

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"**  
**CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

**ALINE VANESSA MATIOLI**

**Avaliação do Intemperismo no Desempenho Viscoelástico de Compósitos de Fibras de  
Carbono/Resina Furfurílica**

Guaratinguetá

2017

**Aline Vanessa Matioli**

**Avaliação do Intemperismo no Desempenho Viscoelástico de Compósitos de Fibras de Carbono/Resina Furfurílica**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais .

Orientador: Msc. Luíza dos Santos Conejo

Coorientador: Profº Dr. Edson Cocchieri Botelho

Guaratinguetá

2017

- M433a      Matioli, Aline Vanessa  
Avaliação do intemperismo no desempenho viscoelástico de  
compósitos de fibras de carbono/resina furfurílica / Aline Vanessa Matioli  
– Guaratinguetá, 2017.  
65 f. : il.  
Bibliografia: f. 62-65
- Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade  
Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2013.  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Luíza dos Santos Conejo  
Co-orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
1. Compósitos poliméricos. 2. Fibras de carbono. 3. Polímeros.  
I. Título.
- CDU 677.2



Luciana Máximo

Bibliotecária/CRB-8 3595

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"**  
**CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

**ALINE VANESSA MATIOLI**

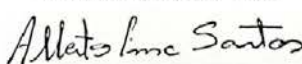
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE DO  
REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE "GRADUANDO EM  
ENGENHARIA DE MATERIAIS "

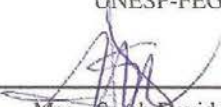
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Profº Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**

  
Msc. Luiza dos Santos Conejo  
Orientador/UNESP-FEG

  
Dr. Alberto Lima Santos  
UNESP-FEG

  
Msc. Sarah David Müzel  
UNESP-FEG

Novembro , 2017

## **DADOS CURRICULARES**

**ALINE VANESSA MATIOLI**

**NASCIMENTO** 28.06.1994 - São Caetano do Sul / SP

**FILIAÇÃO** Antonio Miguel Matioli  
Idaci dos Santos Matioli

**2012 / 2017** Bacharelado em Engenharia de Materiais  
Faculdade de Engenharia do Campus de  
Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista

Dedico este trabalho de modo especial à minha família

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço de forma especial à minha família, aos meus amigos e namorado, à minha orientadora Msc. Luíza dos Santos Conejo, ao Professor Dr. Edson Cocchieri Botelho, pela oportunidade de trabalhar com esta linha de pesquisa e ao CNPq pelo apoio Financeiro.

Este trabalho contou com o apoio da seguinte entidade:

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

*“Ama-se mais o que se conquista com esforço.”  
(Benjamin Disraeli)*

## RESUMO

Os compósitos poliméricos estruturais são muito aplicados na engenharia, devido à combinação da baixa massa específica e alto valor de resistência mecânica e rigidez, o que aumenta seu potencial de aplicação na indústria aeronáutica. É fundamental a avaliação dos efeitos ambientais tais como radiação ultravioleta incidente do sol e umidade nos compósitos aeronáuticos, pois estes fatores climáticos afetam diretamente o comportamento mecânico e durabilidade dos compósitos. Sendo assim, de forma a atender as necessidades especiais requeridas na área de engenharia aeroespacial, tais como baixa porosidade, baixa emissão de gases e leveza, associado à necessidade de se encontrar outras fontes naturais para a obtenção de resinas poliméricas, este trabalho teve como objetivo utilizar a resina furfurílica, uma bioresina, na obtenção de um novo compósito, em substituição às tradicionais resinas fenólicas, reforçado com fibras de carbono e processado em uma prensa hidráulica com resfriamento controlado, e avaliar a influência do intemperismo no desempenho viscoelástico do laminado. Para isso, utilizou-se das técnicas de análises de calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria para o levantamento do ciclo de cura mais adequado a ser utilizado durante o processamento deste compósito. A caracterização do compósito foi realizada a partir das análises por microscopias óptica e eletrônica de varredura, resistência ao cisalhamento interlaminar, análise dinâmico-mecânica (estas antes e após os condicionamentos ambientais), análise por ultrassom, digestão ácida, e vibração. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que todas as etapas para a confecção do compósito ocorreram com qualidade, pois a síntese da resina ocorreu com sucesso, e suas características físico-químicas ficaram de acordo com a literatura. Notou-se que o processamento ocorreu satisfatoriamente, a partir da técnica de moldagem por compressão a quente, como comprovado pelas análises utilizadas. Entretanto, as amostras com condicionamento ambiental (higrotérmico e radiação UV) sofreram aumento na temperatura de transição vítrea, permitindo concluir que não houve o evento de plasticização. Os resultados de ILSS e vibração revelaram um aumento na resistência ao cisalhamento interlaminar e no módulo de elasticidade após os condicionamentos ambientais. Os resultados morfológicos revelaram que houve aumento nas ligações cruzadas da matriz devido à longa exposição aos fatores ambientais, o que permite concluir que o compósito de fibra de carbono /resina furfurílica é sensível às condições ambientais, ainda que sua interface seja preservada, podendo assim ser empregado exclusivamente em componentes internos de aeronaves onde não há grande exposição a agentes ambientais.

**PALAVRAS-CHAVE:** Resina Furfurílica. Fibra de Carbono. Condicionamento Ambiental.

## **ABSTRACT**

Polymeric structural composites are widely applied in engineering due to the combination of low specific mass and high value of mechanical strength and stiffness, these findings their application in the aeronautical industry. It is important to evaluate the environmental effects such as incident ultraviolet radiation and moisture of aeronautical composites, the climatic factors directly affect the behavior and durability of the composites. Thus, in order to meet the special needs required in the aerospace engineering, such as low porosity, low gas emission and lightness, associated with the necessity to find other natural sources to obtain polymer resins, this work the aimed was to use the furfuryl resin, a bioresin, to obtain a new composite, replacing the traditional phenolic resins, reinforced with carbon fibers and processed in a hydraulic press with controlled cooling, and to evaluate the weathering in the viscoelastic performance of the laminate. For this, the techniques of differential scanning calorimetry and thermogravimetry were used to survey the most suitable curing cycle to be used during the processing of this composite. The characterization of the composite was carried out by optical and scanning electron microscopies analysis, interlaminar shear strength test, dynamic-mechanical analysis (before and after environmental conditioning), ultrasonic analysis, acid digestion test, and vibration. From the obtained results, it can be concluded that all the preparation of the composite occurred with quality, because the synthesis resin was a success, and its physicochemical properties were in agreement with the literature. It was noticed that the occurred satisfactorily from the hot compression molding, as evidenced by the characterizations. However, the samples exposed to environmental conditioning (hygrothermal and UV radiation) increased the glass transition temperature, allowing to conclude that there was no plasticization events. The results from ILSS and vibration revealed an increase in interlaminar shear strength and elastic modulus after environmental conditions. Morphological results showed that there was an increase in matrix crosslinks due to the long exposure to environmental factors, which leads to conclude that the carbon fiber/furfuryl alcohol resin composite is sensitive to environmental conditions, even though its interface is preserved, thus it can be used exclusively in internal aircraft components where there is no great exposure to environmental agents.

**KEYWORDS:** Furfuryl alcohol resin. Carbon fiber. Environmental Conditioning.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1  | Demonstração da conversão do açúcar C5 e C6 nos dois precursores monoméricos furânicos básicos . . . . .                                                                                                                                                                                                                | 23 |
| Figura 2  | Tipos de eventos térmicos registrados pelo DSC . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                | 25 |
| Figura 3  | Modo de obtenção da Tg por meio do E', E'' e tan $\delta$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                     | 28 |
| Figura 4  | Esquema de um ensaio de cisalhamento Interlaminar . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                             | 29 |
| Figura 5  | Resultado do ensaio de cisalhamento interlaminar . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                              | 29 |
| Figura 6  | Princípio de funcionamento do Sonelastic . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                      | 30 |
| Figura 7  | Fluxograma de trabalho . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 33 |
| Figura 8  | Curva FT-IR para a resina furfurílica . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                         | 35 |
| Figura 9  | Equipamento DSC Q20 da marca TA Instruments . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                   | 36 |
| Figura 10 | Equipamento TG/DTA SII Exstar 6200 . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                            | 37 |
| Figura 11 | Ciclo de prensagem do compósito fibra de carbono/resina furfurílica processado no presente trabalho . . . . .                                                                                                                                                                                                           | 38 |
| Figura 12 | Equipamento universal da marca Shimadzu . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                       | 39 |
| Figura 13 | Escala de cores utilizada nos mapas C-Scan . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                    | 40 |
| Figura 14 | FT-IR das resinas furfurílicas de referência, ácida e neutra . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                  | 44 |
| Figura 15 | Curva obtida pelo ensaio de espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier da resina furfurílica sintetizada . . . . .                                                                                                                                                                                     | 44 |
| Figura 16 | Curva obtida pela análise termogravimétrica . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                   | 47 |
| Figura 17 | Curva obtida pelo ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) . . . . .                                                                                                                                                                                                                                       | 48 |
| Figura 18 | Ultrassom C-Scan do compósito de fibra de carbono/resina furfurílica. À esquerda (a) vista de costa; e à direita (b) vista de frente . . . . .                                                                                                                                                                          | 50 |
| Figura 19 | Escala de cores utilizada nos mapas C-Scan . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                    | 50 |
| Figura 20 | Resultados de DMA sem condicionamento ambiental . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                               | 51 |
| Figura 21 | Resultados de DMA com condicionamento higrotérmico . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                            | 52 |
| Figura 22 | Resultados de DMA com condicionamento por radiação UV . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                         | 54 |
| Figura 23 | Comparação das transições vítreas encontradas pela análise de DMA . . . . .                                                                                                                                                                                                                                             | 55 |
| Figura 24 | Seção transversal do compósito antes do ensaio de cisalhamento interlaminar (sem condicionamento) . . . . .                                                                                                                                                                                                             | 56 |
| Figura 25 | Seção transversal do compósito depois do ensaio de cisalhamento interlaminar (sem condicionamento) . . . . .                                                                                                                                                                                                            | 56 |
| Figura 26 | Imagem obtida pelo MEV do compósito de fibra de carbono/ resina furfurílica vista frontal - 100 x (a) Sem condicionamento; (b) Com condicionamento higrotérmico; (c) Com condicionamento UV e vista frontal 3000 X (d) Sem condicionamento, (e) Com condicionamento higrotérmico e (f) Com condicionamento UV . . . . . | 57 |
| Figura 27 | Microscopia óptica - Compósito sem condicionamento . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                            | 58 |

|           |                                                                          |    |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 28 | Microscopia Optica - Compósito condicionamento higrotérmico . . . . .    | 58 |
| Figura 29 | Microscopia Optica - Compósito com condicionamento por radiação UV . . . | 58 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – Resultados obtidos da caracterização da Resina Furfúrica Sintetizada . . . . .                                                                    | 43 |
| Tabela 2 – Atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro FT-IR da resina furfurílica da literatura . . . . .                         | 45 |
| Tabela 3 – Atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro FT-IR da resina furfurílica sintetizada . . . . .                           | 46 |
| Tabela 4 – Temperatura de pico, <i>onset</i> , <i>endset</i> e variação de entalpia das resinas furfurílicas.                                                | 48 |
| Tabela 5 – Valores dos teores de fibras de carbono nos laminados processados. . . . .                                                                        | 49 |
| Tabela 6 – Valores encontrados no ensaio de DMA sem condicionamento . . . . .                                                                                | 52 |
| Tabela 7 – Valores encontrados no ensaio de DMA com condicionamento Higrotérmico . . .                                                                       | 53 |
| Tabela 8 – Valores encontrados no ensaio de DMA com condicionamento UV . . . . .                                                                             | 54 |
| Tabela 9 – Temperatura de transição vítrea sem condicionamento ambiental, sob condicionamento higrotérmico e sob condicionamento UV . . . . .                | 54 |
| Tabela 10 – Resultado das análises de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) . . . .                                                                | 55 |
| Tabela 11 – Comparação do módulo de elasticidade do compósito de fibra de carbono/resina furfurílica e compósito de poliamida 6,6/fibra de carbono . . . . . | 59 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|       |                                                             |
|-------|-------------------------------------------------------------|
| APTS  | Ácido p-toluenosulfônico                                    |
| DSC   | Calorimetria Exploratória Diferencial                       |
| DMA   | Análise Dinâmico-Mecânica                                   |
| FT-IR | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier |
| ILSS  | Resistência ao Cisalhamento Interlaminar                    |
| MEV   | Microscopia Eletrônica de Varredura                         |
| RPM   | Rotações por Minuto                                         |
| TCC   | Trabalho de Conclusão de Curso                              |
| Tg    | Temperatura de Transição Vítrea                             |
| TGA   | Termogravimetria                                            |
| UNESP | Universidade Estadual Paulista                              |
| UV    | Ultra Violeta                                               |
| UVA   | Ultra Violeta A                                             |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| $\Delta$    | Diferença               |
| $\delta$    | Letra Grega Delta       |
| $\partial$  | Derivada Parcial        |
| $E'$        | Módulo de armazenamento |
| $E''$       | Módulo de perda         |
| $Pa$        | Pascal                  |
| $GPa$       | Giga Pascal             |
| $MPa$       | Mega Pascal             |
| $m$         | Metro                   |
| $nm$        | Nanometro               |
| $mm$        | Milimetro               |
| $E$         | Módulo de Elasticidade  |
| $G$         | Módulo de Cisalhamento  |
| $^{\circ}C$ | Graus Celsius           |
| $cm$        | Centímetro              |
| $v$         | Letra Grega Upsilon     |
| $C$         | Carbono                 |
| $O$         | Oxigênio                |
| $H$         | Hidrogênio              |
| $N_2$       | Gás Nitrogênio          |
| $I_2$       | Iodo                    |
| $SO_2$      | Dióxido de Enxofre      |
| $H_2O$      | Água                    |
| $SO_3$      | Trióxido de Enxofre     |

## SUMÁRIO

|              |                                                                                     |           |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO . . . . .</b>                                                         | <b>17</b> |
| 1.1          | Considerações Iniciais . . . . .                                                    | 17        |
| 1.2          | Motivação . . . . .                                                                 | 19        |
| 1.3          | Objetivos . . . . .                                                                 | 19        |
| 1.4          | Apresentação do Trabalho . . . . .                                                  | 19        |
| <b>2</b>     | <b>REVISÃO DA LITERATURA . . . . .</b>                                              | <b>21</b> |
| 2.1          | MATERIAIS COMPÓSITOS . . . . .                                                      | 21        |
| <b>2.1.1</b> | <b>Reforço: Fibra de Carbono . . . . .</b>                                          | <b>21</b> |
| <b>2.1.2</b> | <b>Matriz Termorrígida . . . . .</b>                                                | <b>22</b> |
| 2.2          | RESINA FURFURÍLICA . . . . .                                                        | 22        |
| 2.3          | Métodos para caracterização físico-química . . . . .                                | 24        |
| <b>2.3.1</b> | <b>Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial . . . . .</b>                  | <b>24</b> |
| <b>2.3.2</b> | <b>Análise por Termogravimetria . . . . .</b>                                       | <b>25</b> |
| <b>2.3.3</b> | <b>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier . . . . .</b>        | <b>25</b> |
| 2.4          | PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS . . . . .                                   | 26        |
| <b>2.4.1</b> | <b>Pré-impregnados . . . . .</b>                                                    | <b>26</b> |
| 2.5          | Comportamento Mecânico dos Compósitos . . . . .                                     | 27        |
| <b>2.5.1</b> | <b>Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) . . . . .</b>                                    | <b>27</b> |
| <b>2.5.2</b> | <b>Resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) . . . . .</b>                    | <b>28</b> |
| <b>2.5.3</b> | <b>Vibração via excitação por impulso . . . . .</b>                                 | <b>29</b> |
| 2.6          | Estudo dos efeitos ambientais . . . . .                                             | 30        |
| <b>2.6.1</b> | <b>Efeito Higrotérmico . . . . .</b>                                                | <b>30</b> |
| <b>2.6.2</b> | <b>Radiação Ultravioleta . . . . .</b>                                              | <b>32</b> |
| <b>3</b>     | <b>METODOLOGIA . . . . .</b>                                                        | <b>33</b> |
| 3.1          | Material Utilizado . . . . .                                                        | 33        |
| <b>3.1.1</b> | <b>Fibra de Carbono . . . . .</b>                                                   | <b>33</b> |
| <b>3.1.2</b> | <b>Reagentes da Resina Furfurílica e do Compósito de Fibra de Carbono . . . . .</b> | <b>33</b> |
| 3.2          | Síntese da Resina Furfurílica . . . . .                                             | 34        |
| 3.3          | Caracterização Físico-Química da Resina Furfurílica . . . . .                       | 34        |
| <b>3.3.1</b> | <b>Viscosidade . . . . .</b>                                                        | <b>34</b> |
| <b>3.3.2</b> | <b>Teor de Umidade . . . . .</b>                                                    | <b>34</b> |
| <b>3.3.3</b> | <b>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier . . . . .</b>        | <b>35</b> |
| 3.4          | Estabelecimentos de Parâmetros de Cura da Resina . . . . .                          | 35        |
| <b>3.4.1</b> | <b>Calorimetria Exploratória Diferencial . . . . .</b>                              | <b>35</b> |
| <b>3.4.2</b> | <b>Análise por Termogravimetria (TGA) . . . . .</b>                                 | <b>36</b> |

|       |                                                                                  |    |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.4.3 | <b>Montagem do pré-impregnado</b>                                                | 37 |
| 3.4.4 | <b>Moldagem por Compressão a quente</b>                                          | 37 |
| 3.5   | <b>Caracterização do Compósito Obtido</b>                                        | 38 |
| 3.5.1 | <b>Ensaio de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar</b>                        | 38 |
| 3.5.2 | <b>Análise dinâmico-mecânica (DMA)</b>                                           | 39 |
| 3.5.3 | <b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b>                                 | 39 |
| 3.5.4 | <b>Microscopia óptica</b>                                                        | 40 |
| 3.5.5 | <b>Ultrassom</b>                                                                 | 40 |
| 3.5.6 | <b>Vibração via excitação por impulso</b>                                        | 40 |
| 3.5.7 | <b>Digestão ácida</b>                                                            | 41 |
| 3.5.8 | <b>Efeito Higrotérmico</b>                                                       | 41 |
| 3.5.9 | <b>Radiação Ultravioleta</b>                                                     | 41 |
| 4     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>                                                   | 43 |
| 4.1   | <b>Caracterização da Resina Furfúrica</b>                                        | 43 |
| 4.1.1 | <b>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier</b>               | 43 |
| 4.2   | <b>Parâmetros de ciclo de cura</b>                                               | 46 |
| 4.2.1 | <b>Análise por Termogravimetria</b>                                              | 46 |
| 4.2.2 | <b>Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial</b>                         | 47 |
| 4.3   | <b>Parâmetros do Processamento</b>                                               | 48 |
| 4.4   | <b>Caracterização do Compósito obtido</b>                                        | 49 |
| 4.4.1 | <b>Digestão ácida</b>                                                            | 49 |
| 4.4.2 | <b>Ultrassom</b>                                                                 | 49 |
| 4.5   | <b>Influência dos condicionamentos ambientais na caracterização do compósito</b> | 50 |
| 4.5.1 | <b>Análise dinâmico-mecânica</b>                                                 | 51 |
| 4.5.2 | <b>Ensaio de ILSS</b>                                                            | 55 |
| 4.5.3 | <b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b>                                 | 56 |
| 4.5.4 | <b>Microscopia Óptica</b>                                                        | 57 |
| 4.5.5 | <b>Vibração</b>                                                                  | 59 |
| 5     | <b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>                                                      | 61 |
| 5.1   | <b>CONCLUSÕES</b>                                                                | 61 |
| 5.2   | <b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>                                          | 61 |
|       | <b>REFERÊNCIAS</b>                                                               | 62 |

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Desde a última década, existem diversos materiais disponíveis para diversas aplicações no ramo da engenharia. A exemplo, pode-se citar os compósitos poliméricos, que são materiais de engenharia diferenciados e de reconhecida utilidade (CUNHA; COSTA; REZENDE, 2006).

De forma mais específica, pode-se citar os compósitos estruturais poliméricos, definidos como materiais de engenharia constituídos de reforços de fibras. Estes compósitos veem, ao longo dos anos conquistado espaço em aplicações como material de engenharia, devido à sua baixa massa específica, às suas excelentes propriedades mecânicas, como elevados valores de resistência e rigidez, e por permitir a produção de peças complexas. Tornando possível, por exemplo, que sejam empregados nas indústrias aeronáutica e espacial em substituição dos materiais metálicos tradicionais (BOTELHO, 2002)(COSTA; REZENDE; BOTELHO, 2005).

Mais especificamente, pode-se citar a substituição de materiais metálicos como por exemplo das ligas de alumínio, titânio e aços especiais, pelos compósitos poliméricos avançados para uso em componentes estruturais de aeronaves para fins civis e militares, utilizando a tecnologia de pré-impregnado. Esta substituição resulta na redução de peso dos veículos aeroespaciais de até 25% e aumento de produtividade e economia de combustível (COSTA; REZENDE; BOTELHO, 2005) (FARIA et al., 2017).

Dentre as fibras utilizadas como reforço nos compósitos, as fibras de carbono destacam-se pois possuem elevado grau de resistência mecânica e rigidez específica. Além destas propriedades, vale ressaltar que os compósitos estruturais reforçados com fibra de carbono, permitem uma considerável redução de peso, além de uma melhora nas resistências à corrosão e à fadiga quando comparados com metais. Estes podem ser aplicados em componentes de aeronaves modernas, plataformas marítimas de petróleo, satélites, submarinos, foguetes, veículos automotores, trens de alta velocidade e de implantes ortopédicos, dentre outras aplicações. Como padrão de qualidade, é necessário avaliar a interação entre o reforço de fibra de carbono e a matriz polimérica, assim tendo conhecimento do desempenho do compósito, pois suas características dependem das propriedades dos componentes, uma vez que a matriz controla a transferência e a distribuição de tensões para a fibra (BOTELHO, 2002)(COSTA; REZENDE; BOTELHO, 2005)(FARIA; CIOFFI; BOTELHO, 2012).

Tratando-se de compósitos de matriz termorrígida e reforçados com fibras contínuas, estes são utilizados na indústria aeroespacial e aeronáutica na produção dos mais diversos elementos: desde componentes internos, externos a nervuras de asas em aeronaves da Boeing, portas de trens de aterrissagem, flapes, partes estruturais do F-16, bordas de ataque, entre outros (REZENDE; BOTELHO, 2000).

Pode-se utilizar como matriz polimérica uma resina. O processo de cura de uma resina trata de uma mudança irreversível nas propriedades deste polímero por meio de reações químicas e pela ação de calor e em condições variadas de vácuo e pressão (COSTA; REZENDE; PARDINI, 1999). Mais especificamente a resina furfurílica pertence à classe dos furanos, que possuem sua importância

embasada no fato de serem obtidos a partir de fontes renováveis de origem agrícola, o que possibilita a substituição da matéria-prima fóssil, que progride a um esgotamento. A resina furfurílica, é uma bioresina obtida a partir de uma biomassa rica em pentose, que apresenta dureza elevada e boas resistências mecânica e química. Entretanto, a comercialização em maior escala da resina furfurílica não vem ocorrendo devido à dificuldade encontrada em controlar a sua reação de policondensação (CONEJO, 2015)(OISHI, 2013).

Entretando, tratando-se de compósitos de uso aeronáutico, é fundamental a avaliação dos efeitos ambientais que estes, por ventura, podem ser expostos, tais como radiação ultravioleta incidente do sol, umidade, choque térmico, salinidade, dentre outros (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011). Tais fatores climáticos ocorrentes de forma conjunta afetam diretamente o comportamento e durabilidade dos compósitos sendo, portanto, fenômenos que ocorrem a nível molecular (COSTA, 2011)(REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Vale ressaltar que as matrizes poliméricas possuem comportamento viscoelástico que pode ser afetado pelas condições ambientais. Sendo assim, as avaliações mecânica e viscoelástica de compósitos que sofreram condicionamentos ambientais, garante a melhoria da segurança na utilização de estruturas processadas em compósitos estruturais (BATISTA, 2012).

É definido como reversível, os efeitos ambientais com exposição de curta duração causados pela temperatura e umidade relativa do ar e irreversíveis no caso de efeitos ambientais com exposição em ciclos prolongados, onde há combinação da umidade em que ocorre uma mudança de temperatura. Este fenômeno ocorre como resultado dos efeitos produzidos em consequência da afinidade da água por grupos funcionais específicos de matrizes poliméricas que possuem natureza polar ocorrendo alterações destrutivas na interface reforço/matriz polimérica, uma vez que ocorre à degradação das prováveis interações físico-químicas existentes entre a resina e a fibra, ocasionando no descolamento da fibra, provocando a delaminação do compósito e redução das propriedades mecânicas e termofísicas do material compósito (FARIA et al., 2017).

Tratando dos efeitos que a umidade pode levar, pode-se citar alterações como inchamento, e hidrólise da matriz, enquanto que a fotodegradação, provocada pela incidência de radiação UV, causa danos como quebra de ligações químicas, oxidação e formação de reticulação. Ademais, a fibra de carbono não é muito afetada pela ação dos condicionamentos, entretanto, é necessário preservar a interface do laminado para manter as propriedades finais do compósito polimérico pois a sua integridade garante a qualidade do laminado final (BATISTA, 2012).

A plasticização da matriz polimérica trata-se de outro efeito que pode ocorrer a partir da absorção de umidade, que pode provocar além de uma mudança nas propriedades mecânicas (como é o caso da mudança no módulo de elasticidade), também uma redução na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da matriz. A temperatura de transição vítrea é uma propriedade muito importante do material, visto que define a temperatura de trabalho de um certo componente e portanto precisa ser muito bem controlada (FARIA et al., 2017).

## 1.2 MOTIVAÇÃO

A motivação do presente trabalho foi utilizar a resina furfurílica, uma bioresina, em substituição às tradicionais resinas fenólicas e realizar o desenvolvimento de uma tecnologia de fabricação e utilização de materiais estratégicos para a indústria aeronáutica considerando os efeitos ambientais que estes estão expostos.

## 1.3 OBJETIVOS

Este trabalho de graduação tem por objetivo a produção e caracterização de um compósito de fibra de carbono e resina furfurílica, via moldagem por compressão a quente, e sob condicionamentos ambientais (higrotérmico e por radiação UV).

Os objetivos específicos do presente trabalho são de:

- Averiguar se a síntese da resina furfurílica ocorreu de forma satisfatória.
- Obter um ciclo de cura apropriado para o processo de moldagem por compressão a quente.
- Analisar a qualidade da moldagem por compressão a quente realizada.
- Estudar os efeitos dos condicionamentos ambientais nas características do compósito para fins comparativos.
- Avaliar o uso da resina furfurílica como substituta das tradicionais resinas fenólicas como matrizes em compósitos, especialmente para uso aeronáutico e estrutural.

## 1.4 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Além deste capítulo 1 – introdução, o conteúdo do presente trabalho está estruturado a partir de outros seis capítulos.

O capítulo 2, trata-se uma revisão bibliográfica retratando temas importantes à elaboração deste trabalho. Este capítulo apresenta uma revisão sobre o estado da arte dos materiais compósitos, da fibra de carbono como reforço, matrizes termorrígidas e da resina furfurílica. Aliado a isso, o capítulo 2 revisa as técnicas de caracterização da resina furfurílica utilizadas no presente trabalho, parâmetros de ciclo de cura e técnicas de processamento de compósitos termorrígidos. Após trata das técnicas utilizadas para caracterizar o laminado final. Por fim trata do efeito higrotérmico e radiação ultravioleta.

O capítulo 3 aborda os materiais e métodos utilizados na síntese da resina furfurílica, matriz termorrígida utilizada neste trabalho, e da posterior produção de um compósito de fibra de carbono e resina furfurílica via moldagem por compressão à quente e técnicas utilizadas para caracterizá-las. Assim sendo, primeiramente foi apresentado materiais e métodos empregados na síntese da resina furfurílica, de sua caracterização (viscosidade, umidade, espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier, análise por calorimetria exploratória diferencial, análise termogravimétrica), e posteriormente relatou-se os materiais métodos utilizados na montagem de um pré-impregnado de fibra de carbono e resina furfurílica seguida pela prensagem à quente. Por fim há a apresentação dos métodos utilizados para caracterizar o compósito obtido (análise dinâmico mecânica, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), digestão ácida, vibração, ultrassom, análise da resistência ao cisalhamento interlaminar). O compósito também foi submetido a utilizando condicionamentos

ambientais para a avaliação dos efeitos ambientais sobre os desempenhos térmico e mecânico destes materiais.

O capítulo 4, resultado e discussões, traz uma discussão criteriosa dos resultados obtidos.

O capítulo 5 traz as conclusões finais geradas a partir da confecção deste pesquisa.

Por fim são apresentadas todas as referências bibliográficas consultadas em ordem alfabética, padronizadas segundo a norma ABNT NBR 14724, de 2011 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2011).

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

Os materiais compósitos são uma combinação de dois ou mais materiais diferentes, com a existência de uma interface entre eles. Seus componentes possuem propriedades físicas e químicas preservadas, mesmo que o compósito final apresente propriedades superiores às de seus componentes de forma separada (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011)(BATISTA, 2012)(NOGUEIRA, 2004).

Em se tratando dos compósitos poliméricos avançados, estes podem ser empregados nas indústrias aeronáutica e espacial para substituir os materiais metálicos tradicionais uma vez que os compósitos poliméricos possuem baixa massa específica e elevados valores de resistência e rigidez, propriedades muito importante nesses setores (COSTA; REZENDE; BOTELHO, 2005).

As vantagens encontradas no uso de estruturas produzidas em compósitos de alto desempenho são a possibilidade de projetar peças complexas, a baixa massa específica que possuem ( $0,9$  a  $1,5 \text{ g/cm}^3$ ), a alta tolerância a danos por fadiga e uma elevada resistência mecânica e à corrosão. Vale resaltar que a substituição do alumínio por compósitos poliméricos estruturais possibilita uma redução do peso estrutural de 20 a 30%, tornando proveitoso a substituição e o uso dos materiais compósitos na indústria aeronáutica (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011)(SCHWARTZ, 1997)(BATISTA, 2012).

É interessante ressaltar que no ano de 2011 aproximadamente 20% da área de uma aeronave brasileira era construída de compósitos poliméricos estruturais à base de fibras de carbono ou vidro. Ainda com estes numeros promissores, o Brasil vem ampliando os estudos para aplicação dos compósitos estruturais, sobretudo no setor aeronáutico, empregando-os em componentes externos e internos de aeronaves e, em menor proporção, na estrutura de foguetes (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Fundamentalmente, os compósitos são constituídos por duas fases: A fase matriz, é contínua e é a grande responsável pelas propriedades de ductilidade e tenacidade do laminado, agindo de forma a transferir a carga aplicada e envolver a outra parte, e a fase reforço, onde a matriz fica dispersa, possuindo normalmente maior rigidez e resistência. Além disso, mais especificamente, nos compósitos estruturais as fibras são contínuas em diferentes arranjos, e são responsáveis pela resistência à aplicação de uma carga, sendo envolvidas pela matriz que as retém na posição e orientação esperada (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011)(SCHWARTZ, 1997)(BATISTA, 2012)(CHEN; GUO; MI, 1998).

#### 2.1.1 Reforço: Fibra de Carbono

Com relação ao reforço de fibra, a fibra de carbono vem sendo muito utilizada para o desenvolvimento de compósitos poliméricos como materiais de engenharia avançados estruturalmente, devido à notoriedade de suas propriedades em relação às das demais fibras atualmente utilizadas como a sua elevada rigidez, ótima estabilidade térmica em altas temperaturas, baixa massa específica e baixo coeficiente de expansão térmica por toda a extensão da direção das fibras, tornando potencial seu uso em aplicações avançadas como na indústria aeronáutica (PARDINI; LEVY NETO, 2006) (BATISTA, 2012)(SCHWARTZ, 1997)(BURAKOWSKI, 2001).

Quando isoladas, as fibras de carbono não são apropriadas para uso, porém, quando são combinadas com matrizes poliméricas, resultam em um material com propriedades mecânicas excelentes (PARDINI; LEVY NETO, 2006).

A produção das fibras de carbono ocorre por meio de uma pirólise controlada de precursores orgânicos que se formam em fibras. Pode-se citar como exemplo de precursor polimérico, a poliacrilonitrila (PAN). É necessário um processo de tratamento térmico e condições controladas, para ser possível produzir uma fibra carbônica de boa qualidade a partir de uma fibra precursora (PARDINI; LEVY NETO, 2006)(SANTOS, 2015).

A fibra de carbono é constituída por átomos de carbono, com partes cristalinas e amorfas, onde há uma forte ligação covalente entre os átomos de carbono no plano e forças de *van der waals* entre os planos (BATISTA, 2012)(YUAN et al., 2012).

### 2.1.2 Matriz Termorrígida

Como matrizes poliméricas de materiais compósitos, as resinas termorrígidas, as quais sofrem transformação irreversível quando processadas são compostos por macromoléculas ligadas umas as outras resultando em um polímero infusível e insolúvel a solventes comuns. A reação de polimerização, responsável pela transformação é chamada de cura. Após passar pela reação de cura, estes materiais formam uma estrutura de rede tridimensional de ligações cruzadas não podendo ser desfeita pela adição de calor e portanto, esses materiais não podem ser novamente moldados após a cura. As resinas termorrígidas possuem baixo custo, e grande variedade de produtos no mercado (CALLISTER, 2006).

É muito importante, a fim de garantir boas propriedades, o entedimento da cura incluindo a medição do ponto de gel, da taxa e cinética de reação e se tratando das propriedades dos produtos finais, a medida do grau de cura em resinas e compósitos poliméricos. E mais especificamente para estes materiais é muito importante o conhecimento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) pois é este parametro que estabelece a temperatura de trabalho (PARDINI; LEVY NETO, 2006).

O processo de cura nos polímeros termorrígidos pode ser definido como aquele que conduz à mudança de propriedades de uma resina por meio de um processo de reação química. Pode-se ocorrer durante a cura fenômenos como: reações químicas, aumento da viscosidade e gelação (transformação de um estado líquido para um estado borrachoso) (PARDINI; LEVY NETO, 2006).

As reações de cura são processos fundamentalmente exotérmicos, os quais necessitam de um conhecimento da cinética química para que seja possível otimizar o ciclo de cura. Desse modo, as propriedades finais do polímero termorrígido são embasadas em parâmetros que definem o ciclo de cura, são estes: número de patamares isotérmicos de temperatura, a taxa de aquecimento entre patamares, pressão na qual a cura deve ocorrer e o tempo total do ciclo de cura (PARDINI; LEVY NETO, 2006).

## 2.2 RESINA FURFURÍLICA

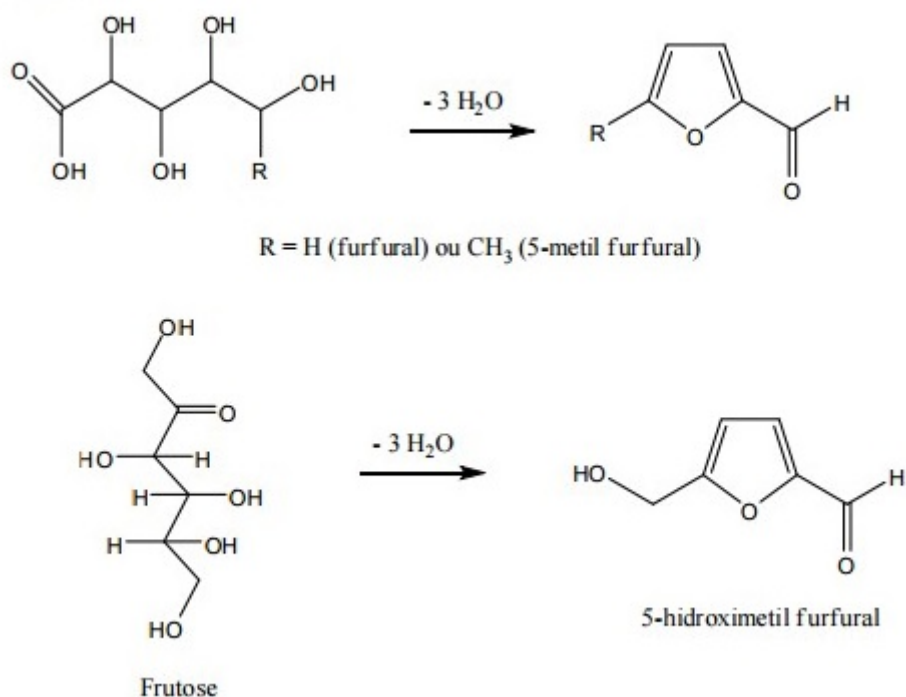
A resina furfurílica, pertence à classe dos furanos, os quais possuem sua importância embasada no fato de serem originados de fontes renováveis agrícolas, possibilitando a substituição da matéria-prima fóssil, que vem progredindo a um esgotamento (GANDINI; BELGACEM, 1997). Na elaboração de novos materiais poliméricos com empregabilidades em potencial, citando a indústria aeronáutica,

os monômeros furânicos são uma alternativa estratégica, visto que além de fornecerem estruturas poliméricas originais, possuem um comportamento químico muito peculiar (CONEJO, 2015)(OISHI, 2009)(CHOURA; BELGACEM; GANDINI, 1996).

Os materiais que são derivados furânicos são comumente preparados partindo-se de duas estruturas básicas, que constituem a primeira geração (furfural e hidroximetilfurfural) e podem ser obtidas a partir de sacarídeos, muito presente na natureza na forma de monômeros, oligômeros ou polímeros. O furfural é originado das pentose e o hidroximetilfurfural das hexoses. Atualmente, cerca de 85 % do furfural é convertido industrialmente em álcool furfurílico por um simples processo de redução (OISHI, 2009)(CHOURA; BELGACEM; GANDINI, 1996)(GANDINI; BELGACEM, 1997)(GANDINI, 2008)(TELES; MATOS; FERRAZ, 2005).

O álcool furfurílico é tóxico e também carcinogênico e trata-se de um líquido transparente que possui coloração amarela, com temperatura de ebulição de 170 °C. Este apresenta uma grande empregabilidade como por exemplo na produção de moldes de fundição, na confecção de materiais resistentes à corrosão, na produção de precursores para composição de materiais carbonosos e adesivos, na indústria farmacêutica e como fungicida, inseticida e solvente de resinas furânicas. Assim sendo, o álcool furfurílico trata-se do mais importante derivado furânico disponível no mercado (OISHI, 2009)(CHOURA; BELGACEM; GANDINI, 1996)(GANDINI; BELGACEM, 1997)(GANDINI, 2008)(TELES; MATOS; FERRAZ, 2005). Na Figura 1 é apresentado dois processos de conversão dos precursores monoméricos furânicos.

Figura 1 – Demonstração da conversão do açúcar C5 e C6 nos dois precursores monoméricos furânicos básicos



Fonte: Oishi (2009)

Em virtude do custo elevado do produto e também dado a complexidade encontrada em controlar as reações de condensação inicial e de polimerização final da resina furfurílica, esta não tem sido produzida

comercialmente em larga escala. Esta dificuldade ocorre, pois a reação de policondensação do álcool furfurílico é extremamente exotérmica e afim de evitar uma reação muito violenta, deve-se controlar a temperatura da reação de polimerização ou utilizar ácidos fracos como catalisador (OTHERS, 1949). Assim, o processo de polimerização do álcool furfurílico é realizado por um catalisador ácido que leva à produção de um material polimérico que apresenta uma coloração marrom escuro (OISHI, 2009)(CONEJO, 2015)(CHOURA; BELGACEM; GANDINI, 1996).

A resina furfurílica é um polímero termorrígido. Como já citado, os polímeros termorrígidos são muito utilizados na fabricação dos compósitos estruturais de uso aeronáutico, devido à resistência a solventes e as maiores temperaturas de serviço apresentadas (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

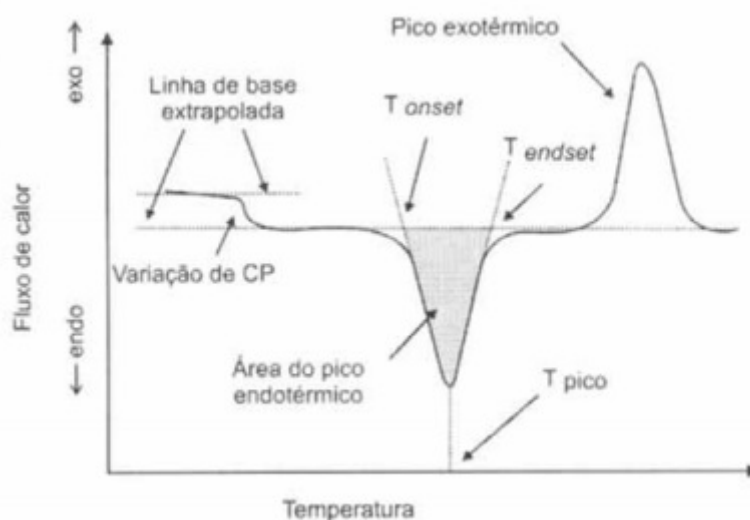
## 2.3 MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

### 2.3.1 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial

A técnica termo analítica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) pode ser definida como uma análise na qual as variações de entalpia de uma determinada amostra são monitoradas em relação a um material de referência termicamente inerte enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação controlada de temperatura, medindo a variação de energia entre ambas em função simultaneamente ou não da temperatura e do tempo (DENARI; CAVALHEIRO, 2012) (CARNEVAROLO Jr, 2007).

Alguns eventos térmicos podem gerar modificações em curvas de DSC. Fundamentalmente, estes eventos são as transições de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem originam picos e apresentam variações de entalpia de forma endotérmica ou exotérmica. Eventos como fusão, perda de massa da amostra (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou de decomposição), dessorção e reações de redução, podem ser citados como endotérmicos. Já como eventos exotérmicos pode-se apontar a cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção, entre outros. No entanto, as transições de segunda ordem, diferentemente das transições de primeira ordem, caracterizam-se, pela variação da capacidade calorífica sem haver variações de entalpia, não gerando picos na curva e resultando no deslocamento da linha base em forma de S. Exemplos característicos são a transição vítrea e relaxações de tensões térmicas da cadeia polimérica (CARNEVAROLO Jr, 2007)(CONEJO, 2015). A Figura 2 apresenta as grandezas físicas obtidas pela análise de DSC.

Figura 2 – Tipos de eventos térmicos registrados pelo DSC



Fonte: Canevarolo Junior (2007)

### 2.3.2 Análise por Termogravimetria

A técnica Termogravimetria (TGA) pode ser definida como uma análise termoanalítica que acompanha a variação da massa, ou seja, a perda ou ganho de massa de uma determinada amostra de material, em função de uma programação de temperatura ou tempo (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é uma termobalança. Esta possibilita a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

A partir desta análise é possível tomar conhecimento das alterações que o aquecimento pode provocar na massa de uma determinada substância. Pode-se a partir dessa análise, por exemplo, estabelecer a faixa de temperaturas em que a substância adquire composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começa a decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação (perda de umidade), oxidação, combustão e decomposição (CARNEVAROLO Jr, 2007).

### 2.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Pode-se definir a espectroscopia de infravermelho (FT-IR) como uma técnica usada na identificação de compostos orgânicos. Esta se embasa no conhecimento de que as ligações químicas das substâncias contêm frequências de vibração específicas, que correspondem a níveis de energia da molécula (níveis vibracionais). Desse modo, a radiação infravermelha causa a vibração de átomos ou grupos de átomos em um composto e estas vibrações podem ter amplitudes e velocidades diferentes (SILVERSTEIN; BASSIER; MORRILL, 1994)(LOPES; FASCIO, 2004)(OISHI, 2013).

O espectro obtido no infravermelho fornece um agregado muito rico de bandas de absorção. A análise das bandas características de determinados grupos funcionais torna possível obter informações estruturais importantes para realizar a identificação da estrutura da molécula, visto que apesar do espectro ser característico da molécula em si, independente da estrutura molecular, alguns grupos atômicos

originam bandas com frequência parecida (SILVERSTEIN; BASSIER; MORRILL, 1994)(LOPES; FASCIO, 2004)(OISHI, 2013).

## 2.4 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Na fabricação de compósitos a necessidade de usinagem é mínima visto que o processamento de compósitos estruturais se dá a partir da impregnação de uma matriz em um reforço, de modo que ao final do processo, o compósito, com geometria definida, esteja praticamente em condições de uso (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Vale ressaltar que o processo de produção de compósitos deve-se primeiramente considerar, o tamanho e a geometria da peça, além da microestrutura esperada, o tipo de reforço, a matriz, o desempenho e a avaliação mercadológica do material final. O processamento de compósitos pode ser classificado a partir do tipo de matriz utilizada, ou pelo tipo de processo utilizado para a obtenção do compósito (SANTOS, 2015).

O compósito obtido no presente trabalho foi processado via moldagem por compressão a quente, método que apesar do elevado custo imediato necessário, visto o investimento inicial da utilização de prensas, em médio e longo prazo possui a vantagem de fabricação de grandes volumes de produção. Dessa forma, a moldagem por compressão a quente tem se mostrado interessante para as indústrias aeroespacial e automobilística em vista à elevada regularidade e ritmo de produção que possuem, aliado a excelente qualidade do material final obtido (NOGUEIRA; MARLET; REZENDE, 1999).

A moldagem pode ocorrer de forma manual ou automatizada e a prensagem pode ser efetuada em molde fechado ou aberto. Na técnica de moldagem por compressão a quente, o polímero fundido é pressionado através do material de reforço ocorrendo as seguintes etapas em materiais termorrígidos (NOGUEIRA; MARLET; REZENDE, 1999)(SANTANA; NOHARA, 2000):

- (a) Percolação do polímero através do material de reforço;
- (b) Escoamento do polímero fundido por toda a extensão do plano do material de reforço;

### 2.4.1 Pré-impregnados

Pode-se definir o pré-impregnado como um produto intermediário, que se encontra adequado para o processo de moldagem, originado da mistura de fibras de reforço com um determinado polímero, termorrígido formulado ou termoplástico, em uma determinada fração em massa (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Os pré-impregnados têm a sua aplicabilidade distribuída (percentualmente) conforme ramos da indústria como aeronáutica comercial (60%), defesa e espaço (20%), recreativa (10%) e nas indústrias em geral (10%) (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011). Com relação a outros métodos de manufatura de peças de compósitos, os pré-impregnados apresentam vantagens como (PARDINI; PERES, 1996):

- Durante o manejo a integridade física é mantida.
- O tempo de uso e de armazenagem pode chegar a vários meses à até indefinidamente, dependendo da temperatura e da matriz polimérica empregada.
- A fim de facilitar o processamento, a viscosidade é controlada.

- Os ciclos de cura e as propriedades mecânicas podem ser ajustados seguindo a necessidade do projeto.
- Menor toxicidade.
- Garantia da qualidade do desempenho do conjunto matriz polimérica / fibra de reforço.

## 2.5 COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS COMPÓSITOS

Por intermédio da resposta que os compósitos poliméricos possuem quando sujeitos a tensões ou deformações pode-se definir o comportamento mecânico dos compósitos poliméricos (STORE; NAIRN, 1994)(SANTOS, 2015).

Sabendo-se que os compósitos poliméricos reforçados com tecido de fibras contínuas geralmente possuem um comportamento ortotrópico, é possível afirmar que os mesmos podem falhar de variadas formas quando submetidos aos esforços simultâneos ou não de tração, compressão e cisalhamento. Tratando-se da direção de aplicação de carregamento, este pode se dar de forma interlaminar quando a falha ocorre entre as lâminas que compõem o laminado, de forma intralaminar quando a fratura é localizada internamente na matriz, e a translaminar quando a fratura é orientada na direção transversal ao plano do compósito. Dessa forma, nota-se que o tipo de falha está relacionado com a direção de aplicação do carregamento e com relação à orientação da fibra (SANTOS, 2015).

### 2.5.1 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

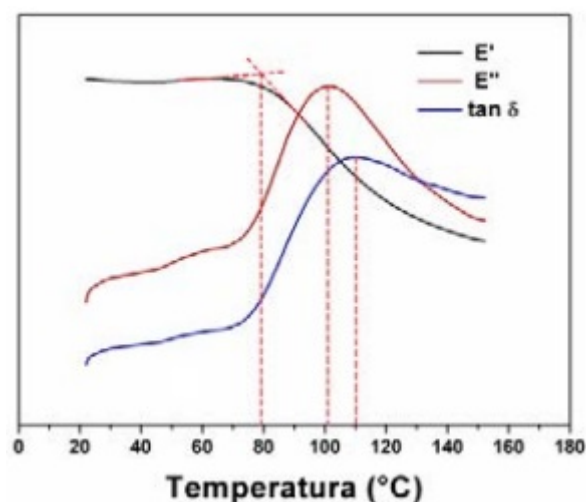
Os materiais poliméricos ao serem expostos a altas temperaturas exibem propriedades mecânicas dependentes do tempo. Nestes, em algumas solicitações mecânicas têm prevalecido características elásticas e/ou viscosas (BRITO Jr, 2007).

É possível obter informações a respeito do comportamento viscoelástico de um sistema, por meio do estudo das contribuições elástica e viscosa do material. Mediante a isso, a análise dinâmico-mecânica mede o comportamento mecânico ou viscoelástico do material, utilizando-se uma carga oscilatória, em função da temperatura ou tempo, onde é possível identificar também a transição vítrea e as várias modificações do sistema que afetam essa transição (MAZUR, 2010)(BATISTA, 2012)(LUCAS, 2001)(AZEVEDO; MOTHÉ, 2002).

Quando as cadeias moleculares de um determinado polímero alcançam energia necessária para superar as barreiras à movimentação coordenada das cadeias poliméricas, ocorre a temperatura de transição vítrea. A transição vítrea ocorre comumente em polímeros amorfos e semicristalinos e se dá pela passagem do estado vítreo, definido por uma mobilidade limitada, para o estado de mobilidade, culminando em um de equilíbrio termodinâmico (SANTOS, 2015).

Como consequência desta maior mobilidade ocorre a diminuição do módulo de armazenamento ( $E'$ , componente elástica) e o aumento no módulo de perda ( $E''$ , componente viscosa). É possível encontrar a partir da relação entre os dois módulos citados anteriormente, ( $E''/E'$ ), a tangente de perda. Esta, também chamada de fator de dissipação ( $\tan \delta$ ), está diretamente relacionada com a capacidade do polímero em dissipar a energia da tensão aplicada (SANTOS, 2015)(BRITO Jr, 2007)(BATISTA, 2012). A Figura 3 apresenta curvas obtidas características da análise de DMA e também como encontrar a temperatura de transição vítrea a partir delas.

Figura 3 – Modo de obtenção da Tg por meio do  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$



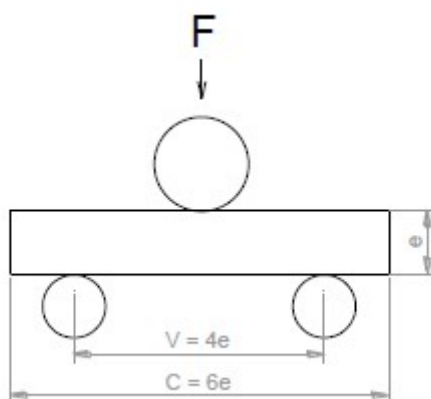
Fonte: Santos (2015)

As propriedades mecânicas dos polímeros sofrem fortes modificações a partir dos pontos de temperaturas de fusão e transição vítrea. A partir dessa informação, pode-se utilizar tais parâmetros obtidos pela análise dinâmico mecânica para definir condições de trabalho dos polímeros (CALLISTER, 2006)(MAZUR, 2010).

### 2.5.2 Resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)

Devido às características anisotrópicas dos compósitos poliméricos avançados, tornou-se evidente ao longo dos anos que a fratura interlaminar seria potencialmente um dos principais processos de falha que limitaria a vida útil do componente, principalmente, devido à ausência de reforço fora do plano. O ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar é executado em três pontos: pelo apoio do corpo de prova em dois roletes e pela aplicação de carga na parte central do corpo de prova como apresentado na Figura 4. Devido ao ensaio proporcionar rapidez, economia de matéria-prima, facilidade de obtenção do corpo de prova e ainda uma avaliação da adesão entre a fibra e a matriz ocorrida durante o processamento, este é um dos ensaios mais utilizados como ferramenta de avaliação dos compósitos. Mas para considerar o resultado válido faz-se necessário que a falha seja do tipo cisalhante, sendo possível observar uma deformação plástica com traços de falha por delaminação (Figura 5) (COSTA, 2002)(ANCELOTTI Jr, 2006).

Figura 4 – Esquema de um ensaio de cisalhamento Interlaminar



Fonte: Adams e Busse (2004)

O modo de falha obtido pode variar visto que raramente consegue-se sujeitar o corpo de prova ao cisalhamento puro (ADAMS; BUSSE, 2004). A Figura 5 apresenta resultados típicos de falhas a partir deste ensaio:

Figura 5 – Resultado do ensaio de cisalhamento interlaminar



Fonte: Costa (2002)

### 2.5.3 Vibração via excitação por impulso

Ensaio dinâmico, de caráter não-destrutivo, são uma poderosa ferramenta aos projetistas, por apresentarem a vantagem de fornecer informações integradas e globais da estrutura a respeito da rigidez e do amortecimento e, além disso, podem ser repetidos e comparados ao longo do tempo. O amortecimento ou atrito interno é uma das propriedades mais sensíveis de materiais e estruturas, tanto em escala macro quanto microscópica (DIÓGENES et al., 2011)(BATISTA, 2012).

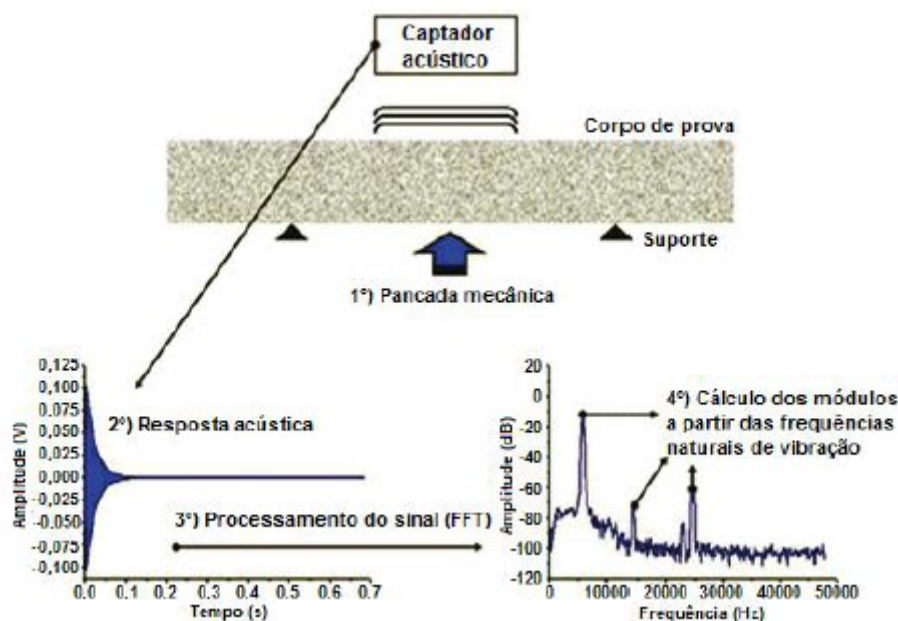
Os ensaios dinâmicos fornecem parâmetros como valores de frequência. Todas as estruturas sólidas possuem frequências e modos de vibração característicos, sendo que a existência de danos pode ser identificada pela variação deste parâmetro. Os valores de frequência podem também determinar a rigidez de peças que sofreram fissura (DIÓGENES et al., 2011).

Na técnica de excitação por impulso, a fim de obter a resposta acústica o corpo de prova é suportado por fios nos pontos nodais, no sentido de vibração de interesse e recebe uma leve pancada que o induz a uma resposta acústica. O equipamento calcula o decremento logarítmico partir do som emitido pelo

corpo de prova e pela sua taxa de atenuação do sinal. Essa resposta é composta por uma ou mais frequências naturais de vibração, a partir das quais é calculado o módulo de elasticidade ou módulo de *Young* ( $E$ ) e o módulo de cisalhamento ( $G$ ) (DIÓGENES et al., 2011)(BATISTA, 2012).

A Figura 6 apresenta o princípio de funcionamento do Sonelastic (aparelho utilizado no ensaio de vibração via excitação por impulso).

Figura 6 – Princípio de funcionamento do Sonelastic



Fonte: Batista (2012)

## 2.6 ESTUDO DOS EFEITOS AMBIENTAIS

Os compósitos poliméricos termorrígidos, mais especificamente aqueles empregados em aplicação aeronáutica, quando em serviço podem ser solicitados por carregamentos mecânicos e simultaneamente expostos a severas condições ambientais, mais especificamente, para este setor, pode-se citar que os principais agentes causadores de agressões ambientais são a radiação ultravioleta, o efeito higrotérmico, e a variação da temperatura (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011). Tais agentes podem afetar propriedades mecânicas e físicas dos compósitos, podendo ocasionar trincas, interlaminas ou delaminações (COSTA, 2011).

Por este fato e devido ao longo período de uso das aeronaves, é importante que os materiais utilizados na construção destes mantenham suas propriedades. Dessa forma, o entendimento dos principais mecanismos de ação ambiental desses materiais, quando em serviço, tornou-se relevante (COSTA, 2011).

### 2.6.1 Efeito Higrotérmico

Estão presentes nas aplicações de compósitos poliméricos estruturais, situações de exposição ambiental como o contato com ambiente quente afetando o desempenho destes materiais. Levando isso

em consideração, vale ressaltar que a influência do efeito da umidade do ambiente é uma das principais causas da degradação dos compósitos poliméricos avançados (MAZUR, 2010)(BATISTA, 2012).

Comumente, a difusão da umidade é um processo que ocorre na matriz polimérica até que ocorra o equilíbrio da concentração. A difusão das moléculas de água para o interior da matriz polimérica não ocorre simplesmente pelas interações polares, mas inclusive como função das diferentes configurações espaciais da molécula do polímero. A água, por exemplo, pode se alojar nos interstícios na estrutura de uma molécula mais aberta. Outro fato que deve ser ressaltado é que as taxas de difusão são maiores através das regiões amorfas (menor grau de empacotamento) do que através das regiões cristalinas (maior grau de empacotamento) (COSTA, 2002)(CÂNDIDO, 2001)(CALLISTER, 2006).

A 2ª lei de Fick está embasada no princípio que o fluxo de umidade é proporcional ao gradiente de concentração, sendo em geral, o modelo mais representativo de um processo de absorção da umidade em compósitos poliméricos (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011)(COSTA, 2002)(CÂNDIDO, 2001). Esta lei diz que, o fluxo de umidade é proporcional ao gradiente de concentração (Equação 1), onde o ganho de massa acontece em função do tempo, com temperatura e umidade constantes em laminados totalmente condicionados (COSTA, 2011).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (1)$$

Uma forma de estudar este processo é mediante avaliação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material, uma vez que pode-se interpretar sua diminuição, por exemplo, como consequência da plasticização do material, causada pelo aumento do volume livre. Em interfaces, por exemplo, a presença de umidade pode acarretar no colapso das ligações de *van der waals* e ligações de hidrogênio entre éteres, aminas secundárias e grupos hidroxilas, ocasionando na redução das propriedades mecânicas e da temperatura de transição vítrea do material (COSTA, 2011).

Além disso, a umidade pode reduzir propriedades inerentes da matriz polimérica, como por exemplo as resistências à tração transversal, a tenacidade à fratura e ao impacto (PETERS, 1998).

Existem três mecanismos que podem explicar o efeito da água em laminados poliméricos: plasticização e reticulação da matriz ou degradação da interface fibra/matriz. Sabe-se que a absorção da água pode ocorrer por processos reversíveis e irreversíveis de três formas: a primeira forma é reversível e portanto a água é facilmente eliminada o condicionamento ambiental cessa. A segunda, também reversível trata-se da absorção em curto espaço de tempo (até 3 semanas), onde a água se liga à cadeia polimérica por meio de ligações de hidrogênio (com baixa energia de ativação), sendo facilmente desorvida (processo que culmina na diminuição da temperatura de transição vítrea do material pela diminuição da reticulação da resina e maior mobilidade devido ao fenômeno de hidrolisação que a água faz nas interações de *van der waals*)(COSTA; ALMEIDA; REZENDE, 2002).

Por fim a terceira forma, irreversível e com maior energia de ativação, ocorre quando o compósito é submetido ao condicionamento ambiental por longos períodos de tempo(> 3 semanas). A água cria novas ligações de hidrogênio e forma também novas ligações cruzadas por meio de interações fortes do tipo dipolo-dipolo, aumentando a densidade de reticulação e, consequentemente, agindo por longos períodos, de preferência quando associada a elevadas temperaturas, pode ocasionar efeitos irreversíveis (CÂNDIDO, 2001).

Por esses fatores, evidencia-se que os efeitos higrotérmicos precisam ser levados em consideração quando trata-se de projetos de estruturas em compósitos, isto pois a existência deste efeito nos laminados estruturais limita o uso desses materiais em aplicações diversas (COSTA, 2011).

### **2.6.2 Radiação Ultravioleta**

A degradação de polímeros devido à radiação ultravioleta é umas das mais preocupantes situações quando estes materiais são expostos ao meio ambiente. Isto acontece uma vez que a radiação ultravioleta acelera o processo de degradação dos materiais poliméricos, à medida que o efeito fotoquímico da radiação solar depende das propriedades de absorção do material, do tempo de exposição, podendo produzir mudanças relevantes na estrutura de materiais poliméricos e inclusive, dependendo do tipo da radiação, intensidade e qualidade do oxigênio no local, ocasionar no rompimento de ligações na cadeia principal (BATISTA, 2012)(COSTA, 2011).

Isto, pois quando expostos à radiação ultravioleta, os materiais poliméricos sofrem uma cisão. O processo de cisão é o rompimento de ligações das cadeias moleculares, causando a separação dos segmentos da cadeia polimérica e reduzindo a massa molar do polímero (MAZUR, 2010).

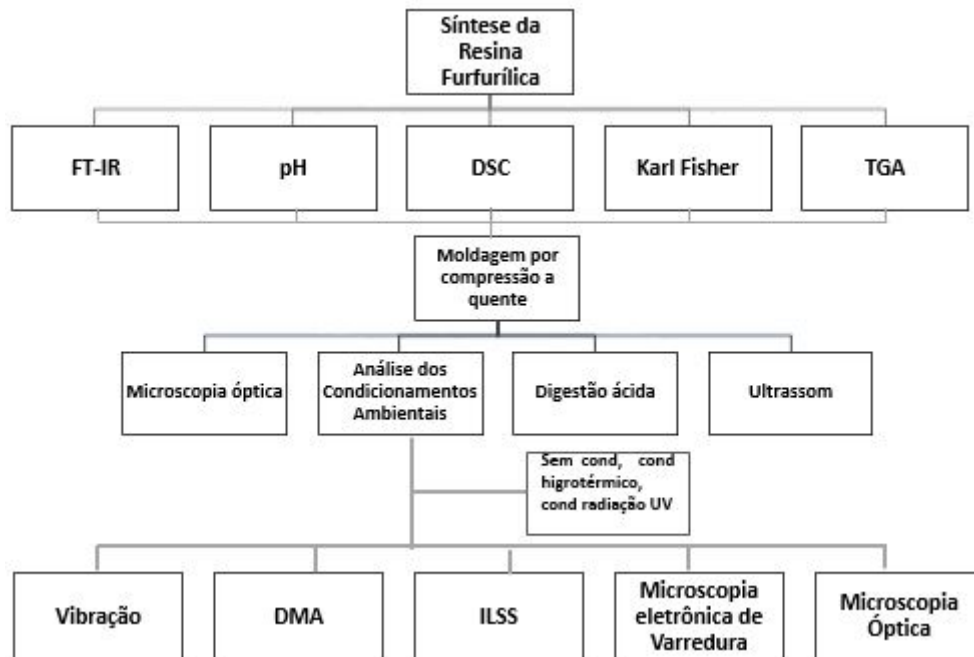
A radiação ultravioleta é composta de comprimentos de onda de tamanho não suficientes para romper ligações covalentes em compostos orgânicos, possuindo um efeito de degradação moderado (por consequência da complexidade em serem absorvidos), mas podem danificar profundamente os polímeros. Seu comprimento de onda (290-400 nm) é comparável à energia de dissociação das ligações covalentes dos polímeros (290-460 nm), tornando possível que a radiação ultravioleta ocasione uma reação foto oxidativa (PETERS, 1998).

A degradação em polímeros provocada pela radiação ultravioleta pode trazer consequências como craquelamento, descoloração, formação das ligações cruzadas (enrijecendo a superfície), ocasionando perda gradual de resistência mecânica e térmica, formação de microtrincas na superfície do material e excessiva fragilidade. Podem-se adicionar absorvedores de radiação ultravioleta, como o negro de fumo e cetonas aromáticas a fim de melhorar a resistência à fotodegradação. Pode-se também utilizar recobrimentos para proteger os materiais visto que a degradação ocorre principalmente na superfície (BATISTA, 2012)(CALLISTER, 2006)(MAZUR, 2010).

### 3 METODOLOGIA

A Figura 7 apresenta o fluxograma que foi adotado neste trabalho. O fluxograma foi basicamente dividido em 3 grandes etapas: Síntese e caracterização da resina furfurílica, moldagem e caracterização do compósito obtido e avaliação dos efeitos ambientais.

Figura 7 – Fluxograma de trabalho



Fonte: Produção do próprio autor

#### 3.1 MATERIAL UTILIZADO

##### 3.1.1 Fibra de Carbono

Os tecidos de fibras de carbono utilizados foram adquiridos da empresa norte americana HEXCEL. O tecido é do tipo *plain weave*, possuindo 3000 monofilamentos por cabo, (código: F3G282(0)-60"-GR), e uma massa específica igual a 1,77 g/cm<sup>3</sup>.

##### 3.1.2 Reagentes da Resina Furfurílica e do Compósito de Fibra de Carbono

Todos os reagentes utilizado foram de grau analítico e utilizados sem tratamento prévio. As soluções aquosas foram preparadas com água destilada. Utilizou-se como reagentes o álcool furfurílico e solução de ácido sulfúrico. Para produzir o compósito utilizou 1% do catalisador APTS (60% m/v em relação a massa da resina furfurílica) e o desmoldante Polidesmo 55. Foi utilizado também um molde de aço inox austenítico de 300mm por 300mm de dimensão.

### 3.2 SÍNTESE DA RESINA FURFURÍLICA

Fundamentado em estudos presentes na literatura, (CONEJO, 2015)(OISHI, 2009), realizou-se a reação de polimerização do álcool furfurílico para a síntese da resina furfurílica. Para produzir a resina furfurílica, a síntese foi realizada de forma sistemática utilizando um balão de 3 bocas, sob refluxo e agitação magnética. Usou-se como catalisador uma solução aquosa do ácido sulfúrico (0,5 mol/L) em uma proporção: [Álcool furfurílico]/[Solução de ácido] = 70 . No decorrer do procedimento, a solução do ácido sulfúrico foi lentamente adicionada o álcool furfurílico (tomando o cuidado de manter a reação a uma temperatura de 40°C). O tempo de reação foi de em média 4 horas. A reação foi finalizada mediante critério do controle da viscosidade do meio reacional. Mais especificamente, foi escolhido interromper a reação por meio de choque térmico em banho de gelo, quando a viscosidade atingisse o valor próximo de 1000 mPa.s. Dispondo-se de um funil de separação retirou-se por decantação, o excesso de água resultante da reação de policondensação. Posteriormente, para otimizar a remoção de água utilizou-se o destilador rotativo em uma velocidade de 50-65 rpm com temperatura de 40 graus por 20 min. Desta forma, o polímero foi avaliado como obtido. Removeu-se a fase aquosa após processo de decantação e o seu pH medido em um pHmetro da Tecnal, modelo Tec-3MP (CONEJO, 2015).

Vale ressaltar que para este trabalho escolheu-se por utilizar a resina furfurílica ácida, uma vez que o processo de centrifugação por mais de 30-40 minutos acarretava no aumento incontrolável da viscosidade, o que poderia ocasionar em uma degradação da matriz. Então removeu-se a fase aquosa após processo de decantação e mediu-se o pH em um pHmetro da Tecnal, modelo Tec-3MP.

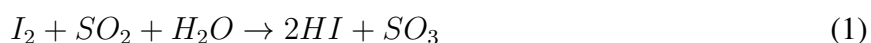
### 3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA RESINA FURFURÍLICA

#### 3.3.1 Viscosidade

A definição da viscosidade dinâmica das amostras de resina foi feita à temperatura ambiente, utilizando 10 mL de volume de resina em um viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro, adaptado utilizando o fuso SC4-27, com tubo (*chamber*) de alumínio, acoplado a um sistema de aquecimento com temperatura programável de até 300 °C a uma velocidade de rotação variando de 10 a 90 RPM. Tal equipamento encontra-se disponível no departamento de materiais e tecnologia da UNESP campus Guaratinguetá.

#### 3.3.2 Teor de Umidade

A fim de encontrar o teor de umidade da resina furfurílica sintetizada, foi realizada a análise de Karl Fisher a qual fundamenta-se na oxidação do dióxido de enxofre por iodo na presença de água (equação 1). É a mesma reação utilizada para titular dióxido de enxofre com iodo, nesse caso, o determinante do ponto final não é o  $SO_2$  e sim a água (SKOOG et al., 2006).



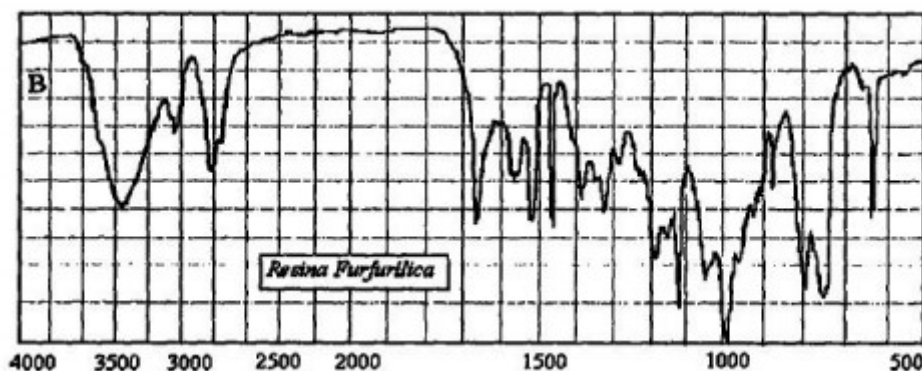
O teor de umidade da resina furfurílica foi definido mediante titulador Karl Fischer Titrino plus 870 da Mettler Penslab, disponível no departamento de materiais e tecnologia da UNESP campus Guaratinguetá. Para realizar tal procedimento, utilizou-se um reagente Karl Fischer sem piridina (5mg  $H_2O/mL$ ) e álcool metílico anidro.

Esta reação pode ser empregada afim de determinar a água se o dióxido de enxofre estiver presente em excesso e os ácidos produzidos forem neutralizados por uma base. Vale ressaltar que primeiramente, a piridina era utilizada como base, mas devido à sua toxicidade, esta tem sido então substituída pelo imidazol ( $C_3H_4N_2$ ) (SKOOG et al., 2006).

### 3.3.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Para este trabalho, as análises de FT-IR foram realizadas em um espectrômetro da marca PerkinElmer Instruments, modelo Spectrum 100, através da técnica de refletância total atenuada universal (UATR). O equipamento utilizado encontra-se disponível no departamento de física e química da UNESP campus Guaratinguetá. Na Figura 8 é apresentada a curva de FT-IR para a resina furfurílica da literatura (BOTELHO, 1998).

Figura 8 – Curva FT-IR para a resina furfurílica



Fonte: Botelho (1998)

## 3.4 ESTABELECIMENTOS DE PARÂMETROS DE CURA DA RESINA

Objetivando o estabelecimento das condições mais adequadas da cura da resina furfurílica, visando garantir um ciclo de cura apropriado para produzir um laminado final com qualidades superiores a partir do processamento via moldagem por compressão a quente, foram realizadas as análises físico-químicas.

### 3.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas com o intuito de se avaliar o ciclo de cura da resina furfurílica, previamente catalisada com 1% do catalisador APTS (60% m/v), a fim de estabelecer um ciclo de processamento via moldagem por compressão à quente.

Os ensaios de DSC, foram realizados em atmosfera de nitrogênio (40 mL/min) com 1 mg de resina furfurílica em uma faixa de temperatura de 20°C a 300°C com taxa de aquecimento de 20°C/min. O equipamento utilizado foi o DSC Q20 da marca TA Instruments (Figura 9).

Figura 9 – Equipamento DSC Q20 da marca TA Instruments



fonte: Próprio autor.

### 3.4.2 Análise por Termogravimetria (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas com o intuito de avaliar o teor de voláteis e materiais residuais, assim como, as temperaturas de início de degradação da resina obtida no projeto. Para este ensaio utilizou-se um equipamento da Seiko, modelo TG/DTA SII Exstar 6200, disponível no departamento de materiais e tecnologia da UNESP campus Guaratinguetá. Nas análises, utilizou-se uma massa de aproximadamente 2 mg de amostra de resina furfurílica, utilizando um porta amostras de platina com a referência de alumina. Utilizou-se também uma atmosfera de nitrogênio (100mL/min) com faixa de temperatura entre 30°C a 1000°C (Figura 10).

Figura 10 – Equipamento TG/DTA SII Exstar 6200



Fonte: Produção do próprio autor

### 3.4.3 Montagem do pré-impregnado

A montagem do pré-impregnado foi realizada utilizando 15 camadas de tecido de fibra de carbono do tipo *plain weave* cortada com medidas ligeiramente inferiores a 300 mm por 300 mm a fim de um melhor posicionamento no molde quadrado que possui 300 mm de lado, e aproximadamente 100g de resina furfurílica com 1% do catalisador APTS (60% m/v). Primeiramente, foi preparado o pré-impregnado, camada a camada, distribuindo de forma homogênea toda a resina por todas as 15 camadas. Após o pré-impregnado pode ser armazenado por até 6 meses (-18°C) ou ser processado de imediato.

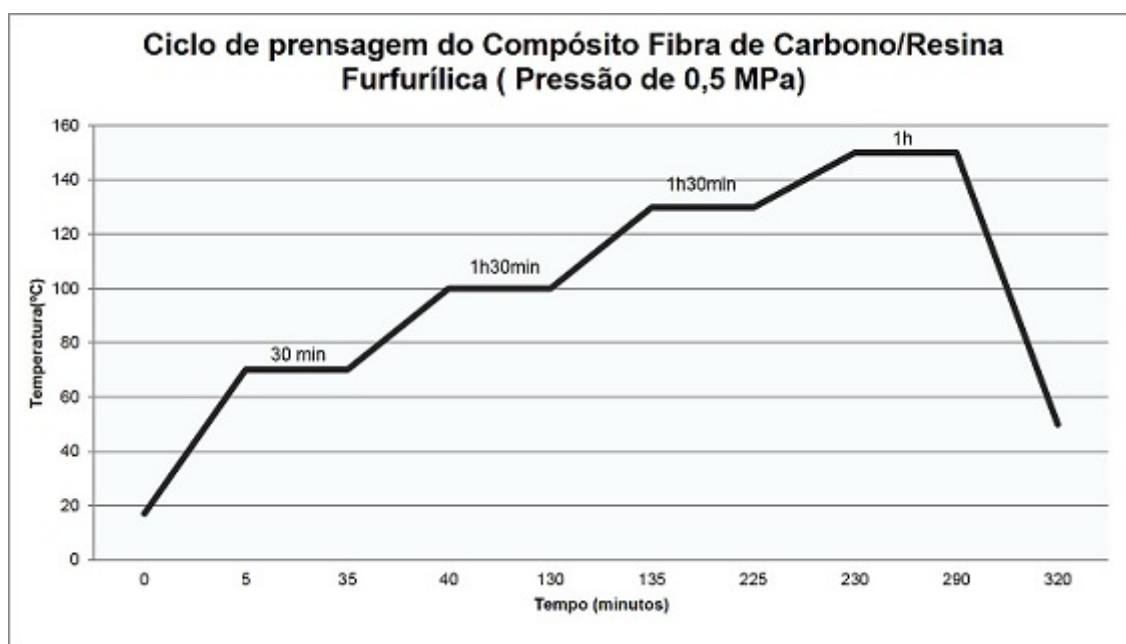
### 3.4.4 Moldagem por Compressão a quente

Compósitos de resina furfurílica reforçados com fibra de carbono foram produzidos via moldagem por compressão a quente. Para isso, utilizou-se um molde fabricado pela empresa Aumek de São José dos Campos-SP. Este molde foi fabricado com aço inox austenítico, para produzir um compósito de dimensões de 300 mm x 300 mm e 2,5 mm de espessura.

A fim de realizar a moldagem por compressão à quente, foi necessário previamente preparar o molde para o uso. Para isso, foi limpo o molde, passado desmoldante (polidesmo 55) por toda sua superfície e após 1 hora passado novamente o produto, e por fim, esperado mais 1 hora. Os parâmetros utilizados durante este processamento foram baseados nos trabalhos de citação disposta (BOTELHO, 2002)(NOGUEIRA; MARLET; REZENDE, 1999).

A moldagem por compressão a quente foi realizada a partir do pré-impregnado previamente produzido, dispondo-o no molde. Posteriormente, este molde foi fechado e colocado em uma prensa, de temperatura controlada, que trabalhou com uma pressão de 0,5 MPa. A prensagem foi realizada com um aumento gradual de temperatura, como apresentado na Figura 11. Após a prensagem e o resfriamento controlado, o compósito foi obtido.

Figura 11 – Ciclo de prensagem do compósito fibra de carbono/resina furfurílica processado no presente trabalho



Fonte: Produção do próprio autor

A prensa utilizada na prensagem do laminado é do modelo da Carver, e encontra-se disponível no laboratório de metalurgia do departamento de materiais e tecnologia da UNESP campus de Guaratinguetá. A prensa possui placas com aquecimento resistivo com controle eletrônico.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO OBTIDO

A fim de analisar e garantir as propriedades do laminado final, foram realizados os seguintes ensaios.

#### 3.5.1 Ensaio de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar

Os ensaios de ILSS foram realizados segundo a norma ASTM D2344, utilizando quinze corpos de prova (5 corpos de prova sem condicionamento, 5 corpos de prova com condicionamento higrotérmico e 5 corpos de prova com condicionamento UV) com dimensões aproximadas de 15 mm de comprimento, 5 mm de largura e 2,5 mm de espessura. Para esse ensaio utilizou-se um equipamento universal de ensaios da marca Shimadzu (Figura 12), série Autograph AG-X, no qual se encontra disponível no departamento de materiais e tecnologia da UNESP campus Guaratinguetá com célula de carga de 500 kgf, a 0,5mm/min de velocidade (STANDARD, 2007).

Figura 12 – Equipamento universal da marca Shimadzu



Fonte: Produção do próprio autor

Calculou-se a resistência ao cisalhamento interlaminar mediante Equação 2:

$$R = 3\sigma_{max}/4le \quad (2)$$

Onde:

$R$  = Resistência ao cisalhamento interlaminar, em  $kgf/mm^2$ ;

$\sigma_{max}$  = Carga máxima de ruptura, em  $kgf$ ;  $l$  =  $L$  do corpo de prova, em  $mm$ ;

$e$  = Espessura do corpo de prova, em  $mm$ .

### 3.5.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise por DMA foi realizada utilizando nove corpos de prova (3 corpos de prova sem condicionamento, 3 corpos de prova que sofreram condicionamento higrotérmico e 3 corpos de prova que sofreram condicionamento UV), possuindo dimensões aproximadas de 50 mm de comprimento, 10 mm de largura e 2,5 mm de espessura em uma faixa de temperatura de 25 °C a 180 °C com uma razão de aquecimento de 3 °C/min, atmosfera de  $N_2$  (100 mL/min), amplitude de 10  $\mu m$ , força de 1000 mN e frequência de 1 Hz. Para essa análise, utilizou-se uma *clamp* (garra) do tipo *3-Point Bending*, em um analisador dinâmico mecânico – DMA da SII Exstar 6000, encontrado no departamento de materiais e tecnologia da UNESP, campus de Guaratinguetá. A partir dessa análise, foram avaliadas as mudanças viscoelásticas e na temperatura de transição vítrea das amostras antes e após os diversos condicionamentos.

### 3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A fim de analisar a microestrutura do compósito, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura em baixo vácuo. O equipamento utilizado, o MEV (microscópio eletrônico de varredura) ambiental Zeiss Evo LS- 15, está disponível no departamento de materiais e tecnologia da UNESP campus

Guaratinguetá. Foram realizadas análises do compósito antes e depois do condicionamento ambiental higrotérmico. Os dois corpos de prova de 10 mm x 10 mm x 2,5 mm utilizados foram previamente lixados e posteriormente secos, expostos a jato de ar, ionizados e metalizados com ouro antes de serem inseridos no MEV. Foi visualizada a parte frontal do compósito e o corte lateral.

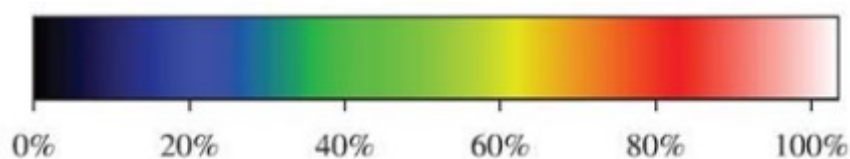
### 3.5.4 Microscopia óptica

Com a finalidade de se avaliar a qualidade estrutural do compósito, antes e depois do ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar, e analisar o efeito dos condicionamentos ambientais utilizou-se a microscopia óptica a partir do estereocópio Zeiss e o microscópio Epiphot 200 da Nikon disponível no departamento de materiais e tecnologia da UNESP, campus de Guaratinguetá.

### 3.5.5 Ultrassom

Realizou-se a inspeção da qualidade do laminado produzido com o auxílio do microscópio de inspeção acústica – métodos A-scan e C-scan utilizando um equipamento da empresa MATEC, modelo PSS-600 disponível no departamento de materiais e tecnologia da UNESP campus de Guaratinguetá. Esta análise foi realizada por imersão em água onde verificou-se as possíveis descontinuidades no compósito, acúmulo de resina, existências de falhas, delaminações ou poros, dentre outras. Para a realização do ensaio de ultrassom, utilizou-se uma placa do compósito com as dimensões de 300 mm x 300 mm x 2,5 mm. A Figura 13 representa a escala de cor do sinal de atenuação utilizada para analisar os mapas C-Scan, no qual em 100 %, todo sinal emitido (eco) representando que a região não possui vazios (alta densidade). Em 0 %, significa alta atenuação (baixa densidade), proporcional à impedância acústica (MILANESE, 2012).

Figura 13 – Escala de cores utilizada nos mapas C-Scan



Fonte: Milanese (2012)

### 3.5.6 Vibração via excitação por impulso

A análise de vibração via excitação por impulso foi realizada utilizando nove corpos de prova (3 corpos de prova sem condicionamento, 3 corpos de prova que sofreram condicionamento higrotérmico e 3 corpos de prova que sofreram condicionamento UV), possuindo dimensões aproximadas de 50 mm de comprimento, 10 mm de largura e 2,5 mm de espessura. Os ensaios foram realizados utilizando o equipamento nacional Sonelastic (ATCP engenharia física), disponível no departamento de materiais e tecnologia da UNESP, campus de Guaratinguetá. Seguindo a norma ASTM E 1876-15:2015, a fim de obter os módulos de elasticidade e de cisalhamento, utilizou-se o método das frequências naturais de

vibração, o qual as frequências de vibração são obtidas a partir de uma excitação por impulso (ASTM, 1876).

### **3.5.7 Digestão ácida**

O ensaio foi realizado a fim de determinar os conteúdos de fibra e vazios presentes no Laminado, mediante processo de digestão ácida da matriz polimérica em ácido sulfúrico. Tal técnica seguiu a norma ASTM D 3171 (ASTM, 2002). Para este ensaio, utilizou-se 5 corpos de prova (10 mm x 10 mm x 2,5 mm), dos quais foram pesados em balança analítica (0,0001 g) e imersos cada corpo de prova em um tudo de ensaio de 250 mL com ácido sulfúrico concentrado (20 a 25 mL). Após, o tubo de ensaio foi aquecido até o ácido fumer (em torno de 160°C). Este processo ocorreu entre duas a três horas controlando a temperatura da solução.

Quando a solução se tornou escura (ou seja quando começou a ocorrer a degradação da matriz polimérica), adicionou a solução de água oxigenada 50% (60 mL), de forma cuidadosa, a fim de clarear toda a solução e garantir completa oxidação da matriz polimérica do compósito. Após isso, as fibras de carbono soltas, resultantes da digestão ácida foram filtradas, lavadas com água destiladas e secadas em estufa a 100°C, durante uma hora, para que depois fossem pesadas. Mediante os resultados obtidos foi determinado o conteúdo volumétrico das fibras de carbono.

### **3.5.8 Efeito Higrotérmico**

O condicionamento higrotérmico se baseou na norma ASTM 5229/D5229M-92 procedimento B para laminados de compósitos que foram submetidos a ensaios mecânico em condição úmida. Para isto, utilizou-se uma câmara de condicionamento higrotérmico da marca Marconi modelo MA 835/UR, disponível no departamento de materiais e tecnologia da UNESP, campus de Guaratinguetá. O ensaio ocorreu a partir da exposição dos corpos de prova a determinada temperatura e teor de umidade, por 800 horas.

Para o controle de ganho de massa semanal, o condicionamento foi realizado em 3 amostras com dimensões aproximadas de 50 mm x 10 mm x 2,5 mm (que posteriormente ao condicionamento foram avaliados pelas técnicas de DMA e Vibração), em 5 amostras de 15 mm x 6 mm x 2,5 mm. (que posteriormente ao condicionamento foram avaliados pelo ensaio de cisalhamento interlaminar). Durante o condicionamento, observou-se a variação da massa semanalmente, acompanhando o ganho de massa das amostras e, por fim, os resultados foram analisados e comparados com os resultados dos ensaios em amostras que não sofreram condicionamento higrotérmico.

A norma recomenda que se utilize uma amostra de controle a fim de analisar se de fato o ensaio de condicionamento higrotérmico ocorreu de forma efetiva.

### **3.5.9 Radiação Ultravioleta**

Para realizar o ensaio de radiação ultravioleta, foi empregado a norma ASTM G 154, que reproduz, a partir de ciclos regulares de 8 horas e de 4 horas de condensação da água, os danos consequentes da exposição à luz do sol, chuva e orvalho radiação UV uma câmara de climatização com controle de irradiação solar.

As lâmpadas utilizadas no presente trabalho são UVA com  $0,76 \text{ E/m}^2$  de irradiação a 340 nm, por um período de 8 horas a  $60^\circ\text{C}$  seguida de 1 min de nebulização de água deionizada e 4 horas de condensação a  $50^\circ\text{C}$ . Para a realização deste ensaio foi utilizado uma câmara de climatização com controle de irradiação solar, disponível na faculdade de engenharia de Guaratinguetá, FEG-UNESP.

Os compósitos de fibra de carbono e resina furfurílica foram submetidos a um processo de envelhecimento por um período de 1200 horas. O condicionamento foi realizado em 3 amostras com dimensões aproximadas de 50 mm x 10 mm x 2,5 mm que posteriormente ao condicionamento foram avaliados pelas técnicas de DMA e vibração, e em 5 amostras de 18 mm x 6 mm x 2,5 mm que posteriormente ao condicionamento foram avaliados pelo ensaio de cisalhamento interlaminar.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA FURFURÍLICA

Para caracterizar de forma físico-química a resina furfurólica, realizou-se as medidas de pH, de viscosidade dinâmica e de umidade. O pH da resina foi medido de forma indireta ao adicionar uma pequena quantidade de água destilada à resina. Para encontra-lo utilizou-se tanto papel indicador quanto um pHmetro de bancada. O pH da resina furfurólica sintetizada foi de aproximadamente 3,0.

Ademais, a síntese da resina furfurólica sintetizada no presente trabalho apresentou os seguintes resultados, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados obtidos da caracterização da Resina Furfurólica Sintetizada

| Análise                                               | Resultado              |
|-------------------------------------------------------|------------------------|
| pH da resina furfurólica                              | 3,00                   |
| Viscosidade da resina furfurólica antes da destilação | 716 mPa.s              |
| Viscosidade da resina furfurólica após a destilação   | 777,5 mPa.s            |
| Densidade da resina furfurólica                       | 1,22 g/cm <sup>3</sup> |
| Umidade                                               | 1,55%                  |

Fonte: Produção do próprio autor

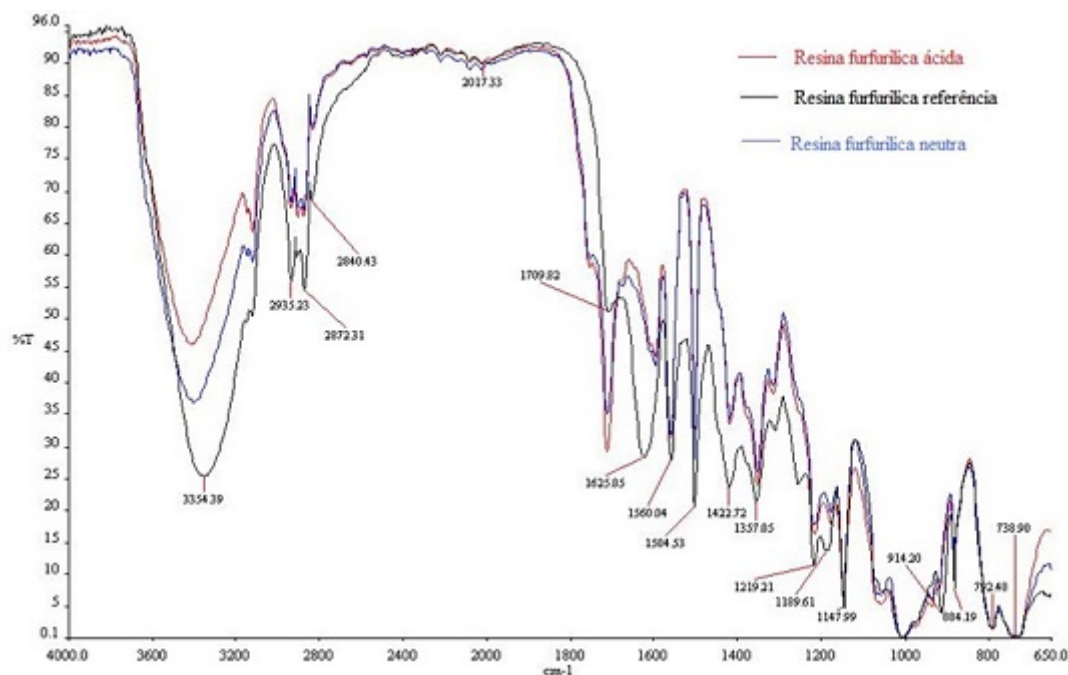
A análise de viscosidade dinâmica indicou os valores de 716 mPa.s antes da destilação e 777,5 mPa.s depois da destilação, valores próximos à literatura (BOTELHO, 1998). O teor de umidade encontrado foi de 1,55%. Em trabalhos anteriores (OISHI, 2013) constatou-se que para a redução da porosidade a utilização de resina furfurólica com viscosidade, pH e umidade no nível baixo estabelecido, 1500 mPa.s, pH ácido e 2% umidade, respectivamente, resultavam em materiais com qualidade superior.

Os valores de umidade e viscosidade da resina furfurólica encontrados estão dentro do padrão estabelecido no trabalho. Esperava-se um valor de umidade de até 5% a fim de obter um material compósito de qualidade sem a presença significativa de poros. Com relação a viscosidade da resina, esperava-se que seu valor fosse suficiente para que a matriz não escorresse além do molde no processo de prensagem, ao mesmo tempo que permitisse o espalhamento da matriz sobre as camadas de tecido de fibra de carbono. Sendo assim, utilizando tais padrões, notou-se que toda a resina foi moldada junto as fibras de carbono e formando o laminado final, sem que houvesse possíveis vazamentos.

#### 4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Utilizou-se a análise de FT-IR a fim de caracterizar as resinas sintetizadas e dessa forma compará-las com espectros de resinas obtidos da literatura. Na Figura 14 é apresentada uma comparação derivada dos resultados que foram obtidos das análises de FT-IR das resinas furfurólicas de referência, ácida e neutra.

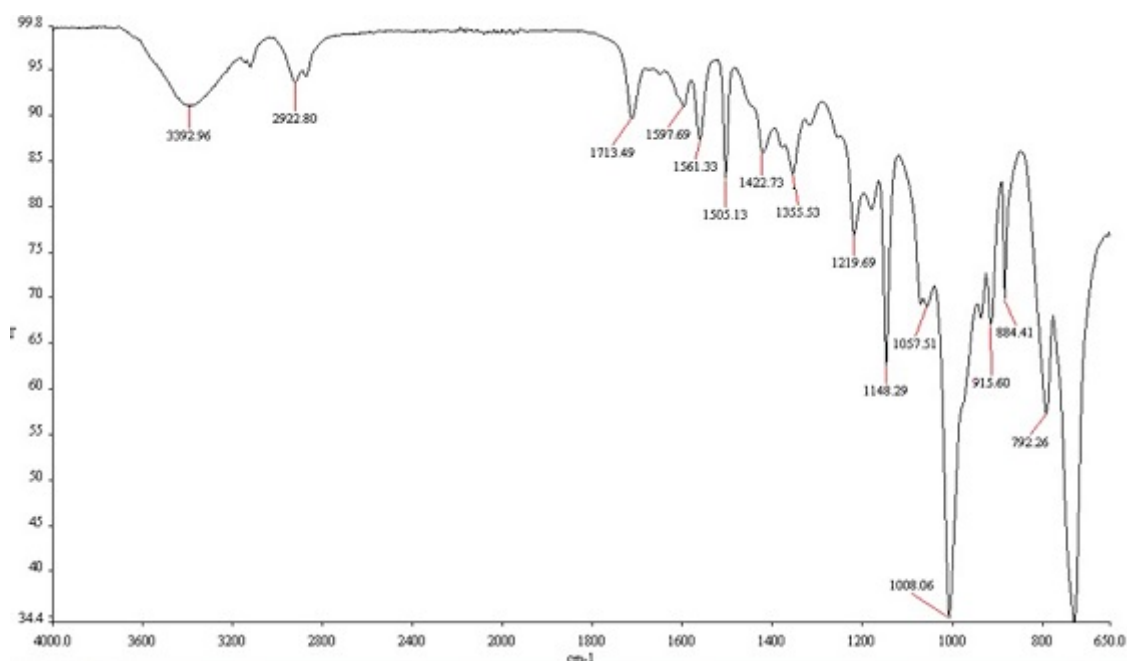
Figura 14 – FT-IR das resinas furfurílicas de referência, ácida e neutra



Fonte: Oishi (2009)

Comparando as curvas obtidas para os três padrões estudados por OISHI (2009) (Figura 11) observa-se na curva da resina sintetizada no presente trabalho (Figura 15) que os picos coincidem em sua maioria e estão próximos entre si, mostrando que a resina furfurílica produzida no presente trabalho encontra-se dentro do padrão e, portanto, evidenciando o sucesso da síntese.

Figura 15 – Curva obtida pelo ensaio de espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier da resina furfurílica sintetizada



Fonte: Produção do próprio autor

Na Tabela 2, baseada em dados da literatura, encontram-se listadas as principais atribuições

observadas nos espectros das resinas furfurílica de referência, ácida e neutra e as respectivas atribuições propostas.

Tabela 2 – Atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro FT-IR da resina furfurílica da literatura

| Nº de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Grupos                                         | Atribuição Proposta               |
|--------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 3413                           | OH com ligações de hidrogênio intermoleculares | $\nu$ O-H                         |
| 3120                           | Posições 3 e 4 do anel furano                  | $\nu$ C-H                         |
| 2935                           | Carbono saturado, CH <sub>2</sub>              | $\nu$                             |
| 2935                           | Carbono saturado, CH <sub>2</sub>              | C-H                               |
| 1713                           | Cetona alifática e/ou dicetona                 | $\nu$ C=O                         |
| 1561                           | Ligações –C=C- do anel furano                  | $\nu$ C=C                         |
| 1505                           | Ligações –C=C- do anel furano                  | $\nu$ C=C                         |
| 1420                           | -CH <sub>2</sub> -CO-                          | $\delta$ C-C-O (CH <sub>2</sub> ) |
| 1355                           | Ligações –C=C- conjugadas                      | $\nu$ C=C                         |
| 1218                           | Ligações C-O do álcool ou C-O-C do anel        | $\nu$ C-OH,                       |
| 1218                           | Ligações C-O do álcool ou C-O-C do anel        | $\nu$ C-O-C                       |
| 1150                           | Hidrogênios do anel ou C-O-H do álcool         | $\delta$ C-C-H,                   |
| 1150                           | Hidrogênios do anel ou C-O-H do álcool         | $\nu$ C-O                         |
| 1010                           | Anel furano                                    | $\nu$ C-O                         |
| 884                            | Hidrogênios do anel furano                     | $\delta$ C-C-H                    |
| 791                            | Hidrogênios do anel furano                     | $\delta$ C-C-H                    |
| 732                            | Hidrogênios do anel furano                     | $\delta$ C-C-H                    |

Fonte: Oishi (2009)

A partir de estudos anteriores (OISHI, 2009) é possível comparar as bandas encontradas no presente projeto com as bandas encontradas na literatura. Na Tabela 3, encontram-se listadas as principais bandas observadas nos espectros da resinas furfurílica sintetizada no projeto.

Tabela 3 – Atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro FT-IR da resina furfurílica sintetizada

| Nº de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Grupos                                         | Atribuição Proposta               |
|--------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 3392,96                        | OH com ligações de hidrogênio intermoleculares | <i>v</i> O-H                      |
| 3120                           | Posições 3 e 4 do anel furano                  | <i>v</i> C-H                      |
| 2922                           | Carbono saturado, CH <sub>2</sub>              | <i>v</i>                          |
| 2922                           | Carbono saturado, CH <sub>2</sub>              | C-H                               |
| 1713,49                        | Cetona alifática e/ou dicetona                 | <i>v</i> C=O                      |
| 1597,49                        | Ligações –C=C- do anel furano                  | <i>v</i> C=C                      |
| 1505,13                        | Ligações –C=C- do anel furano                  | <i>v</i> C=C                      |
| 1422,73                        | -CH <sub>2</sub> -CO-                          | $\delta$ C-C-O (CH <sub>2</sub> ) |
| 1355,53                        | Ligações –C=C- conjugadas                      | <i>v</i> C=C                      |
| 1219,69                        | Ligações C-O do álcool ou C-O-C do anel        | <i>v</i> C-OH,                    |
| 1219,29                        | Ligações C-O do álcool ou C-O-C do anel        | <i>v</i> C-O-C                    |
| 1148,29                        | Hidrogênios do anel ou C-O-H do álcool         | $\delta$ C-C-H,                   |
| 1148,29                        | Hidrogênios do anel ou C-O-H do álcool         | <i>v</i> C-O                      |
| 1008,06                        | Anel furano                                    | <i>v</i> C-O                      |
| 884,42                         | Hidrogênios do anel furano                     | $\delta$ C-C-H                    |
| 792,26                         | Hidrogênios do anel furano                     | $\delta$ C-C-H                    |
| 732                            | Hidrogênios do anel furano                     | $\delta$ C-C-H                    |

Fonte: Produção do próprio autor

Por meio da comparação das atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro FT-IR da resina furfurílica da literatura e sintetiza, pode-se concluir que a síntese da resina furfurílica ocorreu satisfatoriamente.

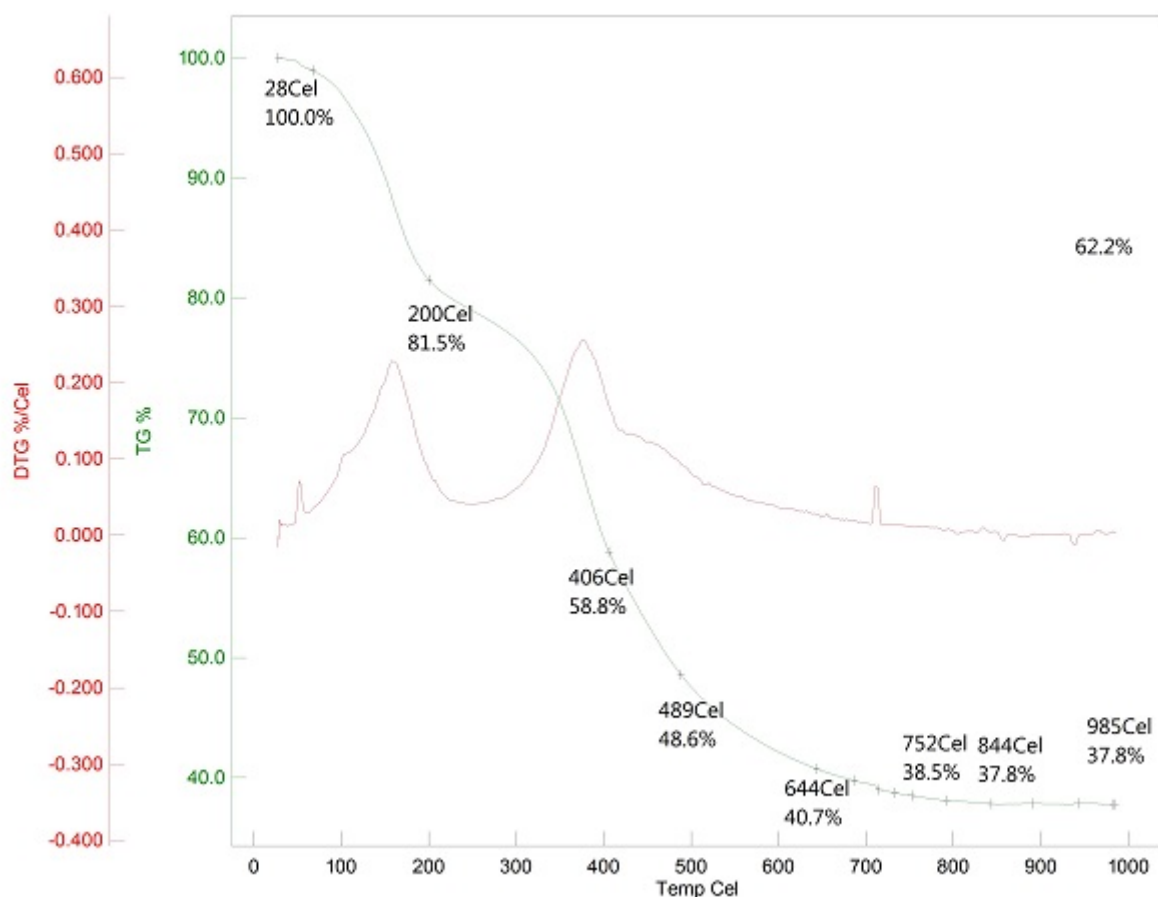
## 4.2 PARÂMETROS DE CICLO DE CURA

### 4.2.1 Análise por Termogravimetria

A Figura 16 mostra a curva característica da análise termogravimétrica (TGA) realizada em atmosfera de nitrogênio, da resina furfurílica, sintetizada e estudada neste referido trabalho. As curvas de termogravimetria apresentam a perda de massa em função da elevação da temperatura das amostras estudadas. Comumente, este estudo é fundamental para se ter conhecimento do perfil de perda de massa das amostras com o aumento da temperatura e para definir os teores de materiais voláteis e de resíduos os quais são encontrados na forma de carbono fixo e cinzas (CONEJO, 2015).

A análise da curva mostra que as perdas de massa ocorrem em sua grande maioria no intervalo de temperaturas de 100°C a 650°C, valores próximos aos encontrados em estudos anteriores. As perdas em temperaturas mais baixas ocorreram em decorrência de uma maior quantidade de monômeros livres (18,5%). Tal comportamento evidencia que há diferentes frações de massas molares sendo liberadas. O teor de resíduos do corpo de prova ensaiado foi de 37,8%. A temperatura na qual 50% de decomposição da massa ocorre, é considerada como um índice da estabilidade térmica do material (CARNEVAROLO Jr, 2007). Para as amostras estudadas, observou-se que esta redução da massa inicial ocorreu em 450°C.

Figura 16 – Curva obtida pela análise termogravimétrica



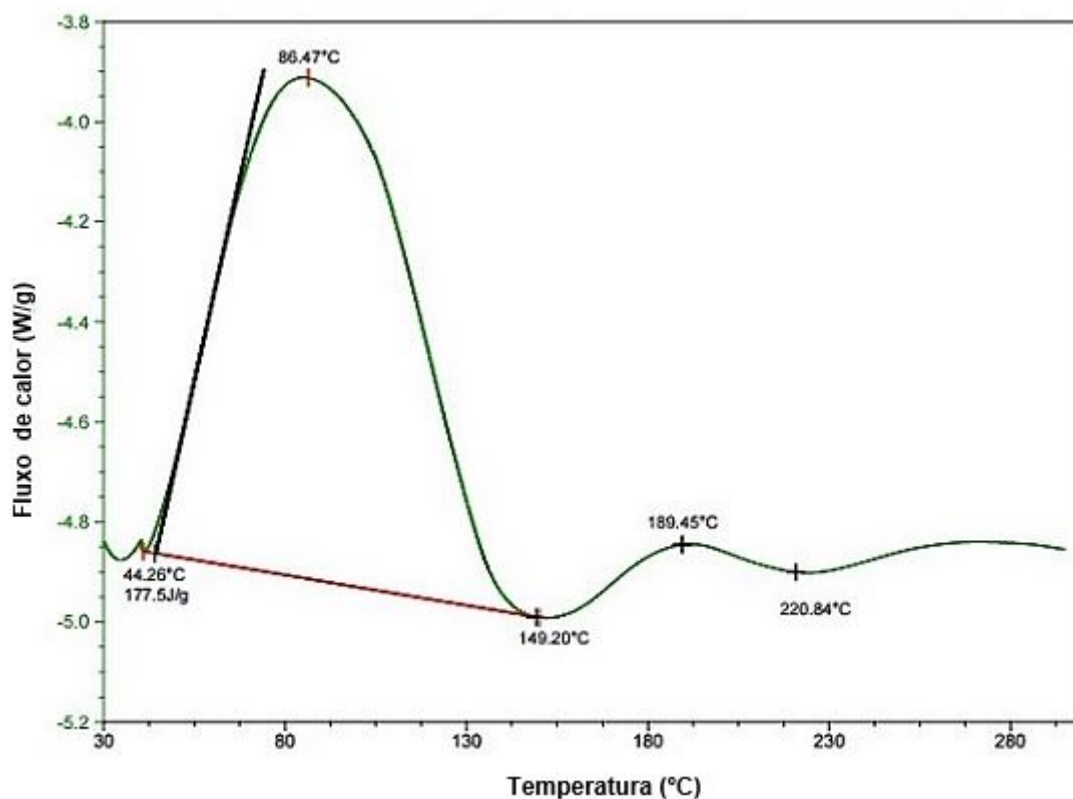
Fonte: Produção do próprio autor

#### 4.2.2 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial

A partir da curva obtida pela análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da amostra de resina furfurílica, é possível obter dados importantes que podem ser utilizados como parâmetros para o levantamento de um ciclo de cura apropriado, empregado na moldagem por compressão a quente.

A Figura 17 apresenta as curvas de DSC para a amostra de resina furfurílica. Na Tabela 4 são evidenciados os valores de temperaturas de pico, *onset*, *endset* e a variação de entalpia das resinas que foram analisadas. As reações de cura tratam-se de eventos exotérmicos. Já a vaporização de água e de subprodutos de baixa massa molar, que geram perda de massa de componentes da amostra, exemplificam eventos endotérmicos (CONEJO, 2015).

Figura 17 – Curva obtida pelo ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC)



fonte: Produção do próprio autor

Tabela 4 – Temperatura de pico, *onset*, *endset* e variação de entalpia das resinas furfurílicas.

| Temperatura de <i>onset</i> (°C) | Temperatura de pico (°C) | Temperatura de <i>endset</i> (°C) | $\Delta H$ (J/g) |
|----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------|
| 44.26                            | 86.47                    | 149.20                            | 177.5            |

Fonte: Produção do próprio autor.

Vale ressaltar que existe um outro evento exotérmico que começa logo em seguida ao ciclo de cura com temperatura de pico de 189,45 °C e de *endset* de 220,84 °C.

#### 4.3 PARÂMETROS DO PROCESSAMENTO

No primeiro teste de processamento via moldagem por compressão a quente, se utilizou de uma pressão de 2 MPa para prensagem. Como resultado, a resina que anteriormente havia sido impregnada nas fibras de carbono, vazou pelas bordas do molde. Consequentemente não foi possível obter o compósito, restando fibras de carbono empilhadas e soltas umas das outras e uma pequena quantidade de resina líquida impregnada.

A partir deste fato, decidiu-se trabalhar com pressões menores, que fossem suficientemente apropriadas para que ocorresse uma adesão do pré impregnado, sugerindo-se a pressão de 0,5 MPa. Posteriormente, utilizando esta pressão, foi possível obter um compósito de boa qualidade.

Em estudos anteriores deste mesmo estudo (CONEJO, 2015), as porcentagens de catalisadores que foram utilizadas, foram definidas a partir de análises viscosimétricas com o uso de isothermas a 25°C

para verificar o comportamento da viscosidade à temperatura ambiente e também a partir de curvas da viscosidade em função da temperatura a fim de encontrar as temperaturas de gel.

Nas análises utilizaram-se 1% e 2% de APTS(60% m/v). Como consequência das análises dos gráficos gerados de viscosidade em função da temperatura, e das análises das temperaturas de gel encontradas instante em que ocorre uma transformação irreversível de um líquido viscoso para um gel elástico (OISHI, 2009)(CONEJO, 2015), nos compósitos foi definido que seriam utilizados 1% de catalisador, uma vez que com a adição de catalisadores a viscosidade da resina se tornava crescente, e uma maior temperatura de gel se tornava interessante a fim de controlar melhor o processo de cura.

Sendo assim, foi definido que todo o processo de síntese da resina furfurílica seria realizado novamente, portanto tendo uma nova resina sintetizada, foram feitas novas análises mediante uso do DSC afim de analisar o comportamento do ciclo de cura da resina com o uso de determinada porcentagem de catalisador APTS. Após as análises foi definido o uso de 1% de catalisador que encontrou com esse valor uma temperatura de gel muito próxima a temperatura de gel encontrada para a porcentagem de catalisador utilizada anteriormente (aproximadamente 86°C).

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO OBTIDO

##### 4.4.1 Digestão ácida

Como apresentado anteriormente, foram realizados ensaios de digestão ácida com o intuito de confirmar as frações volumétricas de reforço e matriz utilizados no laminado processado. Como esperado, após a realização da análise, toda a matriz foi digerida pelo ácido. A Tabela 5 apreseta a média dos resultados do teor de fibras de carbono nos laminados avaliadosn neste estudo, tendo sido avaliadas 5 amostras. Os valores encontrados quanto ao teor volumétrico de fibras de carbono foram próximos aos valores encontrados na literatura para compósitos aeronáuticos (aproximadamente 60%).

Tabela 5 – Valores dos teores de fibras de carbono nos laminados processados.

| Massa específica RF       | Massa específica FC       | Teor Volumétrico FC |
|---------------------------|---------------------------|---------------------|
| 1,22 (g/cm <sup>3</sup> ) | 1,77 (g/cm <sup>3</sup> ) | 61,20 ± 5,49(%)     |

Fonte: Produção do próprio autor.

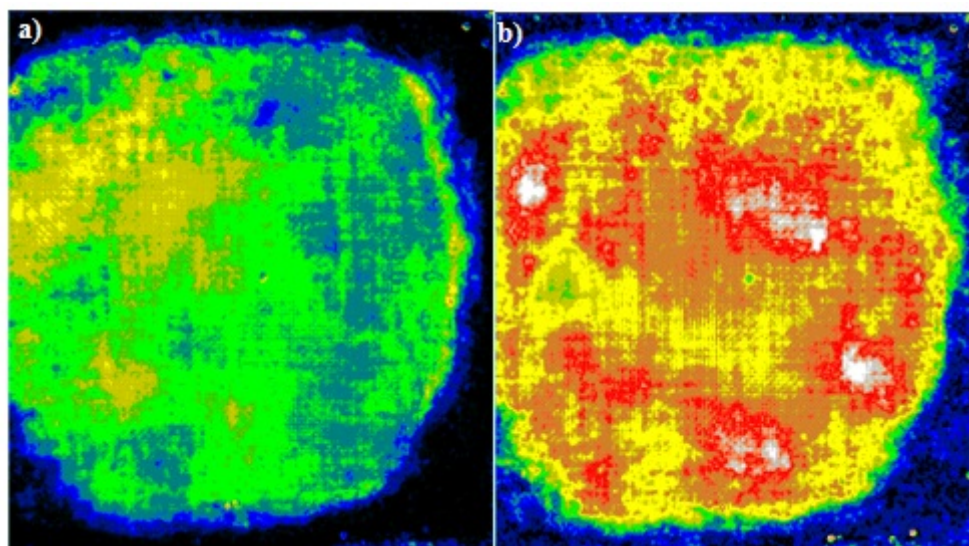
Entretanto, levando em consideração o volume de cada amostra, a porcentagem volumétrica de poros e vazios foi de  $6,68 \pm 2,12$  %, demonstrando uma porcentagem de poros e vazios relativamente alta para compósitos estruturais, que deve ser inferior a 2%. Este ensaio complementa o ensaio de ultrassom no que se refere a quantidade de poros e vazios no laminado, podendo constatar a presença de vazios no compósito.

##### 4.4.2 Ultrassom

A Figura 18 apresenta os resultados obtidos da placa de resina furfurílica/fibras de carbono após ser submetida ao ensaio de ultrassom. A partir destes resultados, foi observado que o compósito apresentou uma certa homogeneidade no que diz respeito à distribuição da matriz polimérica, sendo possível notar apenas próximo da região das bordas a presença atenuante de fibra de carbono. Portanto

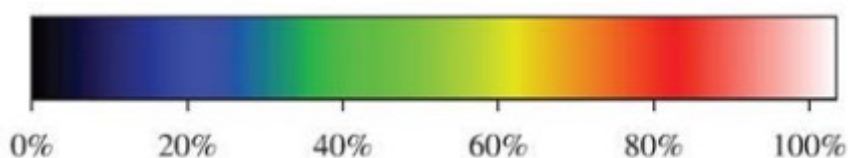
não apresentou grandes problemas referentes à delaminações e/ou conteúdo de vazios, como pode ser constatado pelo nível parcialmente homogêneo de atenuação (presença de uma coloração parecida e próxima, com relação à escala de cores, ao longo de toda a amostra), tendo algumas regiões com uma certa percentagem a mais de resina demonstrada pela coloração avermelhada, e algumas regiões com áreas mais escuras. Pode-se concluir que a amostra apresentou uma boa compactação das camadas. Entretanto em certos pontos, ainda é possível observar certa atenuação mais baixa.

Figura 18 – Ultrassom C-Scan do compósito de fibra de carbono/resina furfurílica. À esquerda (a) vista de costa; e à direita (b) vista de frente



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 19 – Escala de cores utilizada nos mapas C-Scan



Fonte: Milanese (2012)

#### 4.5 INFLUÊNCIA DOS CONDICIONAMENTOS AMBIENTAIS NA CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO

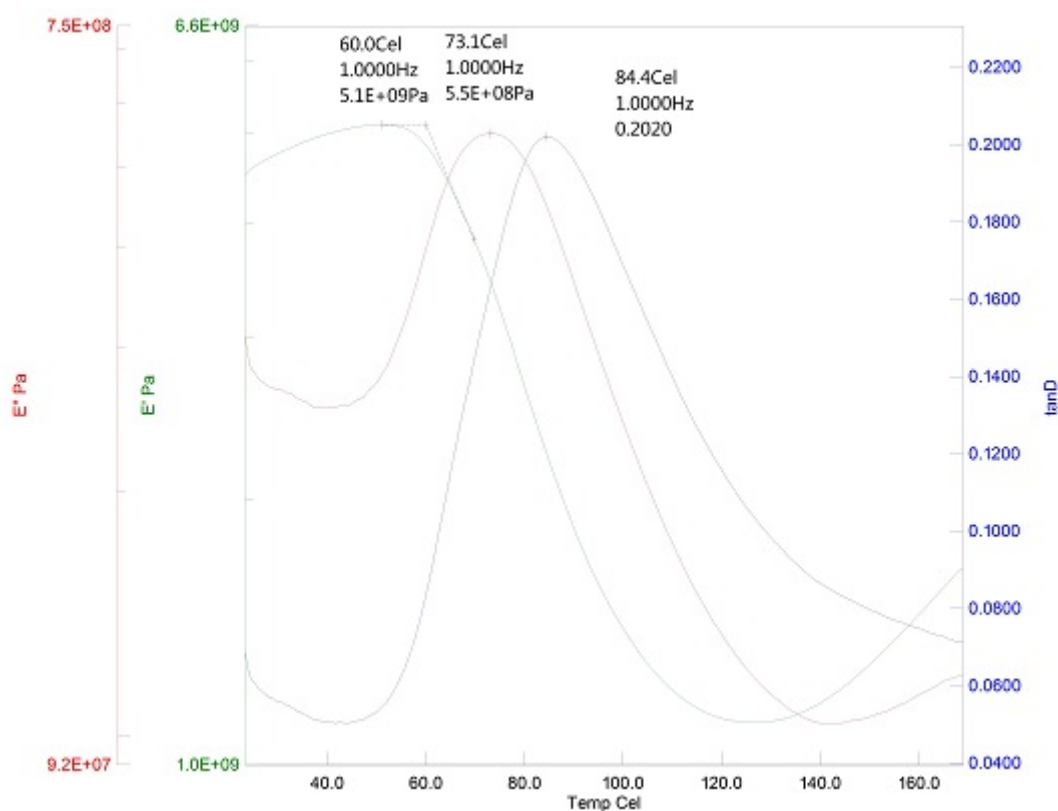
A umidade que é absorvida nos compósitos de matriz polimérica é capaz de ocasionar uma redução da resistência mecânica e rigidez do compósito visto que ocorre o efeito de plasticização da matriz, ocasionando no enfraquecimento da interface fibra/matriz. Quando se deseja utilizar as propriedades por um período longo, é necessário considerar ação desse mecanismo de degradação da matriz de origem polimérica (BATISTA, 2012)(REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011). Notou-se que a absorção máxima do compósito de referência (dimensões de 40mm x 40mm) foi de 31,25%. Percebeu-se que nos primeiros dias de medida a concentração de umidade aumenta linearmente com o tempo.

### 4.5.1 Análise dinâmico-mecânica

A partir da análise dinâmico-mecânica, pode-se determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), de diversas formas. A temperatura *onset* da curva de módulo de armazenamento ( $E'$ ) é uma das formas de se determinar a  $T_g$  visto que é a primeira a apresentar as variações durante o aquecimento. O módulo de perda ( $E''$ ), mecanismo de dissipação de energia, mostra como foi a adesão interfacial dos compósitos, visto que se for fraca este tende a dissipar mais energia. O Tan Delta (razão entre o módulo de perda e de armazenamento), no entanto é considerado como um parâmetro indicativo de capacidade de amortecimento do material que está sendo ensaiado, fornecendo um balanço entre as fases elástica e viscosa da estrutura polimérica (BATISTA, 2012). Estes parâmetros, portanto, são interessantes para analisar e relacionar com as mudanças ocorridas devido à umidade (efeito higrotérmico) e radiação.

A Figura 20 é o gráfico gerado pela análise dinâmico mecânica do laminado sem condicionamento. Vide resultados da Tabela 6:

Figura 20 – Resultados de DMA sem condicionamento ambiental



Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 6 – Valores encontrados no ensaio de DMA sem condicionamento

| Resultado | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Média          |
|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------|
| E'        | 60,0 °C   | 59,3°C    | 58,9°C    | 59,4 ± 0,56 °C |
| E''       | 73,1 °C   | 73,0 °C   | 72,3 °C   | 72,8 ± 0,44 °C |
| Tan Delta | 84,4 °C   | 84,2 °C   | 84,0 °C   | 84,2 ± 0,2 °C  |
| Média     | 72,5 °C   | 72,2 °C   | 71,7 °C   | 72,1 ± 0,25 °C |

Fonte: Produção do próprio autor

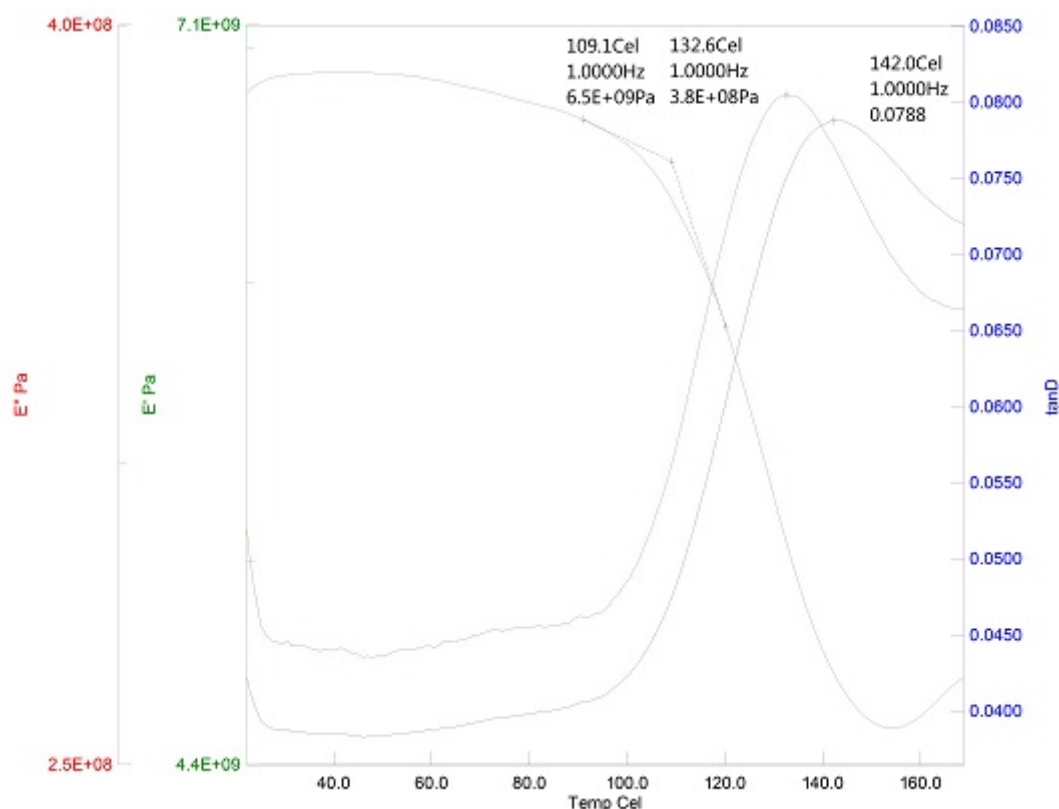
A Figura 21 evidencia as curvas da análise de DMA do laminado após sofrer o condicionamento higrotérmico. Verifica-se que o módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e Tan Delta sofreram um aumento após o condicionamento. Pode-se inferir que a temperatura de transição vítrea média após condicionamento higrotérmico é de 126,5 °C, evidenciando uma melhora nas condições de trabalho.

Levando em consideração que o módulo de armazenamento sofreu um aumento após condicionamento higrotérmico, evidencia-se de princípio que não houve o efeito de plasticização (causado pelo enfraquecimento ou destruição da cadeia polimérica).

Em relação ao módulo de perda (E''), infere-se que o compósito ao apresentar aumento no módulo de perda após o condicionamento higrotérmico, sofreu uma redução na adesão interfacial como é possível observar na Tabela 7 (BATISTA, 2012).

Notou-se que houve uma grande mudança na capacidade de amortecimento dos corpos de prova com o condicionamento higrotérmico.

Figura 21 – Resultados de DMA com condicionamento higrotérmico



Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 7 – Valores encontrados no ensaio de DMA com condicionamento Higrotérmico

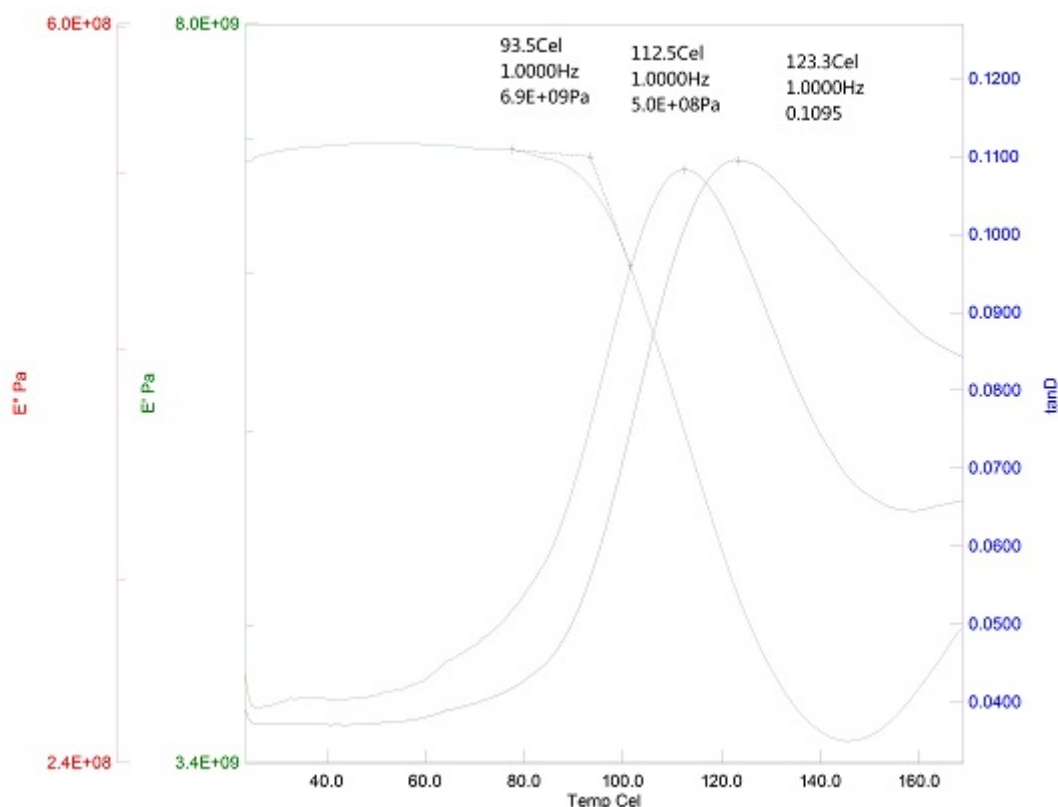
| Resultado | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Média           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| E'        | 109,1 °C  | 108,1 °C  | 108,6°C   | 108,6 ± 0,5 °C  |
| E''       | 132,6 °C  | 127,8 °C  | 129,5 °C  | 130,0 ± 2,43 °C |
| Tan Delta | 142,0 °C  | 139,7 °C  | 141,4 °C  | 141,0 ± 1,19 °C |
| Média     | 127,9 °C  | 125,2 °C  | 126,5 °C  | 126,5 ± 1,35 °C |

Fonte: Produção do próprio autor

A Figura 22 evidencia as curvas da análise de DMA do laminado após sofrer o condicionamento por radiação UV. Verifica-se que o módulo de armazenamento (E'), o Tan Delta, e o módulo de perda (E''), sofreram um aumento da temperatura de transição vítrea. Pode-se inferir que a temperatura de transição vítrea média após condicionamento por radiação UV é de 108,5 °C, evidenciando uma melhora nas condições de trabalho (Tabela 8).

O módulo de armazenamento sofreu um aumento após condicionamento por radiação UV, evidenciando-se de princípio dessa forma que não houve o efeito de plasticização. Além disso, o compósito apresentou aumento no módulo de perda, após o condicionamento por radiação UV, tendendo a dissipar mais energia, o que pode levar a conclusão de que a radiação pode ter sido severa o suficiente para romper ligações químicas do polímero mediante a fotoxidação. Ademais, notou-se que houve uma grande mudança na capacidade de amortecimento dos corpos de prova com o condicionamento por radiação UV, devido à mudança no Tan Delta. A Tabela 9 apresenta uma comparação entre as temperaturas de transição vítrea sem condicionamento e com condicionamento higrotérmico e por radiação UV.

Figura 22 – Resultados de DMA com condicionamento por radiação UV



Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 8 – Valores encontrados no ensaio de DMA com condicionamento UV

| Resultado | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Média           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| E'        | 93,5 °C   | 91,6 °C   | 92,8 °C   | 92,6 ± 0,96 °C  |
| E''       | 112,5 °C  | 108,8 °C  | 111,5 °C  | 110,9 ± 1,91 °C |
| Tan Delta | 123,3 °C  | 119,9 °C  | 122,4 °C  | 121,9 ± 1,76 °C |
| Média     | 109,8 °C  | 106,8 °C  | 108,9 °C  | 108,5 ± 1,54 °C |

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 9 – Temperatura de transição vítrea sem condicionamento ambiental, sob condicionamento higrotérmico e sob condicionamento UV

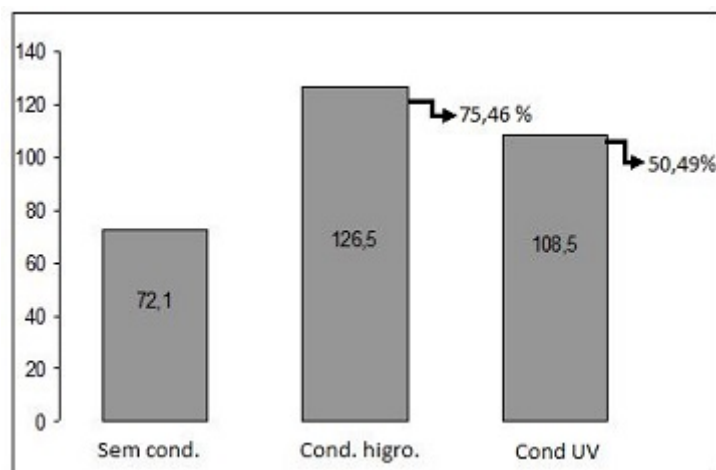
| DMA     | Sem Cond.      | Cond. Higrotérmico | Cond. Radiação UV |
|---------|----------------|--------------------|-------------------|
| Temp Tg | 72,1 ± 0,25 °C | 126,5 ± 1,35 °C    | 108,5 ± 1,54 °C   |

Fonte: Produção do próprio autor

A Figura 23 apresenta um gráfico comparativo das temperaturas de transição vítrea antes e após os condicionamentos ambientais. Nota-se que após o condicionamento higrotérmico, houve um aumento de 75,46% na temperatura de transição vítrea. Enquanto isso, houve um aumento de 50,49% na temperatura de transição vítrea após o condicionamento por radiação UV.

Nos ensaios de DMA após os condicionamentos ambientais, foram observados um significativo aumento nos valores de Tg devido ao início de um processo de reticulação causado pelo aumento das ligações cruzadas, tornando um processo irreversível devido às interações dipolo-dipolo e induzido

Figura 23 – Comparação das transições vítreas encontradas pela análise de DMA



Fonte: Produção do próprio autor

pela presença das moléculas de água. Possivelmente este efeito ocorra uma vez que existe um segundo evento exotérmico após a cura apresentado na Figura 17 (curva obtida pelo ensaio de DSC). Possivelmente pode-se tratar de uma pós cura, ou segunda cura na qual acontecerá o processo de reticulação e produção de ligações cruzadas.

#### 4.5.2 Ensaios de ILSS

A partir da análise das curvas obtidas do ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS), foi observado que o laminado de resina furfurílica/fibras de carbono apresentou um comportamento semelhante de deformação elástica antes de falhar. O compósito apresentou um crescimento monotônico da tensão e ao atingir o valor máximo de tensão de cisalhamento, ocorreu uma redução abrupta de carga assim assim como era esperado para tal ensaio. Este comportamento é característico de uma fratura frágil, semelhante a fraturas observadas em compósitos de resina epóxi que possuem resistência ao cisalhamento interlaminar de 88,3 MPa (QIAN et al., 2012). Com relação aos resultados da resistência máxima ao cisalhamento das amostras que sofreram condicionamento higrotérmico e condicionamento por radiação UV percebe-se que a interface fibra/matriz a princípio não foi afetada. A variação no resultado de ILSS pode ter ocorrido devido a indução de um processo de reticulação promovido pela ciclagem térmica (vide Tabela 10).

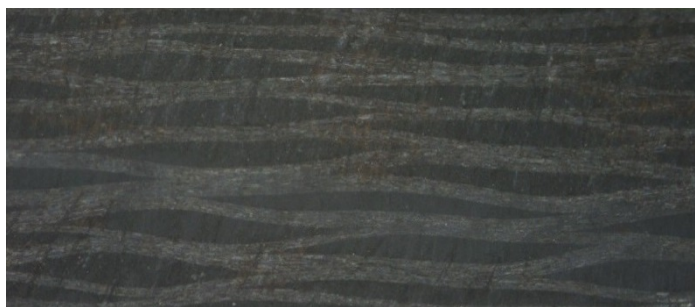
Tabela 10 – Resultado das análises de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)

| Ensaio ILSS (MPa) | Sem Cond.    | Cond. Higrotérmico | Cond. Radiação UV |
|-------------------|--------------|--------------------|-------------------|
| Compósito RF/FC   | 29,14 ± 1,38 | 34,37 ± 3,81       | 36,35 ± 3,74      |

Fonte: Produção do próprio autor

A partir das análises de microscopia foi possível analisar as falhas causadas pelo ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar e assim validar os ensaios de acordo com a norma ASTM D2344 (STANDARD, 2007). Nas Figuras 24 e 25 representam respectivamente as microscopias antes e depois de uma amostra submetida ao ensaio de ILSS.

Figura 24 – Seção transversal do compósito antes do ensaio de cisalhamento interlaminar (sem condicionamento)



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 25 – Seção transversal do compósito depois do ensaio de cisalhamento interlaminar (sem condicionamento)

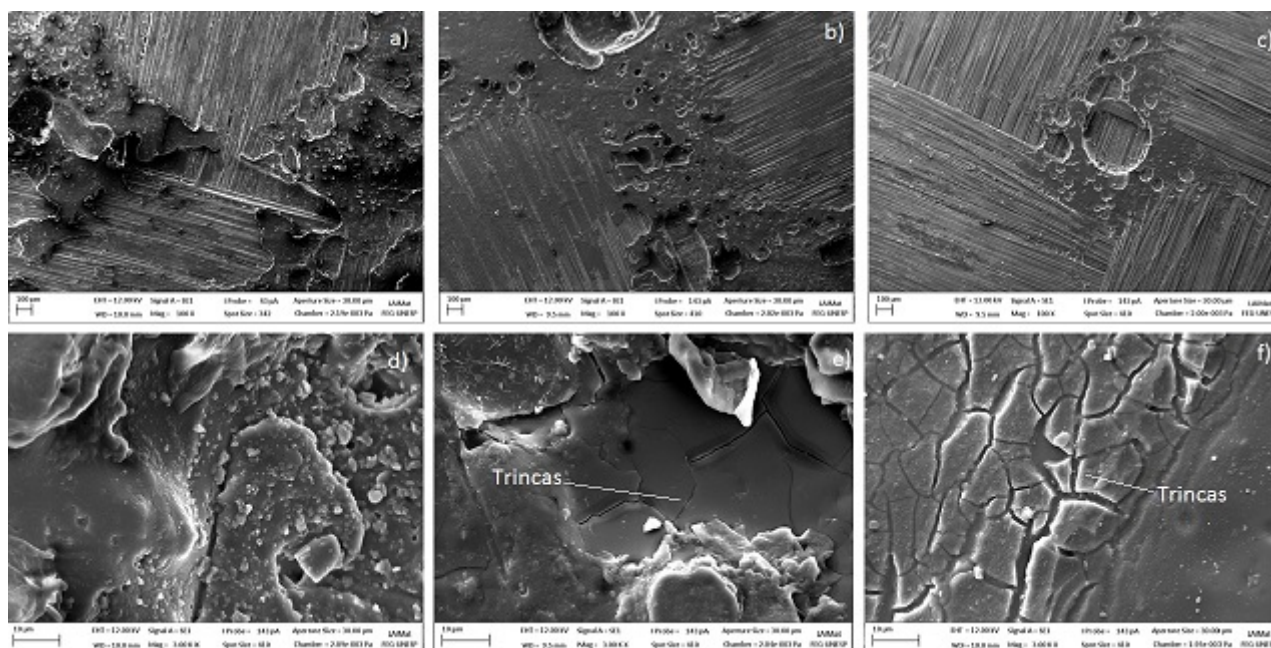


Fonte: Produção do próprio autor

#### 4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 26, encontram-se imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do laminado sem condicionamento (a) e após o condicionamento higrotérmico (b) e condicionamento por radiação UV (c) em 100x de aumento e sem condicionamento (d) e após o condicionamento higrotérmico (e) e condicionamento por radiação UV (f) em 3000x.

Figura 26 – Imagem obtida pelo MEV do compósito de fibra de carbono/ resina furfurúlica vista frontal - 100 x (a) Sem condicionamento; (b) Com condicionamento higrotérmico; (c) Com condicionamento UV e vista frontal 3000 X (d) Sem condicionamento, (e) Com condicionamento higrotérmico e (f) Com condicionamento UV



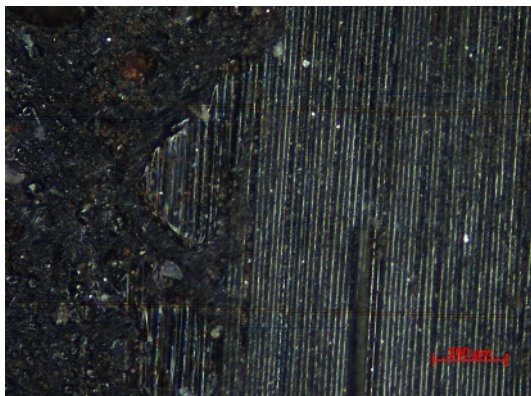
Fonte: Produção do próprio autor

É possível evidenciar pelas imagens que houve a perda de massa da resina no compósito tanto no condicionamento higrotérmico quanto no condicionamento por radiação UV. Além disso é possível observar a presença de trincas tanto após o condicionamento ambiental via efeito higrotérmico, quanto por radiação UV (comumente esperado neste tipo de condicionamento ambiental, onde as trincas estão mais evidentes em número e tamanho comparado as amostras que sofreram efeito higrotérmico). Também é possível observar que no condicionamento por efeito higrotérmico houve o efeito de plasticização em determinados pontos, porém conforme resultados dos ensaios mecânicos pode-se confirmar que esse comportamento não se deu em toda a superfície das amostras.

#### 4.5.4 Microscopia Óptica

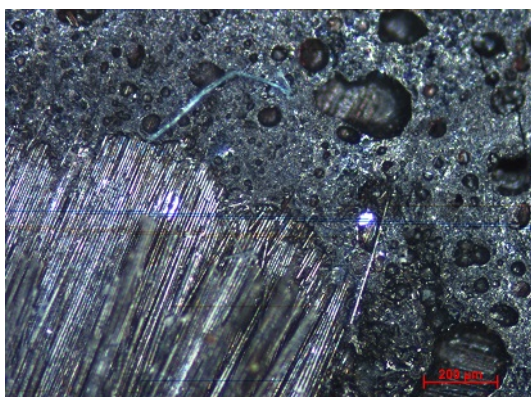
As Figuras 27, 28, 29 apresentam respectivamente as microscopias ópticas realizadas nos corpos de prova que não sofreram condicionamento ambiental e para aqueles que sofreram condicionamento higrotérmico e por radiação UV.

Figura 27 – Microscopia óptica - Compósito sem condicionamento



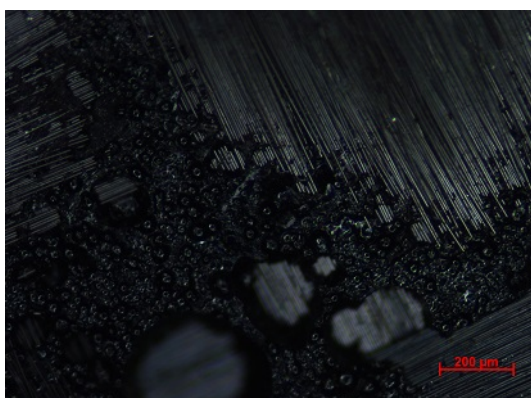
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 28 – Microscopia Optica - Compósito condicionamento higrotérmico



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 29 – Microscopia Optica - Compósito com condicionamento por radiação UV



Fonte: Produção do próprio autor

A partir da análise das imagens pode-se averiguar que a fase reforço foi afetada em alguns pontos após ambos os condicionamentos ambientais, sendo possível observar que algumas fibras foram desprendidas, o que a princípio prejudica a interface fibra/matriz e portanto é determinante na alteração das propriedades do compósito. Entretanto, a interface não foi totalmente prejudicada como pode ser averiguado pelo resultados das análises mecânicas e viscoelásticas. Aliado a isso,

analisando em conjunto imagens feitas ao longo do compósito, é possível perceber que mesmo antes dos condicionamentos ambientais, desde o início existia poros e vazios na superfície dos corpos de provas. Observou-se entretanto que tanto as amostras que sofreram condicionamento higrotérmico quanto as que sofreram condicionamento por radiação UV, apresentaram visualmente considerável aumento na quantidade e no tamanho de poros da superfície, mostrando que de fato a penetração de água em períodos superiores a 30 dias, afetam a estrutura.

Tratando especificamente da absorção da água ocorrida pelo efeito higrotérmico, como já foi discutido, sabe-se que esta ocorre por processos reversíveis e irreversíveis podendo ocorrer de 3 formas. Os corpos de prova passaram pelos 3 tipos de processos de absorção de água, entretanto como as amostras permaneceram mais de três semanas em condicionamento, pode-se inferir que houve o aumento da densidade de reticulação pela formação das ligações cruzadas. Ademais, analisando comparativamente a imagem obtida antes e após o condicionamento por radiação UV, nota-se que houve visivelmente uma mudança na coloração da superfície do corpo de prova e a presença abundante de pequenos poros. Outro fator que reafirma o desvio padrão nos resultados de resistência ao cisalhamento interlaminar é a distribuição heterogênea de matriz na fibra, o que é visto nas análises de microscopia óptica.

#### 4.5.5 Vibração

A Tabela 11 apresenta os resultados dos módulos de elasticidade (E) do compósito de fibra de carbono/resina furfurílica que não sofreu condicionamento e com condicionamento ambiental higrotérmico e por radiação UV e uma comparação com os resultados obtidos compósito de poliamida 6,6/fibras de carbono (FOGAÇA, 2015).

Tabela 11 – Comparação do módulo de elasticidade do compósito de fibra de carbono/resina furfurílica e compósito de poliamida 6,6/fibra de carbono

| Vibração - E (GPa) | Sem Cond.        | Cond. Higrotérmico | Cond. Radiação UV |
|--------------------|------------------|--------------------|-------------------|
| RF/FC              | 59,3 ± 6,6 (GPa) | 79,7 ± 6,7(GPa)    | 92,1 ± 8(GPa)     |
| Poliamida 6,6/FC   | 40,1 ± 1,6 (GPa) | 42,4 ± 2,2 (GPa)   | 44,1 ± 2,1(GPa)   |

Fonte: Produção do próprio autor

Mediante análise dos resultados, é possível destacar que o aumento no módulo de elasticidade pode representar um aumento na capacidade de amortecimento do material, e preservação da integridade da interface deste material e tal comportamento também ocorreu nos compósitos de Poliamida 6,6/FC. Ainda assim percebe-se um alto desvio padrão devido a heterogeneidade de distribuição de matriz.

Os valores do módulo de elasticidade do compósito de resina furfurílica e fibra de carbono se mostraram superiores aos do compósito de Poliamida 6,6/FC. Aliado a isso o aumento do módulo de elasticidade do compósito trabalhado foi muito mais expressivo quando comparado ao aumento do módulo de elasticidade do compósito de Poliamida/6,6 FC. Houve um aumento de 34,46% e 55,33% respectivamente após o condicionamento higrotérmico e condicionamento por radiação UV no compósito produzido no presente trabalho. Evidencia-se que não houve o efeito de plasticização uma vez que este pode ocasionar na diminuição da rigidez e, em conseqüência, na redução dos módulos

de elasticidade, comportamento que não ocorreu. Estes resultados também são concordantes com os observados a partir da análise de DMA(BATISTA, 2012).

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, podem ser listadas as seguintes conclusões

- A síntese da resina furfurílica foi realizada com sucesso, como pôde ser observado a partir dos resultados obtidos da caracterização da mesma.

- Por termogravimetria pode-se observar que as amostras produzidas possuem voláteis associados, uma vez que as amostras perdem massa em temperaturas relativamente baixas.

- No processamento via moldagem por compressão a quente do laminado fibra de carbono/resina furfurílica, visando a obtenção de um compósito de qualidade fez-se necessário realizar um aumento gradativo de temperatura baseando-se no ciclo de cura da resina, de modo que se utilizou um intervalo de temperaturas aproximado aos valores referentes as temperaturas de *onset* e *endset* obtidas nas análises realizadas (50°C - 150°C). Isso, pois, acima desse intervalo de temperatura nota-se o início da degradação da resina.

- A partir da análise dinâmico-mecânica sem condicionamento obteve-se uma Tg média de 72,1 °C. Notou-se que após os condicionamentos ambientais, a Tg teve um aumento, apresentando os valores de 126,5 °C e 108,5 °C respectivamente para o condicionamento higrotérmico e por radiação UV. Em ambos os condicionamento pode-se concluir inicialmente por este ensaio que não se notou o efeito de plasticização. Porém, após o condicionamento higrotérmico, os corpos de prova sofreram, uma redução na adesão interfacial. Observou-se que a radiação pode ter sido severa o suficiente para romper ligações químicas do polímero mediante a fotoxidação. Ademais, notou-se que houve uma grande mudança na capacidade de amortecimento do compósito para ambos os condicionamentos.

- Após os condicionamentos ambientais (tanto higrotérmico quanto por radiação UV) notou-se um pequeno aumento na resistência ao cisalhamento interlaminar do laminado que pode ser causado pela preservação da interface fibra/matriz e pelo desvio padrão devido a heterogeneidade de distribuição de matriz.

- O compósito estrutural de fibra de carbono com resina furfurílica foi processado satisfatoriamente, a partir da técnica de moldagem de compressão a quente, como comprovado pelas análises de caracterização utilizadas. Futuramente se espera um aumento no uso de bioresinas, como a furfurílica, como alternativa as fontes de petróleo. Portanto, esse compósito pode ser considerado como um substituto da resina fenólica, por exemplo, nos componentes internos de aeronaves, onde não há grandes incidências de agentes ambientais. Já que a resina furfurílica apresenta uma sensibilidade quando submetida ao condicionamento higrotérmico e por radiação UV quando submetida a longos períodos de exposição.

### 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudos complementares deverão ser realizados para considerar a utilização desta resina em substituição às já existentes para aplicações aeronáuticas, quando o foco do estudo se restringir a aplicações primárias (estruturais).

## REFERÊNCIAS

- ADAMS, D. F.; BUSSE, J. M. Proceedings of 49<sup>o</sup> symposium of society for the advancement of material and process engineering. In: **Suggested Modifications of the Short Beam Shear Test Method**. Long Beach, California - United States of America: SAMPLE, 2004.
- ANCELOTTI Jr, A. C. **Efeitos da Porosidade na Resistência ao Cisalhamento e nas Propriedades Dinâmicas de Compósitos de Fibra de Carbono/Resina Epóxi**. Dissertação — Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724**: informação e documentação. Rio de Janeiro, 2011.
- ASTM, D. 3171-99. standard test method for constituent content of composite materials. **Annual book of ASTM standards**, West Conshohocken, PA, 2002.
- ASTM, E. **Standard test method for dynamic young's modulus, shear modulus, and poisson's ratio by impulse excitation of vibration**. [S.l.: s.n.], 1876.
- AZEVEDO, A. D. de; MOTHE, C. G. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo - SP - Brasil: iEditora, 2002.
- BATISTA, N. L. **Influência das intempéries nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos PEI/fibras de carbono**. 2012, 114 p. Dissertação (Mestrado em Materiais e Processos de Fabricação) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2012.
- BOTELHO, E. **Estudo reológico de resinas fenólicas e furfurílicas na obtenção de materiais carbonosos**. 1998, 163 p. Dissertação (Curso de Física) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São Jose dos Campos, Brasil, 1998.
- BOTELHO, E. **Compósitos aeronáuticos processados a partir de fibras de carbono impregnadas com poliamida 6/6 via processo de polimerização interfacial**. 2002, 272 p. Tese (Curso de Engenharia Aeronáutica) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.
- BRITO Jr, A. R. **Caracterização dinâmico-mecânica de compósitos metal-fibra e compósitos de fibras de carbono/resina epóxi para uso aeronáutico**. Dissertação (Mestrado) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP - Brasil, 2007.
- BURAKOWSKI, L. **Estudo da Interface de Compósitos Termoplásticos Estruturais Processados a Partir de Fibras de Carbono com Superfícies Modificadas**. 2001, 189 p. Tese (Mestrado em Ciências) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro, RJ - Brasil: LTC, 2006.
- CÂNDIDO, G. M. **Influência do condicionamento ambiental na resistência à delaminação de borda livre em compósitos avançados**. 2001, 200 p. Tese (Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP - Brasil, 2001.
- CARNEVAROLO Jr, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo - SP - Brasil: Artliber Editora, 2007.
- CHEN, X.; GUO, Q.; MI, Y. Bamboo fiber-reinforced polypropylene composites: A study of the mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, n. 10, p. 1891–1899, 1998.

CHOURA, M.; BELGACEM, N. M.; GANDINI, A. Acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: mechanisms of chromophore formation and cross-linking. **Macromolecules**, v. 29, n. 11, p. 3839–3850, 1996.

CONEJO, L. dos S. **Obtenção e caracterização térmica de compósitos nanoestruturados de resina fenol-furfurilica/CNT**. 2015, 94 p. Dissertação (Curso de Engenharia Mecânica) — Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

COSTA, A. P. **Efeito do condicionamento ambiental em compósitos soldados de PPS/Fibras contínuas**. 2011, 134 p. Dissertação (Curso de Engenharia Mecânica) — Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

COSTA, M. L. **Efeito do conteúdo de vazios no comportamento mecânico de compósitos avançados carbono/epóxi e carbono/bismaleimida**. 2002, 175 p. Tese (Doutorado em Ciências) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

COSTA, M. L.; ALMEIDA, S. F. M. de; REZENDE, M. C. Efeito higrotérmico no comportamento dinâmico-mecânico e na interface de compósitos poliméricos. In: XV CBECIMAT, XV., 2002, Natal. **Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. São José dos Campos, 2002. p. 1685–1695.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. Estabelecimento de ciclo de cura de pré-impregnados aeronáuticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 224–231, 2005.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; PARDINI, L. C. Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 2, p. 37–44, 1999.

CUNHA, J. A. P.; COSTA, M. L.; REZENDE, M. C. Influência de diferentes condições higrotérmicas na resistência à tração de compósitos de fibra de carbono/epóxi modificada. **Polímeros**, v. 16, n. 3, p. 193–201, 2006.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. Princípios e aplicações de análise térmica. **Material de Apoio, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo**, 2012.

DIÓGENES, H. J. F. et al. Determinação do módulo de elasticidade do concreto a partir da resposta acústica. **Revista Ibracon de Estrutura e Materiais**, v. 4, n. 5, p. 803–813, 2011.

FARIA, M. C. M. de; CIOFFI, M. O. H.; BOTELHO, E. C. Análise do efeito higrotérmico no comportamento em fadiga de compósitos de pps/fibras de carbono. **Polímeros**, v. 22, n. 1, p. 7–12, 2012.

FARIA, M. C. M. de et al. Estudo da influência do condicionamento higrotérmico nas propriedades viscoelásticas de compósitos termoplásticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 27, p. 77–83, 2017.

FOGAÇA, K. O. Avaliação dos efeitos ambientais nas propriedades do compósito de poliamida 6, 6/fibras de carbono. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2015.

GANDINI, A. Polymers from renewable resources: a challenge for the future of macromolecular materials. **Macromolecules**, v. 41, n. 24, p. 9491–9504, 2008.

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. Furan in polymer chemistry. **Progress in Polymer Science**, v. 22, n. 6, p. 1203–1379, 1997.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Quim. Nova**, v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.

LUCAS, E. F. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. [S.l.]: E-papers, 2001.

MAZUR, R. L. **Obtenção e caracterização de compósitos de fibras de carbono/PEKK com aplicações aeronáuticas**. 2010, 142 p. Tese (Curso de Engenharia Mecânica) — Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

MILANESE, A. C. **Processamento e caracterização de compósito fibra de sisal/resina epóxi via RTM**. 2012, 123 p. Tese (Curso de Engenharia Mecânica) — Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

NOGUEIRA, C. L. **Obtenção e caracterização de compósitos termoplásticos avançados à base de matrizes de poli (propileno) reforçadas com fibra de carbono**. 2004, 227 p. Tese (Doutorado em Ciências) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2004.

NOGUEIRA, C. L.; MARLET, J. M. F.; REZENDE, M. C. Processo de obtenção de pré-impregnados poliméricos termoplásticos via moldagem por compressão a quente. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 3, p. 18–27, 1999.

OISHI, S. S. **Síntese, dopagem e caracterização das resinas furfurílica e fenol furfurílica visando a otimização do processamento de carbono vítreo**. 2009, 153 p. Dissertação (Curso de Engenharia Mecânica) — Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

OISHI, S. S. **Produção e caracterização de carbono vítreo monolítico a partir das resinas poliariilacetileno e furfurílica**. 2013, 147 p. Tese (Curso de Engenharia Mecânica) — Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

OTHERS and. **Furfuryl alcohol-phenol aldehyde resinous products and method of making the same**. [S.l.]: Google Patents, 1949. US Patent 2,471,631.

PARDINI, L. C.; LEVY NETO, F. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo - SP - Brasil: Edgar Blucher, 2006.

PARDINI, L. C.; PERES, R. J. Tecnologia de fabricação de pré-impregnados para compósitos estruturais utilizados na indústria aeronáutica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 6, n. 2, p. 32–42, 1996.

PETERS, S. T. **Handbook of Composites**. London - England: Chapman Hall, 1998.

QIAN, X. et al. Surface structural evolvement in electrochemical oxidation and sizing and its effect on carbon fiber/epoxy composites properties. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 31, n. 15, p. 999–1008, 2012.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. E. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Revista Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 2, p. 4–10, 2000.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos Estruturais: tecnologia e prática**. São Paulo, SP - Brasil: Artliber, 2011.

SANTANA, F. A.; NOHARA, E. L. Estudo do processamento de compósitos termoplásticos a partir de pré-impregnados peek/fibra de carbono por moldagem por compressão a quente. **Revista Ciências Exatas**, v. 16, n. 02, 2000.

SANTOS, A. L. **Estudo da Modificação Superficial de Fibras de Carbono Por Meio de Tratamentos a Plasma Para o Aumento da Adesão na Interface de Compósitos Fibra de Carbono/PPS**. Tese (Doutorado) — Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP - Brasil, 2015.

SCHWARTZ, M. M. **Composite materials**: processing, fabrication, and applications. Upper Saddle River, Nova Jérsei - United States of America: Prentice Hall, 1997. v. 2.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSIER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro - RJ - Brasil: Guanabara Koogan, 1994.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. Stamford, Connecticut - United States of America: Editora Thomson, 2006.

STANDARD, A. Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates. **Annual book of ASTM standards, West Conshohocken**, v. 15, p. 54–60, 2007.

STORE, P. R.; NAIRN, J. A. Interfacial toughness and its effects on compression strength in polycarbonete/carbono fiber composites. **Polymer Composites**, v. 15, n. 3, p. 197, 1994.

TELES, M. T. O.; MATOS, C. D.; FERRAZ, M. C. M. A. Determination of free furfuryl alcohol in foundry resins by chromatographic techniques. **Analytica Chimica Acta**, v. 537, n. 1, p. 47–51, 2005.

YUAN, H. et al. Effect of surface modification on carbon fiber and its reinforced phenolic matrix composite. **Applied Surface Science**, v. 259, p. 288–293, 2012.