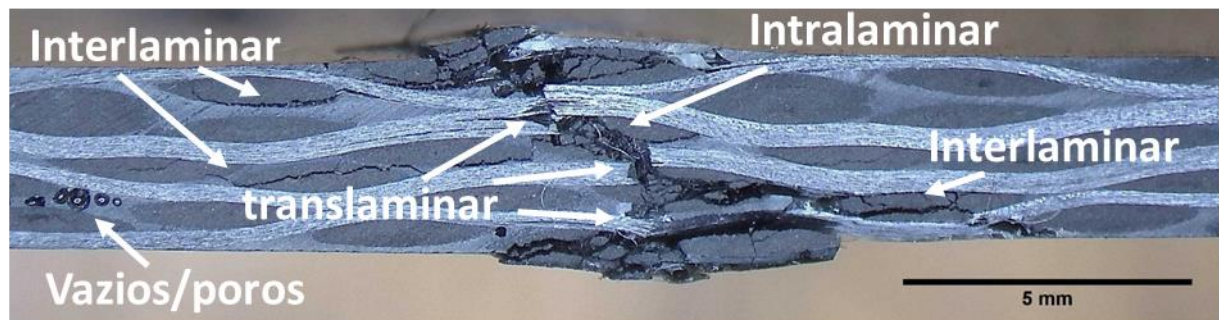
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 44 (a) e (b) demonstra as sessões transversais do corpo de prova de P1 após o ensaio de resistência à compressão, e os tipos de fraturas ocorrentes. Pode ser observado que a matriz apresentou diversas falhas e em diversos sentidos por toda estrutura do compósito, apresentando falhas, identificadas pela norma ASTM D6641-16, em modo múltiplo (M(xzy)), por acontecer em todas as direções, que ocorreu na área entre as garras (A) e em vários locais (V), portanto MAV.

Figura 44 - Imagens das seções transversais lado (a) e (b), do corpo de prova de P1 após o ensaio de resistência à compressão.



(a)



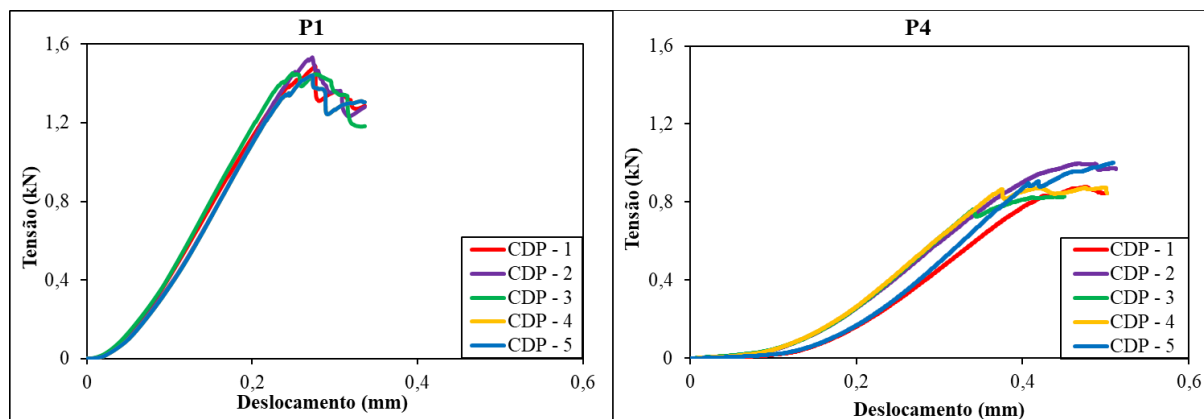
(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados obtidos dos ensaios de ILSS, utilizando a norma ASTM D2344-16, estão representados nas Figura 45 (a) P1 e (b) P4 e na Tabela 15. Todos os laminados ensaiados falharam em cisalhamentos simples ou múltiplos. O valor médio obtido para a resistência ao cisalhamento do compósito processado P1 foi de 42 MPa e de 43 MPa para P4. A ficha técnica do fabricante indica o valor de 64 MPa (TORAY E732, PRODUCT DATA SHEET, 2020). Esta redução da resistência ao cisalhamento de 34% pode estar associada, também, a fragilidade

da matriz, que gerou uma interface fraca entre a fibra e a matriz, reduzindo, conseqüentemente, o valor do ensaio de ILSS.

Figura 45 - Resultados de ILSS para os dois processamentos, P1 (a) e P4 (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 15 - Resultados de ILSS.

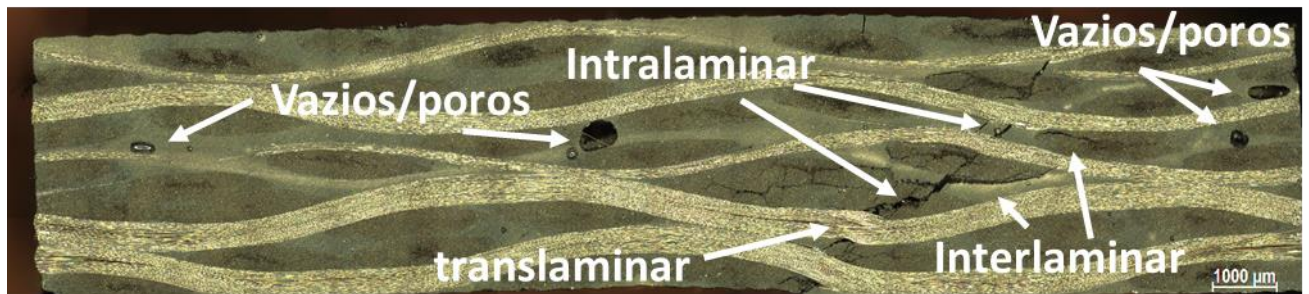
Processamento	Resistência ao cisalhamento interlaminar (MPa)
1	$41,9 \pm 1,8$
4	$42,6 \pm 2,5$
Ficha técnica	63,8*

*Dado para ILSS realizado em compósito 3K de carbono 205 gsm, 2 x 2 Twill com 42% de fração em massa de matriz.

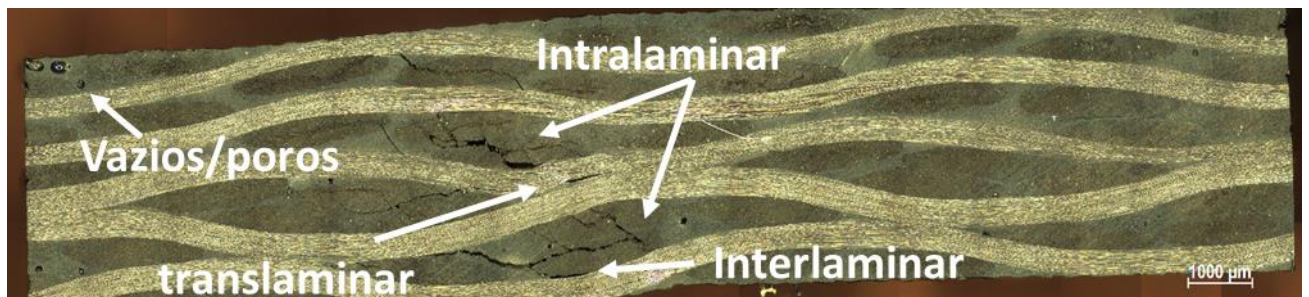
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 46 (a) e (b) apresentam as imagens da microscopia óptica das sessões transversais do compósito P1 após os ensaios de ILSS. Como pode ser observado, as fraturas que ocorrem se dão em todas as direções, e em alguns pontos até mesmo as fibras parecem sofrer certo cisalhamento, caracterizando os três tipos de falha, sendo elas, translaminares, intralaminares e interlaminares. Também podem ser observados vários pontos com poros/vazios por todo corpo de prova. As imagens também reforçam a teoria acerca das problemáticas envolvendo o armazenamento do *prepreg*, uma vez que pode ser observada a matriz com fraturas bem frágeis. Estes acontecimentos ocorreram tanto para P1 quanto para o P4.

Figura 46 - Microscopia óptica dos dois lados ((a) e (b)) da sessão transversal de um corpo de prova após o ensaio de ILSS.



(a)



(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Paiva e colaboradores (2009) estudaram o comportamento mecânico de dois compósitos diferentes, sendo eles F584 e 8552, ambos oriundos da *Hexcel*[®], processados em autoclave com pressão de 0,7 MPa, por 120 minutos na temperatura de 177 °C. Park e colaboradores (2012) avaliaram três compósitos diferentes e com variações no processamento, produzidos pela Toray, todos eles realizados em autoclave com pressão de 0,1 MPa, sendo eles M40 J, na temperatura de 177 °C por 180 minutos, M55 J em 121 °C por 100 minutos e M60 J, com tempo de 120 minutos na temperatura de 177 °C (PAIVA *et al.*, 2009; PARK *et al.*, 2012). Para efeitos de comparação com o compósito em estudo, a Tabela 16 apresenta os valores dos ensaios mecânicos de resistência à compressão, à tração e ao cisalhamento interlaminar.

Pode ser observado que o material estudado apresenta valores inferiores a maioria dos estudos citados, principalmente para o ensaio de resistência à compressão, onde existe uma diferença de no mínimo duas vezes e no máximo, próximo, a 4 vezes. Já para tração, existe uma aproximação entre os valores do compósito 8552 e M60 J, e para ILSS os valores obtidos na presente dissertação também se demonstraram abaixo, com diferenças entre 20-100%. Porém vale ressaltar que esses compósitos descritos na literatura são utilizados na indústria aeronáutica, que pela natureza dos projetos necessita de maiores resistências mecânicas. Os

parâmetros que diferem bastante são o tipo (autoclave x compressão a quente), a temperatura, a pressão e o tempo de processamento e tipo de fibra. Assim, os *prepregs* utilizados nos trabalhos citados, apresentam de 7 até 13 vezes mais tempo de cura, estando bem distantes do cenário adequado para aplicação na indústria automotiva, sendo ainda processo bem mais onerosos que o utilizado no processamento de *prepreg* de cura rápida.

Tabela 16 - Comparação de valores mecânicos entre compósitos de epóxi/fibra de carbono.

Compósito	Tempo total de processamento (min)	Pressão (MPa)	Temperatura máxima de cura (°C)	Resistência à tração (MPa)	Resistência à compressão (MPa)	ILSS (MPa)
E732-P1	13	0,3	140 °C	786 ± 77	276 ± 36	42 ± 2
E732-P4	15	0,2	140 °C	748 ± 22	278 ± 22	43 ± 2
F854	180	0,7	177 °C	1185 ± 51	729 ± 31	84 ± 5
8552	180	0,7	177 °C	841 ± 40	668 ± 20	81 ± 4
M40 J	180	0,1	177 °C	1984 ± 67	1018 ± 10	81 ± 3
M55 J	100	0,1	121 °C	1726 ± 94	695 ± 15	63 ± 1
M60 J	120	0,1	177 °C	759 ± 57	617 ± 15	51 ± 2

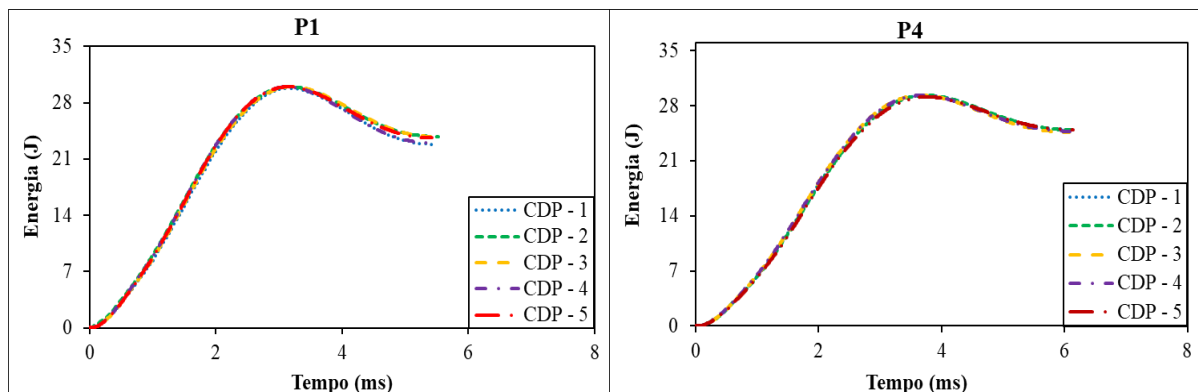
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.6 Ensaio de resistência ao impacto

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de resistência ao impacto, estão representados na Figura 47 bem como na Tabela 17. Como pode ser observado, o valor de energia máxima absorvida pelo compósito se encontra muito próximo ao valor nominal de energia (30J), de forma que o equipamento não conseguiu medir a energia dissipada durante o ensaio.

Levando em consideração os questionamentos levantados acerca dos problemas ocorridos com o envio do *prepreg*, pode ser possível que a interface matriz/reforço, por ter sofrido delaminação, ao receber o esforço de impacto, não consegue transferir essa energia para o reforço, ficando retida na matriz polimérica, P1 e P4 apresentaram as mesmas características e valores.

Figura 47 - Curvas de energia (J) por tempo (ms) dos ensaios de impacto para P1 (a) e P4 (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 17 - Resultados dos ensaios de resistência ao impacto.

Processamento	Energia máxima absorvida (J)
P1	$27,8 \pm 1,1$
P4	$27,6 \pm 0,7$

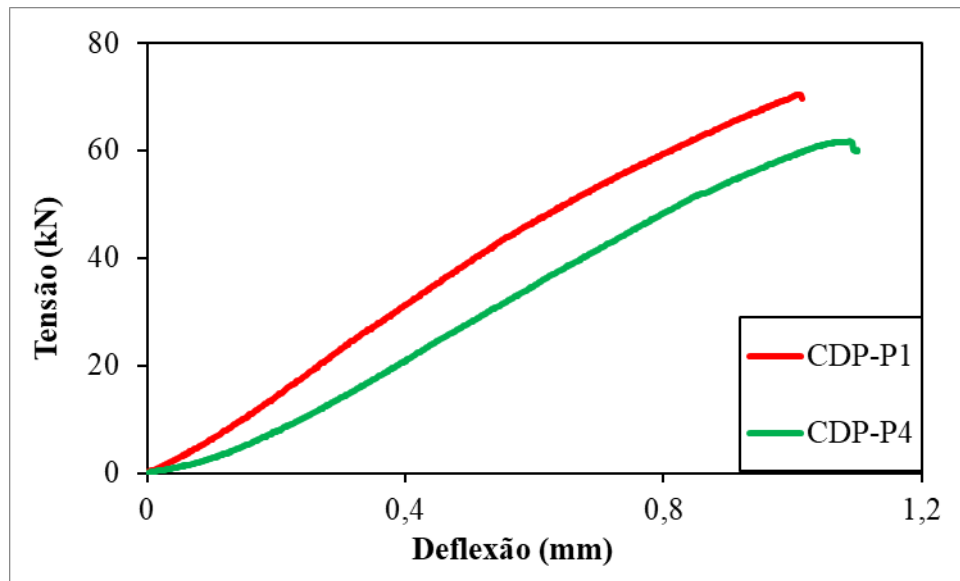
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.7 Ensaio de compressão após impacto

As curvas de tensão em função da deflexão dos ensaios de CAI, estão apresentados na Figura 48 e os valores obtidos estão representados na Tabela 18.

Os ensaios de resistência ao impacto ocasionaram uma diminuição de cerca de 43% na resistência à compressão para P1 (de 276 para 157 MPa) e de 50% para P4 (de 278 para 137 MPa), demonstrando a fragilidade já mencionada da matriz. A Figura 49 apresenta um dos corpos de prova solicitados pelo ensaio de CAI, e seguindo a norma ASTM D7137-17, as fraturas dos corpos de prova podem ser definidas pelas letras LDM, que significa, o tipo de falha ocorrendo de uma lateral a outra (L), na área onde aconteceu o impacto (D) e localizado no meio (M). Cabe ressaltar que todos os corpos de prova submetidos a este ensaio, apresentaram o mesmo tipo de falha, tanto para P1 quanto para P4.

Figura 48 - Curvas tensão (kN) em função da deflexão (mm) para os compósitos P1 e P4.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 18 - Resultados dos ensaios de CAI.

Processamento	Resistência à compressão após impacto (MPa)	Resistência à compressão (MPa)
P1	156,6 ± 6,2	275,8 ± 36,3
P4	136,6 ± 1,2	278,0 ± 22,3

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 49 - Imagem de um corpo de prova representativo após o ensaio de CAI.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5 CONCLUSÕES

Baseado nos estudos apresentados na presente dissertação de mestrado, as conclusões que se destacam são as seguintes:

- O estudo cinético dinâmico demonstrou que o material possui um sistema diferente do que costuma ser encontrado em literatura. Normalmente, o gráfico de Arrhenius para *prepregs* provenientes de resina epóxi apresenta um comportamento linear, já no presente trabalho foi observada a presença de um vale (que diminui conforme o aumento da taxa de aquecimento), demonstrando que o material possivelmente possui dois mecanismos distintos de cura. O valor da ordem da reação (n) encontrado foi de 2, indicando que a reação do material é bi molecular, necessitando da concentração de dois reagentes, provavelmente, da resina epóxi e uma amina como agente de cura;
- O estudo cinético isotérmico confirmou os dados da cinética dinâmica em relação a probabilidade de existirem dois sistemas agindo no processo de cura do pré-impregnado, porém, os valores da ordem de reação deram abaixo de 1, indicando um sistema mais complexo que depende apenas de um dos reagentes;
- O processamento do material se mostrou eficiente, uma vez que os resultados das imagens da técnica de inspeção acústica por ultrassom foram satisfatórios, principalmente para P4. P1 apresentou baixa homogeneidade e menor densidade de matriz em relação aos demais processamentos avaliados, possivelmente devido ao menor tempo no patamar de temperatura final (que gerou cura residual) e por ter sido utilizada uma pressão mais elevada, pois foi o processamento onde mais ocorreu escoamento de resina. P4 apresentou a melhor homogeneidade quando comparado aos demais processamentos utilizados. O compósito apresentou a T_g em aproximadamente 150 °C, para ambos os processamentos, segundo as análises de DMA’;
- Os resultados provenientes dos ensaios mecânicos apresentaram algumas características peculiares. Quando o ensaio mecânico é dominado pelas fibras como, é o caso do ensaio de resistência à tração, os resultados encontrados apresentam valores superiores aos encontrados pelo fabricante, porém quando o ensaio é dominado pela matriz, caso da resistência à compressão e ao ILSS, os

resultados estão abaixo do disponibilizado na ficha técnica do material (cerca de 30 a 60% mais baixos). Tal fato pode ser reflexo do transporte sem resfriamento conferido ao *prepreg* durante a importação, que provavelmente comprometeu sua qualidade e dificultou o ensaio de resistência ao impacto, uma vez que não foi possível calcular a energia dissipada, pois a matriz sofre todo o dano no local impactado, sem propagá-lo para o restante do corpo de prova.

- Por fim, pode-se afirmar que foi possível caracterizar e avaliar os parâmetros de processamento do *prepreg* E732, sendo o processamento mais adequado o P4, bem como conhecer as propriedades mecânicas dos compósitos produzidos, que infelizmente foram afetados pelo transporte sem resfriamento do *prepreg*. É possível ainda afirmar que realmente *prepregs* de cura rápida apresentam-se como bons candidatos para aplicação na indústria automotiva.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar o desenvolvimento de novos modelos de cinética de cura, tanto isotérmica quanto dinâmica, com o intuito de conseguir ajustes matemáticos mais adequados para aplicação em *prepregs* de cura rápida;
- Avaliar a partir de ensaios mecânicos o mesmo compósito, em um novo lote, principalmente para os ensaios onde a matriz é dominante;
- Avaliar quais os melhores materiais para serem utilizados no conjunto prensa-molde-desmoldante, uma vez que a troca de calor entre eles e o pré-impregnado é de extrema importância para o resultado;
- Realizar o processamento via moldagem por compressão a quente em outras temperaturas finais, além de 140 °C e fazer um comparativo entre os procedimentos.

5.2 PUBLICAÇÕES GERADAS ATÉ O PRESENTE MOMENTO

- Produção científica gerada no período

- Montagna, L. S.; Mello Junior C. L. H.; Costa, M. L.; Botelho, E. C.; Kondo, M. Y.; Callisaya, E. S.; Souza, B. R.; Lemes, A. P.; Alves, M. C. S.; Ribeiro, M. V.; Rezende, M. C. A REVIEW ON RESEARCH, APPLICATION, PROCESSING, AND RECYCLING OF PPS BASED MATERIALS. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. *Polímeros*, 32(1), e2022005, 2022. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.20210108>.

- Participação em evento científico e apresentação de trabalho.

V Workshop de Engenharia de Materiais pela faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (SP) – UNESP – edição online, realizado nos dias 23 e 24 de novembro de 2021. Título do trabalho apresentado “Estabelecimento de parâmetros de processo para a moldagem por compressão a quente de compósitos termorrígidos”.

Apresentação oral por vídeo.

24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais (CBECiMat) – Águas de Lindóia – SP, realizado entre os dias 6 e 10 de novembro de 2022. Apresentação de trabalho intitulado “Caracterização de pré-impregnados de cura rápida de epóxi/fibra de carbono aplicada à indústria automotiva”. Apresentação por poster.

VI Workshop da pós-graduação em Engenharia pela faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (SP) – UNESP – IMPACTO DA UNIVERSIDADE E DA PÓS-GRADUAÇÃO PARA A COMUNIDADE. Título do trabalho apresentado “Avaliação qualitativa de um pré-impregnado de epóxi/fibra de carbono”. Apresentação oral por vídeo e poster. Realizado nos dias 5 e 6 de dezembro de 2022.

VII Workshop da pós-graduação em Engenharia pela faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (SP) – UNESP – 40 anos de Pós-graduação na FEG: Perspectivas de futuro. Título do trabalho apresentado “Avaliação da resistência à compressão de um pré-impregnado de cura rápida aplicado a indústria automotiva”. Apresentação oral por vídeo e poster. Realizado nos dias 4 e 5 de outubro de 2023.

- Participação em minicurso:

Minicurso "Zero to Hero Relatórios reprodutíveis", ministrado por Prof. Júlio Trecenti no VI Workshop da Pós-Graduação em Engenharia, realizado no dia 05 de dezembro de 2022 pela Faculdade de Engenharia e Ciências Câmpus de Guaratinguetá - (SP) - UNESP.

Minicurso "Apresentações Científicas", ministrado por Prof. Dr. Eduardo Gonçalves Ciapina no VI Workshop da Pós-graduação em Engenharia, realizado nos dias 05 e 06 de dezembro de 2022 pela Faculdade de Engenharia e Ciências Câmpus de Guaratinguetá - (SP) - UNESP.

Minicurso "Gestão Integrada para Líder", ministrado por Prof. Dr. Ivair Alves dos Santos no VI Workshop da Pós-graduação em Engenharia, realizado nos dias 05 e 06 de dezembro de 2022 pela Faculdade de Engenharia e Ciências Câmpus de Guaratinguetá - (SP) – UNESP.

REFERÊNCIAS

ADAMS, D. F.; LEWIS, E. Q. Experimental assessment of four composite material shear test methods. **Journal of testing and evaluation**, Laramine, v. 25, p. 174-181, 1997.

ALY, N. M. *et al.* Impact properties of woven reinforced sandwich composite panels for automotive applications. **Journal of industrial textiles**, Giza, v. 42, n. 3, p. 204–218, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/1528083711433912>. Acesso em: 07 de ago. de 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6641**: Standard test method for compressive properties of polymer matrix composite materials using a combined loading compression (CLC) test fixture. West Conshohocken, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2344**: Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials, West Conshohocken, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3039/D3039M**: Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials, West Conshohocken, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3171**: Standard test methods for constituent content of composite prepreg. West Conshohocken, 2022.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7028**: Standard test method for glass transition temperature (DMA Tg) of polymer matrix composites by dynamic mechanical analysis (DMA), West Conshohocken, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1640**: Standard test method for assignment of the glass transition temperature by dynamic mechanical analysis. West Conshohocken, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E204**: Standard method for estimating kinetic parameters by differential scanning calorimeter using the borchardt and daniels method, West Conshohocken 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E2070**: Standard test method for kinetic parameters by differential scanning calorimetry using isothermal methods. West Conshohocken, 2013.

BAE, D. *et al.* Experimental and numerical studies on fiber deformation and formability in thermoforming process using a fast-cure carbon prepreg: effect of stacking sequence and mold geometry. **Materials**, Suíça, v. 11, n. 5, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma11050857>. Acesso em: 06 nov. 2021.

BATISTA, N. L. **Estudo do efeito da cristalinidade nas propriedades mecânicas de compósitos termoplásticos com aplicações aeronáuticas**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/server/api/core/bitstreams/2b15b7f7-dc11-4009-8853-a1cd0e835b8e/content>. Acesso em: 05 de jul. de 2021.

BATISTA, N. L. *et al.* Correlation between degree of crystallinity, morphology and mechanical properties of PPS/carbon fiber laminates. **Materials research**, São Carlos, v. 19, n. 1, p. 195–201, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0453>. Acesso em: 05 de jul. de 2021.

BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C. Caracterização mecânica de compósitos de poliamida/fibra de carbono via ensaios de cisalhamento interlaminar e de mecânica da fratura. **Polímeros**, São Carlos, v. 12, n. 3, p. 153–163, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282002000300007>. Acesso em: 22 de ago. de 2022.

BRAUM, M. V.; JACOBI, M. A. M. Kinetic behavior of the reaction between silica and epoxidized liquid rubber. **Polimeros**, São Carlos v. 26, n. 4, p. 291–296, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2180>. Acesso em: 05 de mar. de 2022.

BYRNE, C. A. *et al.* Model compound studies on the amine cure of epoxy resins. **Polymer composites**, Watertown, v. 1, n. 2, p. 71–76, 1980.

CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. **Ciência e engenharia de materiais**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2016.

CAMPBELL, F. C. **Structural composite materials**. 1st ed. Ohio: ASM International. 2010.

CAMPOS, A. L. C. **Avaliação da influência do processo de fabricação na variação de forma de um elemento estrutural aeronáutico**. 2022. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologias Espaciais na área de química dos materiais). Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos, 2022. Disponível em: <http://www.bdita.bibl.ita.br/tesesdigitais/78988.pdf>. Acesso em: 20 de jan. de 2023.

CANEVAROLO, S. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Carlos: Artliber, 2006.

CAPRICHIO, J. C. *et al.* Multifunctionality in epoxy resins. **Polymer reviews**, Londres, v. 60, n. 1, p. 1–41, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15583724.2019.1650063>. Acesso em: 05 de mar. de 2022.

CARLSSON, L.A. *et al.* (2014). **Experimental characterization of advanced composite materials**. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2014.

CHABERT, E. *et al.* Multiple welding of long fiber epoxy vitrimer composites. **Soft matter**, v. 12, n. 21, p. 4838–4845, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6SM00257A>. Acesso em: 07 de ago. de 2021.

CHEN, C. *et al.* Cure-dependent microstructures and their effect on elastic properties of interlayer toughened thermoset composites. **Composites science and technology**, Amsterdã, v. 197, n. May, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108241>. Acesso em: 01 de jun. de 2021.

CHINKANJANAROT, S. *et al.* Multiscale thermal modeling of cured cycloaliphatic epoxy/carbon fiber composites. **Journal of applied polymer science**, Bognor Regis, v. 135, n. 25, p. 1–10, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.46371>. Acesso em: 07 de ago. de 2021.

CONEJO, L. *et al.* Production and characterization of carbon/carbon composites from thermoplastic matrices. **Journal of polymer research**, Taipei, v. 28, n. 4, p. 1–11, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02448-7>. Acesso em: 01 de jun. de 2021.

CONEJO, L. **Processamento e caracterização de compósitos multifuncionais de resina furfurilica/cnt/fibra de carbono**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2019. <https://repositorio.unesp.br/server/api/core/bitstreams/1842544f-7dcd-4d18-a89e-3d72203e7253/content> Acesso em: 01 de jun. de 2021.

COSTA, G. *et al.* Avaliação do ciclo térmico de conformação por compressão de peças em poli(sulfeto de fenileno) reforçado com fibras contínuas de carbono. **Polímeros**, São Carlos, v. 18, n. 1, p. 81–86, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282008000100016>. Acesso em: 15 de jan. de 2022.

COSTA, M. L. *et al.* Characterization of cure of carbon/epoxy prepreg used in aerospace

field. **Materials research**, São Carlos, v. 8, n. 3, p. 317–322, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392005000300016>. Acesso em: 06 de nov. de 2021.

COSTA, M. L. *et al.* Estabelecimento de ciclo de cura de pré-impregnados aeronáuticos. **Polímeros**, São Carlos, v. 15, n. 3, p. 224–231, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000300014>. Acesso em: 01 de jun. de 2021.

COSTA, M. L. *et al.* Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi. **Polímeros**, São Carlos, v. 9, n. 2, p. 37–44, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-14281999000200011>. Acesso em: 01 de jun. de 2021.

DE SOUZA, C. S. R. *et al.* Estudo do comportamento térmico de laminados carbono/epóxi submetidos a múltiplos ciclos térmicos. **Polímeros**, São Carlos, v. 26, p. 8–15, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1769>. Acesso em: 07 de ago. de 2021.

DI MAURO, C. *et al.* Enhancing the recyclability of a vegetable oil-based epoxy thermoset through initiator influence. **ACS sustainable chemistry and engineering**, Washington, v. 8, n. 20, p. 7690–7700, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01419>. Acesso em: 06 de nov. de 2021.

ELLIS, B. **Chemistry and technology of epoxy resins**. 1st ed. Sheffield: Springer Dordrecht, 1993.

ERSOY, N. *et al.* Modelling of the spring-in phenomenon in curved parts made of a thermosetting composite. **Composites part A: applied science and manufacturing**, Oxford, v. 41, n. 3, p. 410–418, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.11.008>. Acesso em: 03 de out. de 2022.

ESTRIDGE, C. E. The effects of competitive primary and secondary amine reactivity on the structural evolution and properties of an epoxy thermoset resin during cure: A molecular dynamics study. **Polymer**, Amsterdã, v. 141, p. 12–20, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.02.062>. Acesso em: 15 de jan. de 2022.

FARIA, M. C. M. *et al.* Estudo da influência do condicionamento higrotérmico nas propriedades viscoelásticas de compósitos termoplásticos: study of the influence on hightothermal conditioning on viscoelastic properties of thermoplastic composites. **Polímeros**, São Carlos, v. 27, p. 77–83, 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2281>. Acesso em: 05 de mar. de 2022.

FERRARI, V. C. G. M. *et al.* Estudo da cinética de cura de um pré-impregnado de resina

epoxídica/fibra de carbono pelo método isoconversional: study of cure kinetics of a pre-impregnated epoxy resin/carbon fiber using the isoconversional. **Polímeros**, São Carlos, v. 24, n. 1, p. 123–128, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.060>. Acesso em: 15 de jan. de 2022.

FREDI, G. *et al.* Multifunctional epoxy/carbon fiber laminates for thermal energy storage and release. **Composites science and technology**, Amsterdã, v. 158, p. 101–111, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.02.005>. Acesso em: 06 de nov. de 2021.

GRANADO, L. *et al.* In situ vibrational probes of epoxy gelation. **ACS macro letters**, Washington, v. 8, n. 8, p. 984–988, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00508>. Acesso em: 05 de jul. de 2021.

GROH, F. *et al.* Investigation of fast curing epoxy resins regarding process induced distortions of fibre reinforced composites. **Composite structures**, Holanda, v. 207, n. July 2018, p. 923–934, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.09.003>. Acesso em: 05 de mar. de 2022.

GUTIÉRREZ, J. C. H. *et al.* Usinabilidade de materiais compósitos poliméricos para aplicações automotivas. **Polímeros**, São Carlos, v. 24, n. 6, p. 711–719, 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1582>. Acesso em: 01 de jun. de 2021.

HADAD, D. K. Physical and chemical characterization of epoxy resins. In: MAY, C. (coord.). **Epoxy resins**. 2nd ed. New York: Routledge, 1988. p. 1089–1172.

HENNING, F. *et al.* Fast processing and continuous simulation of automotive structural composite components. **Composites science and technology**, Amsterdã, v. 171, p. 261–279, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.12.007>. Acesso em: 07 de ago. de 2021.

HEXCEL. **HexPly - prepreg technology**. Hexcel Corporation, 2013. Disponível em: https://kevra.fi/wp-content/uploads/Prepreg_Technology_.pdf. Acesso em: 05 de jul. de 2021.

HOVORUN, T. P. *et al.* Modern materials for automotive industry. **Journal of engineering sciences**, Sumy, v. 4, n. 2, p. 8–18, 2017. Disponível em: [https://doi.org/10.21272/jes.2017.4\(2\).f8](https://doi.org/10.21272/jes.2017.4(2).f8). Acesso em: 01 de jun. de 2021.

HU, J. *et al.* Isothermal curing kinetics of a flame retardant epoxy resin containing DOPO investigated by DSC and rheology. **Thermochimica acta**, Holanda, v. 632, p. 56–63, 2016.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2016.02.010>. Acesso em: 20 de jun. de 2022.

ISHIKAWA, T. *et al.* Overview of automotive structural composites technology developments in Japan. **Composites science and technology**, Amsterdã, v. 155, p. 221–246, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.09.015>. Acesso em: 01 de jun. de 2021.

JAVDANITEHRAN, M. *et al.* An iterative approach for isothermal curing kinetics modelling of an epoxy resin system. **Thermochimica acta**, Holanda, v. 623, p. 72–79, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2015.11.014>. Acesso em: 20 de jun. de 2022.

JOUYANDEH, M. *et al.* ‘Cure index’ for thermoset composites. **Progress in organic coatings**, Holanda, v. 127, n. Nov. 2018, p. 429–434, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.11.025>. Acesso em: 20 de jun. de 2022.

KAZAN, H. *et al.* Degree of cure, mechanical properties, and morphology of carbon fiber/epoxy- PP hybrids manufactured by a novel single shot method. **Materials today communications**, Holanda, v. 19, n. April, p. 441–449, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.05.001>. Acesso em: 05 de jul. de 2021.

KHAN, M. A. *et al.* On the validity of bias-extension test method for the characterisation of in-plane shear properties of rapid-cure prepregs. **Composite structures**, Holanda, v. 246, n. Dec. 2019, p. 112–399, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112399>. Acesso em: 01 de jun. de 2021.

KHAN, M. A. *et al.* Processing of thermoset prepregs for high-volume applications and their numerical analysis using superimposed finite elements. **Composite structures**, Holanda, v. 131, p. 917–926, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.06.056>. Acesso em: 01 de jun. de 2021.

KHRAPONICHEV, K. *et al.* Effect of rapid manufacturing on the performance of carbon fibre epoxy polymers. **Journal of materials science**, Holanda, v. 56, n. 10, p. 6188–6203, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05675-3>. Acesso em: 05 de jul. de 2021.

KOBELEV, V. **Design and analysis of composite structures for automotive applications: Chassis and drivetrain**. 1st ed. Chischester: John Wiley & Sons Ltd, 2019.

LANGOT, J. *et al.* Modeling the thermal decomposition and residual mass of a carbon fiber epoxy matrix composite with a phenomenological approach: effect of the reaction scheme.

Fire and materials, Chichester, v. 46, n. 1, p. 262–276, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/fam.2974>. Acesso em: 15 de jan. de 2022.

LEAL, T. P. F. G. **Efeito do envelhecimento na vida útil do prepreg 2511**. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2020. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/items/7e25f64d-3c76-48de-a43f-ac1da603ba5e>. Acesso em: 01 de jun. de 2021.

LI, C.; STRACHAN, A. Free volume evolution in the process of epoxy curing and its effect on mechanical properties. **Polymer**, Amsterdã, v. 97, p. 456–464, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.05.059>. Acesso em: 20 de jan. de 2023.

LIU, T. *et al.* Eugenol-derived biobased epoxy: shape memory, repairing, and recyclability. **Macromolecules**, Washington, v. 50, n. 21, p. 8588–8597, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01889>. Acesso em: 05 de mar. de 2022.

LONA BATISTA, N. *et al.* Influence of crystallinity on interlaminar fracture toughness and impact properties of polyphenylene sulfide/carbon fiber laminates. **Engineering failure analysis**, Holanda, v. 119, n. Oct. 2020, p. 104976, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104976>. Acesso em: 07 de ago. de 2021.

LUZURIAGA, A. *et al.* Epoxy resin with exchangeable disulfide crosslinks to obtain reprocessable, repairable and recyclable fiber-reinforced thermoset composites. **Materials horizons**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 241–247, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6MH00029K>. Acesso em: 01 de jun. de 2021.

MALLICK, P. K. **Fiber-reinforced composites: Materials, manufacturing, and design**, 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

MALLICK, P. K. **Materials, design and manufacturing for lightweight vehicles**. 1st ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.

MARINELLI, A. L. *et al.* Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade Amazônica. **Polímeros**, São Carlos, v. 18, n. 2, p. 92–99, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282008000200005>. Acesso em: 22 de ago. de 2022.

MARSH, G. “De-autoclaving” prepreg processing. **Reinforced plastics**, Inglaterra, v. 56, n. 5, p. 20–25, 2012. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0034-3617\(12\)70108-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0034-3617(12)70108-X).

MÅRTENSSON, P. *et al.* Cost and weight efficient partitioning of composite automotive structures. **Polymer composites**, Watertown, v. 38, n. 10, p. 2174–2181, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/pc.23795>. Acesso em: 01 de jun. de 2021.

MARTIN, B. *et al.* Degree of cure of epoxy/acrylic photopolymers: characterization with raman spectroscopy and a modified phenomenological model blair. **Polymer engineering and Science**, Amherst, p. 1–10, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pen.24550>. Acesso em: 05 de mar. de 2022.

MAZARIM, G. C.; SALERNO, G. Resistência ao impacto de compósitos de fibra de carbono e resina epóxi em comparação ao aço SAE 1010. **The journal of engineering and exact sciences**, Viçosa, v. 4, n. 1, p. 0127–0142, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.18540/jcecvl4iss1pp0127-0142>. Acesso em: 03 de out. de 2022.

MAZUR, R. L. **Obtenção e caracterização de compósitos de fibras de carbono/pekk com aplicações aeronáuticas**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/items/8be9c7fc-cb2e-4e53-88ad-7a262b92bf37>. Acesso em: 01 de jun. de 2021.

MENARD, K. P. **Dynamic mechanical**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008.

MESOGITIS, T. S. *et al.* Uncertainty in the manufacturing of fibrous thermosetting composites: a review. **Composites part A: applied science and manufacturing**, New Orleans, v. 57, p. 67–75, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.11.004>. Acesso em: 05 de jul. de 2021.

MEYER, T.; KEURENTJES, J. T. F. **Handbook of polymer reaction engineering**. 1st ed. Darmstadt: Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

MICHELS, J. *et al.* Glass transition evaluation of commercially available epoxy resins used for civil engineering applications. **Composites part B: engineering**, New Orleans, v. 77, p. 484–493, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.053>. Acesso em: 06 de nov. de 2021.

MONTORO, S. R.; CIOFFI, M. O. H. Determinação da densidade e quantidade de vazios em compósitos ncf/rtm6 processados via RTM. **Retec**, Ourinhos, v. 8, n. 2, p. 17-23, dez., 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/292592637_DETERMINACAO_DA_DENSIDAD

E_E_QUANTIDADE_DE_VAZIOS_EM_COMPOSITOS_NCFRTM6_PROCESSADOS_VIA_RT. Acesso em: 22 de ago. de 2022.

MURRAY, J. J. *et al.* Impact performance of thermoplastic resin transfer moulded carbon fibre composites. *In: SAMPE EUROPE CONFERENCE*, 2020, Amsterdam. **Anais**. Heerenveen: SAMPE Europe, 2020, p. 3–12, 2020. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/344444921_Impact_Performance_of_Thermoplastic_Resin_Transfer_Moulded_Carbon_Fibre_Composites. Acesso em: 15 de jan. de 2022.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **High-performance structural fibers for advanced polymer matrix composites**. 1st ed. Washington: National Academies Press, 2005.

NEGOITA, C. *et al.* The epoxy resin: history and perspectives. **Materiale plastice**, Bucureste, v. 53, n. 3, p. 564–571, 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/308033038_The_Epoxy_Resin_-_History_and_Perspectives. Acesso em: 05 de mar. de 2022.

NEWCOMB, B. A. Time-temperature-transformation (TTT) diagram of a carbon fiber epoxy prepreg. **Polymer testing**, Holanda, v. 77, March, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.04.006>. Acesso em: 05 de mar. de 2022.

NILAKANTAN, G.; NUTT, S. Reuse and upcycling of thermoset prepreg scrap: case study with out-of-autoclave carbon fiber/epoxy prepreg. **Journal of composite materials**, Thousand Oaks, v. 52, n. 3, p. 341–360, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0021998317707253>. Acesso em: 20 de jun. de 2022.

NISHIDA, H. *et al.* Thermoplastic vs. thermoset epoxy carbon textile composites. *In: IOP CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING*, 2018, Milão. **Anais**. v. 406, n. 1. [s.l.]: Elsevier, 2018. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/406/1/012043/pdf>. Acesso em: 20 de jun. de 2022.

NOHARA, E.L. **Estabelecimento de parâmetros de processamento de compósitos crfc aplicados na área de elementos de fricção**, 1998. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologias Espaciais na área de química dos materiais). Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos, 1998. Disponível em: http://www.bd.bibl.ita.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=2590. Acesso em: 24 de abr. de 2023.

OLIVEIRA, M. G. *et al.* Avaliação da resistência de materiais compósitos flexíveis, 2014. *In: 21º CBECIMAT - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS*

MATERIAIS, 2014, Cuiab. **Anais**. n. 1, p. 8, 2014. Disponível em: <https://docplayer.com.br/29372970-Avaliacao-da-resistencia-de-materiais-compositos-flexiveis-resumo.html>. Acesso em: 20 de jan. de 2023.

OLIVEIRA, L. F. **Desenvolvimento de compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina para aplicações aeroespaciais**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2018. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/items/e8fb52cc-2e6d-4123-8b41-937c0eb49965> Acesso em: 01 de jun. de 2021.

PAIVA, J. M. F. *et al.* Mechanical and morphological characterizations of carbon fiber fabric reinforced epoxy composites used in aeronautical field. **Materials research**, São Carlos, v. 12, n. 3, p. 367–374, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000300019>. Acesso em: 15 de jan. de 2022.

PARK, S. Y. *et al.* Effect of vacuum thermal cyclic exposures on unidirectional carbon fiber/epoxy composites for low earth orbit space applications. **Composites part B: engineering**, New Orleans, v. 43, n. 2, p. 726–738, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.03.007>. Acesso em: 10 ago. 2021.

PATEL, M. *et al.* Lightweight composite materials for automotive: a review. **Concepts journal of applied research**, v. 3, n. 7, p. 1–9, 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/340646173_Lightweight_Composite_Materials_for_Automotive_-_A_Review. Acesso em: 01 de jun. de 2021.

RAFIQUE, I. *et al.* Exploration of epoxy resins, hardening systems, and epoxy/carbon nanotube composite designed for high performance materials: a review. **Polymer - plastics technology and engineering**, Londres, v. 55, n. 3, p. 312–333, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1070874>. Acesso em: 05 de jul. de 2021.

RAJAK, D. K. *et al.* Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials. **Journal of materials research and technology**, v. 8, n. 6, p. 6354–6374, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.068>. Acesso em: 05 de jul. de 2021.

RAPONI, O. A. *et al.* Thermal, rheological, and dielectric analyses of the polymerization reaction of a liquid thermoplastic resin for infusion manufacturing of composite materials. **Polymer testing**, Holanda, v. 71, n., p. 32–37, Aug. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.08.024>. Acesso em: 20 de jan. de 2023.

REGIO, G. R. **Reciclagem primária de resíduos de resina epoxi em encapsulamento de capacitores de filme**, 2010. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/27536>. Acesso em: 08 de ago. de 2023.

REZENDE, M. C. *et al.* **Compósitos estruturais: tecnologia e prática**. São Paulo: Artliber, 2011.

ROJAS, J. A. *et al.* Moisture and temperature influence on mechanical behavior of PPS/buckypapers carbon fiber laminates. **Materials research express**, v. 4, n. 7, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa797c>. Acesso em: 22 de ago. de 2022.

SHAH, D. B. *et al.* Thermo-mechanical characterization of carbon fiber composites with different epoxy resin systems. **Thermochimica acta**, Holanda, v. 676, n., p. 39–46, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.03.041>. Acesso em: 15 de jan. de 2022.

SHECHTER, L. *et al.* Glycidyl ether reactions with amines. **Industrial and engineering chemistry**, New York, v. 48, n. 1, p. 94–97, 1956. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie50553a029>. Acesso em: 24 de abr. de 2023.

SOUZA, C. S. R. *et al.* Reuse of uncured carbon fiber/epoxy resin prepreg scraps: mechanical behavior and environmental response. **ACS sustainable chemistry and engineering**, Washington, v. 7, n. 2, p. 2200–2206, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04852>. Acesso em: 07 de ago. de 2021.

STANIK, R. *et al.* Experimental investigation of the curing behaviour of fibre composite structures with snap-cure polymer systems. **International journal of structural integrity**, v. 9, n. 6, p. 768–778, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1108/IJSI-12-2017-0070>. Acesso em: 06 de nov. de 2021.

STRUZZIERO, G. *et al.* Numerical optimisation of thermoset composites manufacturing processes: A review. **Composites part A: applied science and manufacturing**, New Orleans, v. 124, June, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105499>. Acesso em: 05 de mar. de 2022.

THANKI, J. D.; PARSANIA, P. H. Dynamic DSC curing kinetics and thermogravimetric study of epoxy resin of 9,9'-bis(4-hydroxyphenyl)anthrone-10. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, Suíça, v. 130, n. 3, p. 2145–2156, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6761-y>. Acesso em: 07 de ago. de 2021.

TORAY ADVANCED COMPOSITES. **Product description**. Disponível em: <https://www.toraytac.com/product-explorer/products/5tEd/E732>. Acesso em: 15 de jan. de 2022.

UPADHYA, A. *et al.* Autoclaves for aerospace applications: issues and challenges. **International journal of aerospace engineering**, p. 11, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2011/985871>. Acesso em: 06 de nov. de 2021.

VYAZOVKIN, S. *et al.* **Handbook of thermal analysis and calorimetry**: recent advances. 2nd ed. v.6. Amsterdã: Elsevier science techniques and applications, 2018.

WANG, Y. *et al.* Single-component and fast-curing epoxy resin for liquid composite molding processes. In: MATEC WEB OF CONFERENCES, 2017, Toyama. **Anais**. v. 130, p. 1–4, 2017. Disponível em: https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2017/44/mateconf_cmpse2017_07005.pdf. Acesso em: 05 de mar. de 2022.

XIE, L. *et al.* Fusion bonding of thermosets composite structures with thermoplastic binder co-cure and prepreg interlayer in electrical resistance welding. **Materials and design**, San Diego, v. 98, p. 143–149, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.020>. Acesso em: 10 ago. 2021.

YANG, Z. *et al.* Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. **Journal of applied polymer science**, Bognor Regis, v. 116, n. 5, p. 2658–2667, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.31787>. Acesso em: 07 de ago. de 2021.

YOO, S. H. *et al.* Simulation of curing process of carbon/epoxy composite during autoclave degassing molding by considering phase changes of epoxy resin. **Composites part B: engineering**, New Orleans, v. 77, p. 257–267, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.042>. Acesso em: 10 ago. 2021.

YUDHANTO, A. *et al.* Surface preparation strategies in secondary bonded thermoset-based composite materials: A review. **Composites part A: applied science and manufacturing**, New Orleans, v. 147, n. February, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106443>. Acesso em: 05 de mar. de 2022.

ZENG, Y. **Mechanical characterization and computational modeling of snap-cure epoxy**. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia mecânica Mecânica na área de Mecatrônica) University Of Waterloo, Waterloo, 2020. Disponível em: https://uwspace.uwaterloo.ca/bitstream/handle/10012/16308/Zeng_Yu.pdf?sequence=1&isAll

owed=y. Acesso em: 07 de ago. de 2021.