

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA CELSO  
SUCKOW DA FONSECA – CEFET/RJ**

**Estudo de métodos de aumento das propriedades  
mecânicas de polímeros usados em manufatura  
aditiva**

Matheus Fernandes da Silva

Prof.<sup>a</sup> Orientadora: Doina Mariana Banea

Coorientador: Daniel Kioshi Kawasaki Cavacanti

**Rio de Janeiro**

**Mai de 2021**

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA CELSO  
SUCKOW DA FONSECA – CEFET/RJ**

**Estudo de métodos de aumento das propriedades  
mecânicas de polímeros usados em manufatura  
aditiva**

Matheus Fernandes da Silva

Projeto final apresentado em cumprimento às normas  
do Departamento de Educação Superior do CEFET/RJ,  
como parte dos requisitos para obtenção do bacharelado  
em Engenheiro Mecânico.

Prof.<sup>a</sup> Orientadora: Doina Mariana Banea

Coorientador: Daniel Kioshi Kawasaki Cavacanti

**Rio de Janeiro**

**Mai de 2021**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

S586 Silva, Matheus Fernandes da  
Estudo de métodos de aumento das propriedades mecânicas de polímeros usados em  
manufatura aditiva / Matheus Fernandes da Silva – 2021.  
x, 69f. il. color. ; enc.

Projeto Final (Graduação). Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da  
Fonseca, 2021.

Bibliografia: f. 66-69

Orientadora: Doina Mariana Banea

Coorientador: Daniel Kioshi Kawasaki Cavacanti

1. Engenharia Mecânica. 2. Polímeros. 3. Engenharia de materiais. I. Banea, Doina  
Mariana (Orient.). II. Cavacanti, Daniel Kioshi Kawasaki (Co-orient.). III. Título.

CDD 620.1

## **Agradecimentos**

À minha família por terem me dado todo suporte e motivação ao longo dessa jornada.

À minha professora orientadora Doina Mariana Banea por sua compreensão, paciência, por todos os conhecimentos transferidos e pela sua atenção, acompanhando o desenvolvimento de forma presente.

Aos amigos, Paulo Amaral, José Lucas, Henrique Fernandes e Daniel Kawasaki por sempre estarem dispostos a me ajudar nos momentos em que mais precisei.

E, por fim, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste projeto.

## Resumo

A tecnologia de manufatura aditiva está se desenvolvendo exponencialmente e a sua utilização em escala industrial é promissora. Além dos benefícios como a redução dos custos de produção, maior velocidade na fabricação de peças complexas, esses dispositivos promoveram uma série de aplicações desde o automobilismo até a medicina. Contudo, um grande desafio desses equipamentos são os materiais utilizados na fabricação dos produtos impressos, nos quais são de origem polimérica. Esse tipo de material é útil para as impressoras por apresentar um baixo ponto de fusão, porém, trazem junto de si características como baixa rigidez e baixa resistência mecânica. O estudo dos mecanismos de aumento de resistência e rigidez desse tipo de material é de suma importância para aumentar cada vez mais suas aplicações. Neste trabalho foram abordados os seguintes mecanismos de aumento de resistência e rigidez: tratamento térmico e reforço por fibra. Todos esses métodos promoveram ganhos de propriedades mecânicas em relação ao material puro, tendo a injeção de fibras como a mais eficiente dentre os métodos estudados.

Palavras-chave: Polímeros, impressão 3D, injeção de fibras, próteses, tratamento térmico.

## **Abstract**

The additive manufacturing technology has grown exponentially and its use on an industrial scale have proven to be promising. The technology presents advantages over traditional manufacturing methods, such as reduced costs and greater speed in the production of complex parts. Devices manufactured by this method have seen applications in the automotive to medical sectors. However, a major challenge of these devices is the materials used in the manufacture of the printed products, which are thermoplastics of polymeric origin. This type of material is useful for the printers because it has a low melting point, but it also brings fewer desirable characteristics such as low stiffness and low mechanical resistance. The study of methods and techniques to increase the strength and stiffness of this type of material is of utmost importance to broaden its applications. In this paper the following mechanisms to increase strength and stiffness were discussed: heat treatment and fiber reinforcement. All these methods promoted gains in mechanical properties in relation to the pure material, with fiber reinforcement being the most efficient among the methods studied.

**Keywords:** Polymers, 3D printing, fiber reinforcement, prosthetics, heat treatment.

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 MOTIVAÇÃO .....	2
1.2 JUSTIFICATIVA .....	2
1.3 OBJETIVOS .....	2
1.4 METODOLOGIA .....	3
1.5 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO .....	3
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>4</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1 INTRODUÇÃO AOS POLÍMEROS .....	4
2.1.1 <i>Estrutura molecular</i> .....	4
2.1.2 <i>Processo de formação de um polímero</i> .....	6
2.1.2.1 Polimerização .....	7
2.1.2.1.1 Polimerização por condensação .....	8
2.1.2.1.2 Polimerização por adição .....	8
2.1.2.2 Cristalização .....	9
2.1.2.2.1 Nucleação .....	9
2.1.2.2.2 Nucleação homogênea .....	9
2.1.2.2.3 Nucleação heterogênea .....	11
2.1.2.3 Crescimento .....	11
2.2 CLASSES DE POLÍMEROS .....	13
2.2.1 <i>Termoplásticos</i> .....	13
2.2.2 <i>Termofixos</i> .....	14
2.2.3 <i>Copolímeros</i> .....	14
2.3 COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS POLÍMEROS .....	15
2.4 DEFORMAÇÃO VISCOELÁSTICA .....	17
2.5 FRATURA NOS POLÍMEROS .....	19
2.6 PRINCIPAIS FATORES INFLUENTES NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS POLÍMEROS SEMICRISTALINOS .....	20
2.6.1 <i>Massa molar</i> .....	20
2.6.2 <i>Grau de cristalinidade</i> .....	20
2.7 MECANISMOS DE AUMENTO DA RESISTÊNCIA EM POLÍMEROS .....	21
2.7.1 <i>Deformação mecânica</i> .....	21
2.7.2 <i>Tratamento térmico</i> .....	23
2.7.3 <i>Reforço por fibra</i> .....	23
2.8 MANUFATURA ADITIVA .....	24
2.8.1 <i>Estereolitografia</i> .....	25
2.8.2 <i>Sinterização seletiva a laser</i> .....	26

2.8.3 Polyjet.....	27
2.8.4 Modelagem por deposição fundida (FDM).....	28
2.8.4.1 Parâmetros de impressão que influenciam na resistência da amostra .....	29
2.8.4.1.1 Temperatura do bico .....	29
2.8.4.1.2 Sentido de deposição dos filamentos.....	30
2.8.4.1.3 Diâmetro do bico e a porcentagem de preenchimento ( <i>infill</i> ).....	30
<b>CAPÍTULO 3.....</b>	<b>33</b>
<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>33</b>
3.1 CONDIÇÕES DE IMPRESSÃO .....	33
3.2 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC) .....	35
3.3 FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	37
3.3.1 Impressão dos corpos de prova .....	40
3.3.2 Tratamento térmico.....	42
3.3.3 Injeção de fibras .....	44
3.3.3.1 Fibras de curauá .....	44
3.3.3.2 Fibras de vidro.....	47
3.4 ENSAIOS .....	47
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>49</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>49</b>
4.1 ENSAIO DE TRAÇÃO .....	49
4.1.1 PLA Puro .....	50
4.1.2 PLA termicamente tratado.....	51
4.1.3 PLA + Fibras de curauá.....	55
4.1.4 PLA + Fibras de vidro.....	57
4.2 Estudo comparativo .....	60
4.2.1 PLA + Fibras de curauá e PLA + Fibras de vidro.....	62
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>64</b>
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>64</b>
5.1 TRABALHOS FUTUROS .....	65
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>66</b>

## Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura molecular do polietileno.....	4
Figura 2: Monômero do polietileno.....	5
Figura 3: Representação de um polímero com cadeias lineares, em que cada círculo representa uma unidade repetida [3]. .....	5
Figura 4: Representação de um polímero com cadeias ramificadas, em que cada círculo representa uma unidade repetida [3]. .....	5
Figura 5: Representação de um polímero de cadeias com ligações cruzadas, em que cada círculo representa uma unidade repetida [3]......	6
Figura 6: Representação de um polímero com ligações em rede, em que cada círculo representa uma unidade repetida [3]. .....	6
Figura 7: Microestrutura de um polímero semicristalino representado por uma estrutura lamelar e organizada e uma aleatória [3]......	7
Figura 8: Início da reação da poliamida 66. ....	8
Figura 9: Fim da reação com a formação da molécula de poliamida 66. ....	8
Figura 10: Relação entre energia livre de Gibbs e a temperatura no processo de solidificação de um polímero [5]......	10
Figura 11: Relação entre a energia livre de Gibbs e o raio crítico [5]......	11
Figura 12: Crescimento do raio ao longo do tempo [4]......	12
Figura 13: Análise da variação da taxa de nucleação e crescimento dos embriões em função da temperatura [4]. .....	12
Figura 14: Copolímero aleatório, onde o círculo azul representa uma unidade repetida e o vermelho a outra [3]......	14
Figura 15: Copolímero alternado, onde o círculo azul representa uma unidade repetida e o vermelho a outra [3] . .....	15
Figura 16: Copolímero em bloco, onde o círculo azul representa uma unidade repetida e o vermelho a outra [3]. .....	15
Figura 17: Copolímero enxertado, onde o círculo azul representa uma unidade repetida e o vermelho a outra [3]. .....	15
Figura 18: Diferentes comportamentos de deformação dos polímeros em função das tensões aplicadas [3], em que “A” é característico de polímeros frágeis, “B” polímeros plásticos e “C” polímeros altamente elásticos.....	16
Figura 19: Influência da temperatura no diagrama tensão-deformação [3]......	17

Figura 20: Influência da temperatura no módulo de relaxação do polímero [3].	18
Figura 21: Mecanismo de trincamento de um polímero [3].	19
Figura 22: Influência da massa molar e do grau de cristalinidade nos estados físicos do polietileno [3].	21
Figura 23: Estados físicos da amostra ao longo do ensaio de tração [3].	21
Figura 24: Comportamento da parte amorfa no início do carregamento [3].	22
Figura 25: Comportamento da parte amorfa no último estágio de carregamento [3].	22
Figura 26: Mecanismo de uma impressora 3D do tipo SLA [8].	25
Figura 27: Impressão por sinterização seletiva a laser [9].	26
Figura 28: Tecnologia <i>Polyjet</i> [10].	27
Figura 29: Biomodelo fabricado por meio da tecnologia <i>Polyjet</i> de impressão 3D [10].	28
Figura 30: "Fatiamento" do modelo [11].	28
Figura 31: Mecanismo de uma impressora 3D do tipo FDM (modelagem por deposição fundida) [12].	29
Figura 32: Tipos de preenchimento a) <i>raster</i> ; b) <i>contour</i> , c) <i>raster e contour</i> [13].	30
Figura 33: Característica da peça impressa com diâmetro do bico de 50mm.	31
Figura 34: Característica da peça impressa com diâmetro do bico de 5mm.	31
Figura 35: Espessura de uma camada na impressão 3D por FDM.	32
Figura 36: Influência da espessura de camada na tensão máxima [14].	32
Figura 37: Variação do volume específico durante o aquecimento de um polímero semicristalino [4].	35
Figura 38: Análise em DSC para diferentes configurações de amostras de PLA [18].	36
Figura 39: Bobina de PLA Plus Natural [20].	37
Figura 40: Impressora 3D GTMax3D CORE A1V2.	38
Figura 41: Dimensões dos corpos de prova para testes trativos.	38
Figura 42: Geometria dos corpos de prova que tiveram injeção de fibras.	39
Figura 43: Fibras de curauá [21].	39
Figura 44: Manta de fibra de vidro [23].	40
Figura 45: Impressão dos corpos de prova.	41
Figura 46: Amostras aptas às modificações térmicas e testes.	42
Figura 47: Amostras aptas a inclusão de fibras e testes.	42
Figura 48: 1ª etapa de tratamento térmico.	43
Figura 49: Inserção dos corpos de prova no interior da estufa.	44
Figura 50: Imersão de fibras de curauá em água destilada.	45

Figura 51: Separação dos filamentos.....	45
Figura 52: Resinas utilizadas na laminação [23].....	46
Figura 53: PLA + Curauá pós-processado.....	46
Figura 54: PLA + Vidro após a cura e processado.....	47
Figura 55: Máquina de ensaio INSTRON 5966 em um teste de tração. ....	48
Figura 56: Ensaio de tração nos corpos de prova: (a) PLA + Tratamento térmico; (b) PLA + Fibras de curauá; (c) PLA + Fibras de vidro. ....	50
Figura 57: Curva tensão-deformação do PLA Puro. ....	51
Figura 58: Curva tensão-deformação do PLA + Tratamento térmico.....	52
Figura 59: Falha nos corpos de prova PLA + Tratamento térmico. ....	52
Figura 60: Comparativo entre tensões do PLA Puro e do PLA + Tratamento térmico.....	53
Figura 61: Comparativo entre deformações do PLA Puro e do PLA + Tratamento térmico.....	53
Figura 62: Comparativo entre módulos de elasticidade do PLA Puro e do PLA + Tratamento térmico.....	54
Figura 63: Curva tensão-deformação do PLA + Fibras de curauá. ....	55
Figura 64: Falha nos corpos de prova PLA + Fibras de curauá. ....	55
Figura 65: Comparativo entre tensões do PLA Puro e do PLA + Fibras de curauá.....	56
Figura 66: Comparativo entre deformações do PLA Puro e do PLA + Fibras de curauá. ....	56
Figura 67: Comparativo entre módulos de elasticidade do PLA Puro e do PLA + Fibras de curauá. ....	57
Figura 68: Curva tensão-deformação do PLA + Fibras de vidro. ....	58
Figura 69: Falha nos corpos de prova PLA + Fibras de vidro.....	58
Figura 70: Comparativo entre tensões do PLA Puro e do PLA + Fibras de vidro.....	59
Figura 71: Comparativo entre deformações do PLA Puro e do PLA + Fibras de curauá. ....	59
Figura 72: Comparativo entre módulos de elasticidade do PLA Puro e do PLA + Fibras de vidro. ....	60
Figura 73: Análise geral das curvas tensão-deformação. ....	60
Figura 74: Comparativo entre tensões máximas.....	61
Figura 75: Comparativo entre módulos de elasticidade. ....	61
Figura 76: Comparativo entre tensões máximas do PLA + Fibras de curauá e do PLA + Fibras de vidro.....	62
Figura 77: Comparativo entre deformações do PLA + Fibras de curauá e do PLA + Fibras de vidro. ....	62

Figura 78: Comparativo entre módulos de elasticidade do PLA + Fibras de curauá e do PLA + Fibras de vidro..... 63

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Influência dos agentes nucleadores na taxa de crescimento das lamelas ( $\mu\text{m/s}$ ) [4] adaptado.....	13
Tabela 2: Análise das tecnologias de impressão 3D [7].....	24
Tabela 3: Parâmetros de impressão. ....	34
Tabela 4: Ganhos percentuais em relação ao PLA Puro. ....	61

# Capítulo 1

## Introdução

Nos séculos XVIII e XIX o Homem presenciou uma grande evolução: a substituição do trabalho artesanal pelas máquinas. Isso trouxe diversas novas relações sociais e econômicas. Segundo Soares [1], um mecanismo parecido está prestes a ocorrer na medicina com a chegada das impressoras 3D. A possibilidade de produzir órgãos com aspectos dimensionais aos humanos com materiais de composição semelhante aos do corpo podem abrir uma série de novas soluções para diversos tipos de problemas. Contudo, no cenário atual, a medicina ortopédica é a que mais tem avançado no quesito de aplicações em próteses.

Os primeiros protótipos de dispositivos capazes de gerar geometrias tridimensionais surgiram na década de 80 com o objetivo de produzir peças automobilísticas. Com o desenvolvimento da automação, descoberta de novos materiais, essas máquinas foram se modernizando e gerando uma gama de aplicações, principalmente na medicina.

Na Universidade Federal de São Paulo, os dispositivos de impressão 3D têm sido usados no projeto “Mão3D” para transformar polímeros em próteses infantis [2]. Os protótipos são mais leves, com boas tolerâncias dimensionais, ajustáveis e ligeiramente econômicos. Segundo Kunkel, líder do projeto, há possibilidade da substituição do gesso, o que tornaria a região imobilizada higienizável e respirável, dando um maior conforto e eliminando fatores como mau cheiro e coceiras. Além disso, seria um grande avanço na medicina infantil, pois, para bebês, a impressão 3D evitaria a necessidade de uma anestesia geral quando houvesse a necessidade de imobilizar algum membro.

No exterior, as pesquisas estão ainda mais avançadas. Na Universidade de Tecnologia de Queensland, Austrália, pesquisadores estão estudando a impressão 3D para produção de tecidos simples, como cartilagem, usando a própria célula do paciente e evitando as chances de rejeição do corpo. No Reino Unido, a otimização de próteses se dá em ritmo acelerado com a criação de um *software* capaz de modelar e fabricar a prótese já com as dimensões do membro do usuário.

Então, para todas essas aplicações, é preciso sempre que haja a correspondência do material de tal forma a suportar todos os tipos de cargas sem que tenha falha ou instabilidade dimensional, mantendo sempre a segurança, conforto e as características de um membro original.

## **1.1 Motivação**

A motivação deste trabalho é, através da melhoria das propriedades mecânicas de polímeros usados em impressão 3D, aumentar o conjunto de soluções na medicina ortopédica, com ênfase em próteses, mantendo a segurança e conforto. Sabe-se que os dispositivos de impressão 3D vêm se desenvolvendo a cada dia e que não há mais limitação quanto a complexidade da geometria do produto fabricado. Contudo, os materiais usados nesses dispositivos apresentam baixa resistência e rigidez, o que para aplicações em próteses, principalmente na de membros inferiores, é arriscado devido a insegurança do equipamento e sua deformação exagerada, fazendo com que gere um desconforto nos usuários, podendo provocar outros problemas no corpo tais como: dores na coluna e desenvolvimento assimétrico dos membros.

Atualmente, as indústrias vêm investindo nestes dispositivos e diversos mecanismos aumento de resistência dos polímeros está sendo aplicados nos produtos a fim de viabilizar projetos garantindo a confiabilidade do material, redução dos custos de fabricação e uma excelente tolerância dimensional.

## **1.2 Justificativa**

Com o desenvolvimento das impressoras 3D, diversas peças que antes eram inviáveis, devido ao seu alto custo de fabricação, possuem hoje processos de manufatura bem mais acessíveis. Além do benefício do ponto de vista da produtividade, esses equipamentos vêm se tornando cada vez mais comuns nas casas das pessoas por conta de sua grande acessibilidade. Com o passar do tempo, a tendência é imprimir objetos em 3D como hoje se imprime textos e imagens em papel. Contudo, existem alguns limitadores no equipamento que influenciam diretamente nas propriedades mecânicas do produto impresso. Essas questões serão abordadas a fundo neste trabalho.

## **1.3 Objetivos**

O objetivo principal deste trabalho é analisar a influência do tratamento térmico e da injeção de fibras nas propriedades mecânicas, como resistência e rigidez, de peças poliméricas fabricadas por manufatura aditiva.

Os objetivos específicos deste projeto são:

- quantificar a influência do tratamento térmico e da injeção de fibras nos parâmetros de resistência e rigidez,

- determinar quais dos métodos tiveram maior eficácia em relação as propriedades mecânicas iniciais do material.

## 1.4 Metodologia

Para atingir os objetivos desse projeto, a seguinte metodologia foi adotada:

Na primeira etapa foi realizado um estudo geral sobre polímeros e manufatura aditiva com o objetivo de, por meio do embasamento teórico, determinar todos os parâmetros necessários para fabricação das amostras e testes.

Nas etapas posteriores, o projeto cumpriu as seguintes fases: identificação da temperatura de tratamento térmico através de uma análise em calorimetria de varredura diferencial DSC, a qual teve o objetivo de identificar as temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão; tratamento térmico na temperatura de cristalização; para injeção de fibras, foi impresso ranhuras na superfície dos corpos de prova com o objetivo de alocar um *bundle* de fibras, as quais foram laminadas;

Foram geradas duas classes de corpos de prova: os recozidos e os com injeção de fibras. Esses corpos de prova foram testados e comparados não só entre si, mas também com as propriedades mecânicas do material puro.

Com os resultados dos testes foi possível determinar o ganho percentual em parâmetros de tensão máxima, deformação e módulo de elasticidade. Comparando os resultados entre si, foi permitido estabelecer qual método foi mais eficaz em relação as propriedades do material puro, cumprindo assim os objetivos do projeto.

## 1.5 Organização do trabalho

O trabalho foi dividido em 5 capítulos, sendo eles:

Capítulo 1: neste capítulo foi introduzido a contextualização do trabalho, apresentação da motivação, justificativa, objetivo principal e objetivos específicos e metodologia.

Capítulo 2: tem por objetivo expor todo embasamento teórico da pesquisa, mecanismos de impressão 3D e suas vantagens e desvantagens.

Capítulo 3: neste capítulo são apresentados os métodos e normas usadas para os testes.

Capítulo 4: o capítulo mostrará todos os resultados levantados bem como a discussão deles.

Capítulo 5: por fim, este capítulo apresenta as conclusões do estudo e ideias de trabalhos futuros que visam enriquecer o tema abordado.

## Capítulo 2

### Revisão bibliográfica

#### 2.1 Introdução aos polímeros

A associação entre plásticos e polímeros é muito comum no cotidiano. A palavra “plástico” é o termo mais genérico empregado pela sociedade para substituir os mais diversos tipos de polímeros existentes. Por definição, todo plástico é um material constituído por um certo tipo de polímero, mas nem todo polímero é, necessariamente, um plástico. Um exemplo disso é a madeira, algodão, lã, os quais tem sua base polimérica, mas não são plásticos.

Muitos polímeros são de origem orgânica, os quais tem sua composição feita por hidrocarbonetos, ou seja, são compostos por átomos de carbono, de hidrogênio, além de suas ligações químicas covalente do tipo simples, dupla ou tripla.

##### 2.1.1 Estrutura molecular

Diferentemente dos hidrocarbonetos, as moléculas poliméricas têm suas cadeias imensas sendo constituídas por segmentos repetidos chamados de meros, conforme a Figura 1.

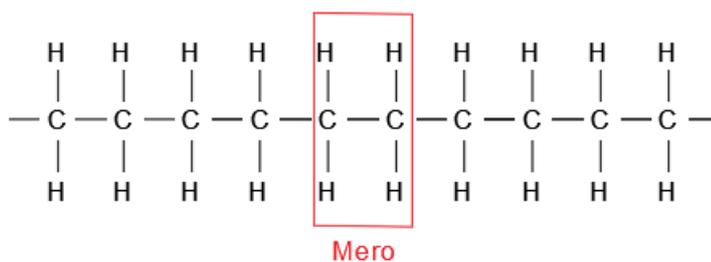


Figura 1: Estrutura molecular do polietileno.

Inicialmente, essa molécula de polietileno possui um componente no qual dará origem a toda cadeia, o chamado monômero, o qual pode ser visto na Figura 2. Então, através de uma reação química, polimerização, ocorre a quebra da ligação deixando a molécula reativa, dando origem ao mero. Diversas moléculas reativas são criadas e tendem a se ligar umas com as outras, dando origem ao polímero.

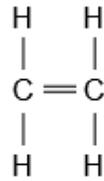


Figura 2: Monômero do polietileno.

Sendo assim, as características com que essas moléculas vão se ligando estão diretamente relacionadas com as propriedades físico-mecânicas do polímero. O atual cenário da tecnologia permite controlar as várias possibilidades estruturais dentro da síntese de polímeros. As ligações entre moléculas podem formar quatro tipos de estruturas de cadeias, tais como: lineares, ramificadas, com ligação cruzada e em rede.

Os polímeros lineares, apresentado na Figura 3, são caracterizados pelas unidades repetidas estarem unidas entre si desde o início até o fim da cadeia. Essas cadeias são flexíveis, com direções de crescimento bastante aleatória e diversas ligações do tipo de van der Waals e pontes de hidrogênio. Polímeros comuns com esse tipo de estrutura são: poliamida, poliestireno, cloreto de polivinila, entre outros.

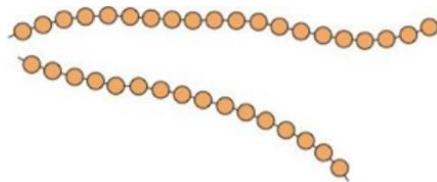


Figura 3: Representação de um polímero com cadeias lineares, em que cada círculo representa uma unidade repetida [3].

É característico dos polímeros com cadeias ramificadas, Figura 4, um crescimento lateral às cadeias principais. Elas são consideradas como parte da molécula da cadeia principal além de, durante a síntese do polímero, resultar em reações paralelas. Polímeros com esse tipo de cadeia possuem massa específica inferior à dos outros tipos de cadeia por conta da redução da eficiência de compactação da cadeia.

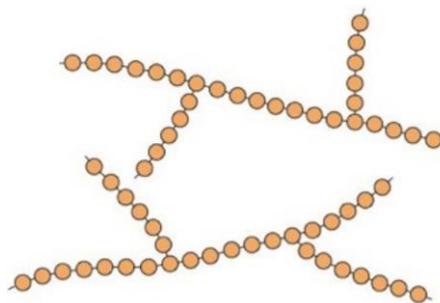


Figura 4: Representação de um polímero com cadeias ramificadas, em que cada círculo representa uma unidade repetida [3].

Polímeros com ligações cruzadas têm característica de cadeia lineares unidas por cadeias adjacentes através de ligações covalentes, como pode ser visto na Figura 5. Esse tipo de cadeia é obtido na síntese do polímero através de uma reação química irreversível. Característica comum em materiais elastoméricos, essa reação é provida da adição de átomos ou moléculas que se ligam as cadeias.

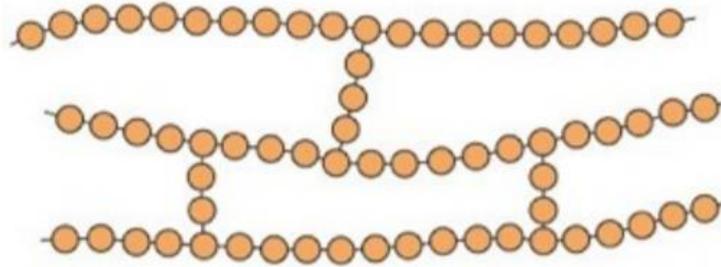


Figura 5: Representação de um polímero de cadeias com ligações cruzadas, em que cada círculo representa uma unidade repetida [3].

Os polímeros com ligações em rede, Figura 6, têm seus monômeros reativos com três ou mais ligações covalentes, sendo organizado de maneira tridimensional. Suas propriedades físico-mecânicas são ligeiramente distintas das demais. Esse tipo de organização está presente nas resinas epóxi, fenol-formaldeídos e as poliuretanas.

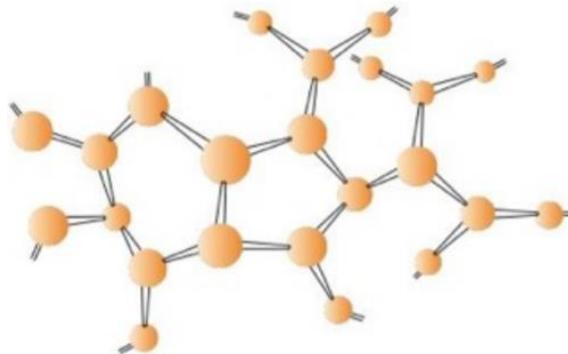


Figura 6: Representação de um polímero com ligações em rede, em que cada círculo representa uma unidade repetida [3].

Em geral, cadeias lineares, com ligações cruzadas e com ramificação estão presentes em polímeros termoplásticos, cadeias em rede nos termofixos e cadeias com ligações cruzadas também aparecem nos elastômeros [3].

### 2.1.2 Processo de formação de um polímero

Quando um polímero está ganhando sua forma, ou seja, quando está terminando toda quebra das ligações duplas ou triplas, forma-se sua microestrutura. Todos os polímeros

possuem uma microestrutura classificada em semicristalina ou amorfa, nas quais vão depender do arranjo de suas cadeias moleculares. Na Figura 7 é apresentado a microestrutura de um polímero semicristalino.

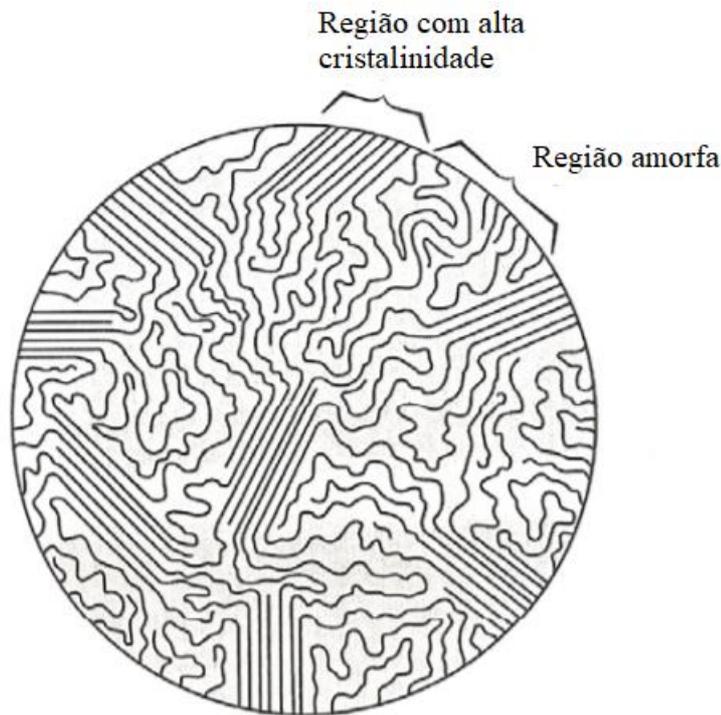


Figura 7: Microestrutura de um polímero semicristalino representado por uma estrutura lamelar e organizada e uma aleatória [3].

Polímeros com formação semicristalina possuem parte de suas cadeias em um arranjo tridimensional ordenado, chamado de lamelas, com algumas partes desordenadas, dando origem a fases amorfas. Por conta dessas fases, nenhum polímero pode ser considerado totalmente cristalino, pois sempre haverá fase desordenada em sua microestrutura. Já os polímeros amorfos possuem toda sua microestrutura formada de cadeias completamente desordenadas. Esse tipo de microestrutura tende a se formar em polímeros que possuem seus meros grandes e complexos, além de, em sua maioria, terem uma coloração transparente [3, 4].

### 2.1.2.1 Polimerização

Como já citado anteriormente, polimerização é o processo de formação de um polímero, em que, a partir dos monômeros, são formados os meros reativos e ligados uns aos outros gerando grandes cadeias formadas pelas unidades repetidas. Na maioria dos casos, a polimerização pode ser classificada em: polimerização por adição e polimerização por condensação.

### 2.1.2.1.1 Polimerização por condensação

A polimerização por condensação dá origem a macromoléculas que são formadas por ligações de meros. Nessa ligação, entre um mero e outro, há uma eliminação ou condensação de uma molécula que não fará parte do polímero, na qual será, na maioria das vezes, água. Outros exemplos de moléculas eliminadas são: amônia, cloreto de hidrogênio, cianeto de hidrogênio.

Nesse tipo de polimerização há, necessariamente, a existência de grupos funcionais tais como: carboxila, carbonila, amina, hidroxila em monômeros diferentes. Então, no primeiro momento da reação ocorre a separação dos grupos funcionais e no segundo momento a eliminação ou condensação das moléculas e a formação do polímero.

Um exemplo desse tipo de polimerização é a formação da poliamida 66, mostrado na Figura 8, popularmente conhecida como nylon.

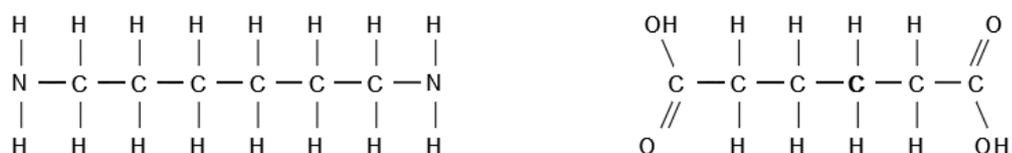


Figura 8: Início da reação da poliamida 66.

Como há o hidrogênio de um lado da molécula e a hidroxila do outro, ocorre a formação de água, deixando ambas as moléculas reativas. Sendo assim, as moléculas tendem a se unir e formar o polímero eliminado a água [3, 4], conforme mostra a Figura 9.

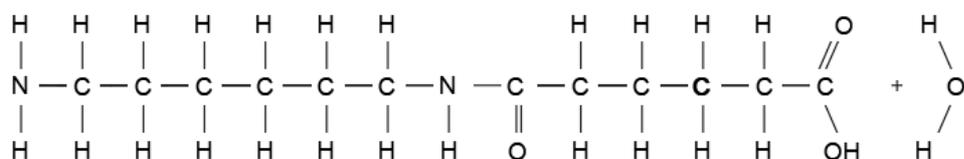


Figura 9: Fim da reação com a formação da molécula de poliamida 66.

Outros exemplos deste tipo de polimerização é a formação do PET (polietileno tereftalato), UP (poliéster insaturado), poliamida.

### 2.1.2.1.2 Polimerização por adição

Diferentemente da polimerização por condensação, a polimerização por adição não tem eliminação de moléculas, ou seja, todos os componentes farão parte do polímero. Então, nesse tipo de polimerização ocorre uma reação em cadeia, em que cada mero é unido ao outro,

sequencialmente, de modo a formar uma macromolécula. Esse tipo de reação ocorre em três estágios: início, propagação e término.

No início, os radicais reativos têm a função de quebrar a ligação dupla, isto é, ocorre a quebra da ligação  $\pi$  deixando a molécula reativa. Após a ação do radical, essas moléculas se tornam reativas e quebram a ligação dupla de outra molécula, onde irá se ligar à mesma deixando-a reativa. Esse processo é repetido por inúmeras vezes e denominado como a etapa de propagação. Contudo, como há a necessidade de controlar o crescimento dessas moléculas, há a presença de outro radical no qual tem a função de terminar a reação [3, 4].

Tanto a polimerização por adição quanto a polimerização por condensação são reações que ocorrem em reatores com controle de pressão, temperatura, tempo e quantidade dos componentes químicos.

### **2.1.2.2 Cristalização**

Nos polímeros semicristalinos, ocorre o processo de cristalização durante sua formação. Como nos aços, esta etapa ocorre em duas partes, isto é, a nucleação é onde ocorre a formação das primeiras células unitárias que irão atuar como o ponto de partida para todo crescimento do cristal e, posteriormente, a do crescimento dos mesmos formando toda rede cristalina.

#### **2.1.2.2.1 Nucleação**

Para que ocorra a solidificação, é preciso exercer sobre o polímero fundido um super-resfriamento que tem a função de diminuir a temperatura a um patamar inferior à sua temperatura de fusão. O processo de nucleação pode se dar de duas formas:

##### **2.1.2.2.2 Nucleação homogênea**

A nucleação homogênea é um tipo de nucleação idealizada, ou seja, ela não ocorre na prática das indústrias, mas é crucial seu entendimento. Sendo assim, toma-se um polímero fundido em que todos os pontos estão na mesma temperatura e não existem pontos de nucleação preferencias como: superfície de um molde, agentes nucleadores. Então, por conta desses fatores, a nucleação tende a ocorrer apenas pelo movimento aleatório dos átomos conforme a queda de temperatura.

Após atingir uma temperatura abaixo da temperatura de fusão, o polímero fundido formará os primeiros embriões. Isto ocorre devido ao fato de a fase líquida em transformação ter uma energia menor do que a energia necessária para criar uma interface sólido-líquido entre

o embrião sólido e o polímero fundido ao seu redor. De acordo com o tempo e a queda de temperatura, mais embriões vão se formando de tal modo que passa a possuir a maior energia de superfície do sistema. Então, conforme a temperatura vai diminuindo abaixo da temperatura de fusão, menor será a energia da fase líquida e maior será a da fase sólida, como no gráfico da Figura 10.

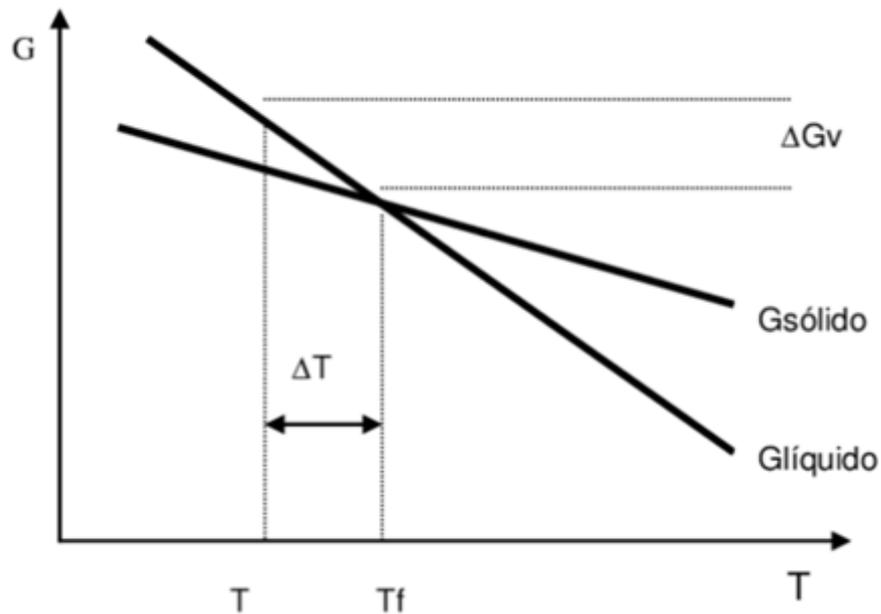


Figura 10: Relação entre energia livre de Gibbs e a temperatura no processo de solidificação de um polímero [5].

Então, analisando qualquer temperatura inferior a temperatura de fusão, apenas os embriões que tiverem seu balanço de energia em favor da solidificação serão estáveis. Nesse contexto, entra o conceito de raio crítico, definido como o raio mínimo que um embrião deverá ter para se desenvolver, sendo muito importante para esse processo de solidificação. Portanto, embriões que tiverem seu raio menor que o raio críticos, não irão se desenvolver e voltarão a fase líquida novamente. Contudo, à medida que o raio crítico vai diminuindo junto a temperatura, o balanço de energia tende a favorecer ainda mais a parte sólida.

Do ponto de vista da temperatura, quanto maior a temperatura de superfície da fase líquida, mais difícil será a nucleação de um embrião em meio a fase líquida [4, 5]. Essa relação pode ser vista no gráfico da Figura 11.

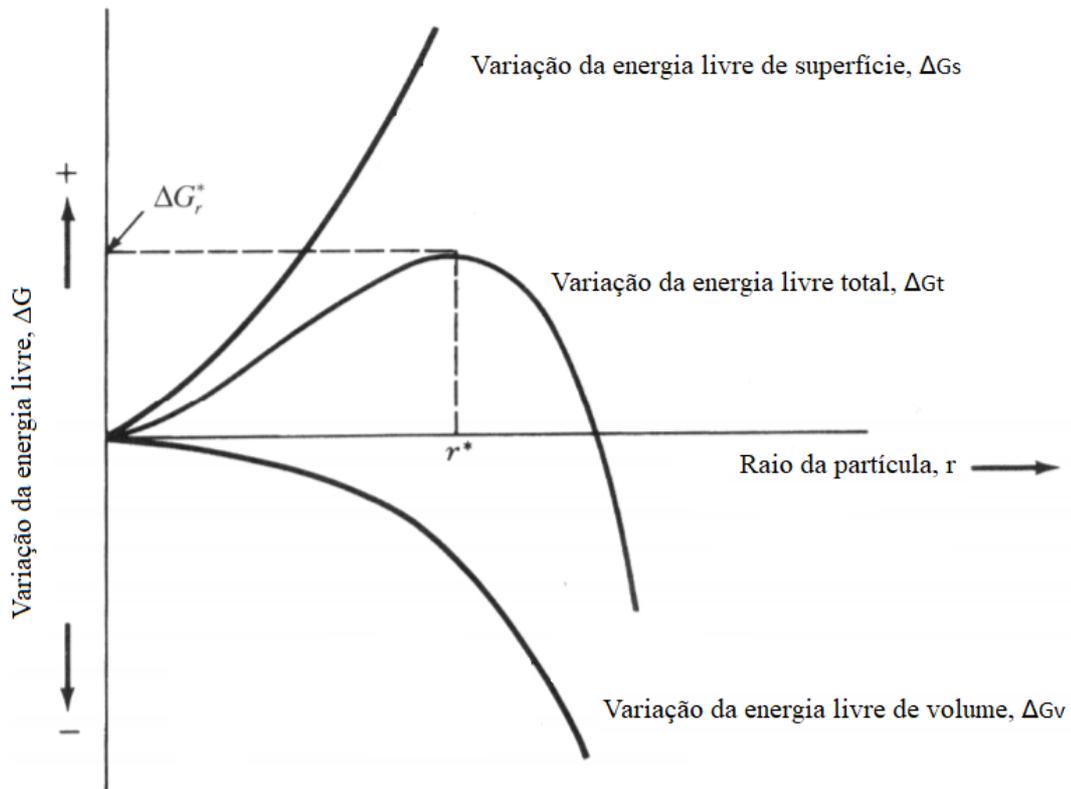


Figura 11: Relação entre a energia livre de Gibbs e o raio crítico [5].

### 2.1.2.2.3 Nucleação heterogênea

Na nucleação heterogênea, há a presença de pontos preferenciais para formação dos primeiros embriões como: agentes nucleadores e parede de molde. Isso se dá devido ao fato desses agentes diminuírem a energia necessária para formação de embriões, reduzindo a necessidade de um alto grau de super-resfriamento em comparação a nucleação homogênea, além de favorecerem o balanço de energia para fase sólida.

Os primeiros embriões se formam na periferia do molde junto aos agentes nucleadores. Contudo, nem todos os agentes nucleadores favorecem a formação de embriões, pois é preciso que esses tenham a mesma dimensão cristalina semelhante ao sólido que irá nuclear [4, 5].

### 2.1.2.3 Crescimento

Após o embrião ultrapassar o raio crítico, inicia-se o processo de crescimento. O modo que se dá o crescimento desse cristal está diretamente ligado as propriedades do polímero.

Considerando uma temperatura constante, o crescimento tende a ser de uma maneira linear a uma velocidade constante, denominada como taxa de crescimento  $C$ , como pode ser visto no gráfico da Figura 12.

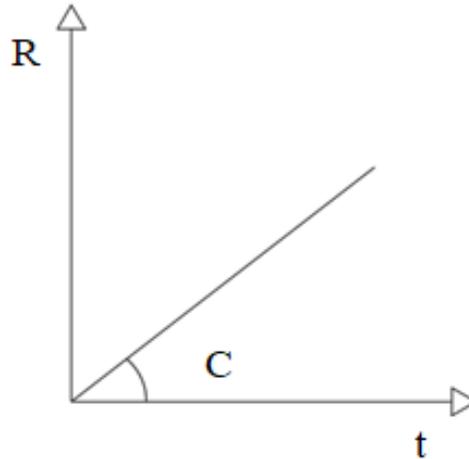


Figura 12: Crescimento do raio ao longo do tempo [4].

A variação da taxa de nucleação e de crescimento linear com a temperatura, passa por um máximo entre as temperaturas características de transição vítrea, temperatura na qual o polímero começa a ter os primeiros movimentos de suas cadeias, gerando uma perda das propriedades mecânicas. A relação da nucleação e crescimento de polímeros está mostrado na Figura 13.

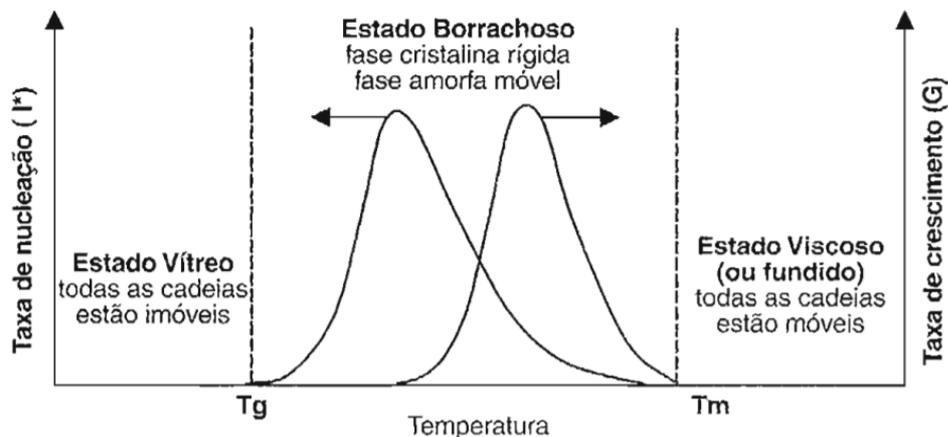


Figura 13: Análise da variação da taxa de nucleação e crescimento dos embriões em função da temperatura [4].

Para temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea, não há mobilidade suficiente para o rearranjo das cadeias, impossibilitando a nucleação e o crescimento por conta do polímero está com cadeias rígidas e imóveis. Em contrapartida, para valores acima da temperatura de transição vítrea e menores que a temperatura de fusão, a mobilidade aumenta

favorecendo a nucleação e crescimento. Contudo, quanto mais a temperatura se aproxima da temperatura de fusão, o balanço de energia tende a favorecer a fase líquida, pois aumentam consideravelmente a mobilidade das cadeias dificultando o processo de nucleação. Para valores acima da temperatura de fusão, é impossível um embrião ultrapassar o raio crítico e se desenvolver.

No processo de crescimento, fatores como o volume da composição química do mero, rigidez da cadeia principal, tempo de reação, dificultam de forma gradativa o processo de crescimento do cristal, tendendo a ter um polímero com partes mais amorfas. Portanto, quanto mais influentes forem esses fatores, menor será o grau de cristalinidade e a maior tendência de ser um polímero amorfo. Polaridade e grupos laterais volumosos também contribuem na dificuldade de crescimento do cristal e, por isso, a presença de agentes nucleadores ajudam a formar um polímero amorfo, pois esses têm que ser expelidos para fora das lamelas cristalinas, reduzindo a taxa de crescimento do cristal e, conseqüentemente, o tamanho das lamelas. A Tabela 1 apresenta a influência dos agentes nucleadores no tamanho das lamelas, ou seja, quando mais agentes nucleadores são inseridos na reação de polimerização, menor será a energia disponível para reação, tendendo a formar lamelas com uma maior fase amofa e cadeias pequenas [4].

Tabela 1: Influência dos agentes nucleadores na taxa de crescimento das lamelas ( $\mu\text{m/s}$ ) [4] adaptado.

Temperatura [°C]	Porcentagem de agentes nucleadores				
	0%	10%	20%	40%	60%
120	0,490	0,490	0,440	0,380	0,350
125	0,220	0,200	0,180	0,148	0,143
131	0,065	0,060	0,050	0,039	0,040
135	0,027	0,026	0,022	0,020	0,019

## 2.2 Classes de polímeros

### 2.2.1 Termoplásticos

A principal característica dos termoplásticos é sua capacidade de amolecerem quando aquecidos e endurecerem quando resfriados. Isso pode ser repetido diversas vezes por se tratar de uma reação reversível. Contudo, caso a temperatura seja aumentada excessivamente durante o processo de endurecimento para o amolecimento, ocorrerá uma degradação e a reação passará de reversível para irreversível. Essa classe de polímeros possui baixa dureza, alta maleabilidade e suas cadeias são do tipo lineares ou ramificadas [3].

### 2.2.2 Termofixos

Diferentemente dos polímeros termoplásticos, os polímeros termofixos possuem sua reação do tipo irreversível, ou seja, uma vez iniciada a reação não se pode mais voltar ao estado inicial. Essa classe de polímeros possui cadeias em rede, rígidas e não amolecem quando aquecidas, pois, suas ligações do tipo cruzadas covalentes prendem as macromoléculas impedindo-as de vibração e rotação. Esse tipo de ligação possui elevada densidade de tal modo que até 50% das unidades repetidas possuem este tipo de união. Sua resistência a temperatura vai até a quebra das ligações, isto é, a energia é tão alta que essas se quebram e começam a degradação do polímero [3].

Quando comparado aos termoplásticos, este tipo de polímero tende a ser mais resistente, duro e com menor maleabilidade. Essa classe de polímeros contempla grande parte das resinas tais como: epóxi, fenólicas e algumas resinas poliéster.

### 2.2.3 Copolímeros

Na busca iminente por materiais com excelentes propriedades mecânicas, de fácil fabricação e economicamente viável, surgem os copolímeros. Esse tipo de polímero, diferentemente do homopolímero, possui dois tipos de unidades repetidas nas quais se ligam entre si formando a molécula [3].

O tipo de polimerização e as frações relativas de cada material dirá o tipo de cadeia que o material terá, sendo elas:

- Copolímero aleatório: as duas unidades repetidas tendem a variar entre si de maneira aleatória ao longo da cadeia, como na Figura 14.

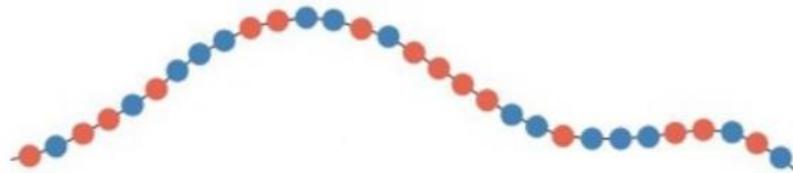


Figura 14: Copolímero aleatório, onde o círculo azul representa uma unidade repetida e o vermelho a outra [3].

- Copolímero alternado: esse, por sua vez, varia as unidades repetidas de forma ordenada, como na Figura 15.

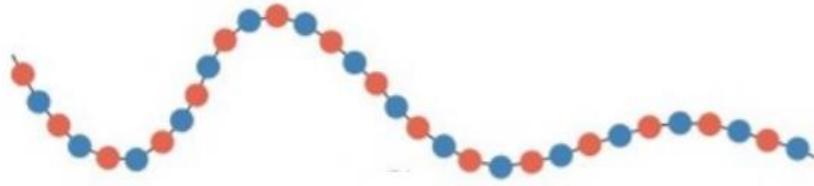


Figura 15: Copolímero alternado, onde o círculo azul representa uma unidade repetida e o vermelho a outra [3].

- Copolímero em bloco: sua estrutura é bastante similar as do copolímero alternado, contudo, em vez da alternância de unidades repetidas, ocorre a alternância de blocos de unidades repetidas, como na Figura 16.

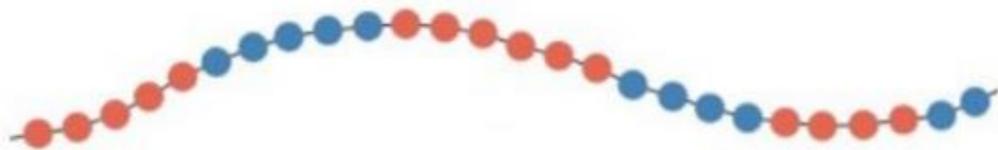


Figura 16: Copolímero em bloco, onde o círculo azul representa uma unidade repetida e o vermelho a outra [3].

- Copolímero enxertado: essa classe permite que a cadeia principal seja feita por apenas uma unidade repetida e as ramificações por outras unidades repetidas, como na Figura 17.

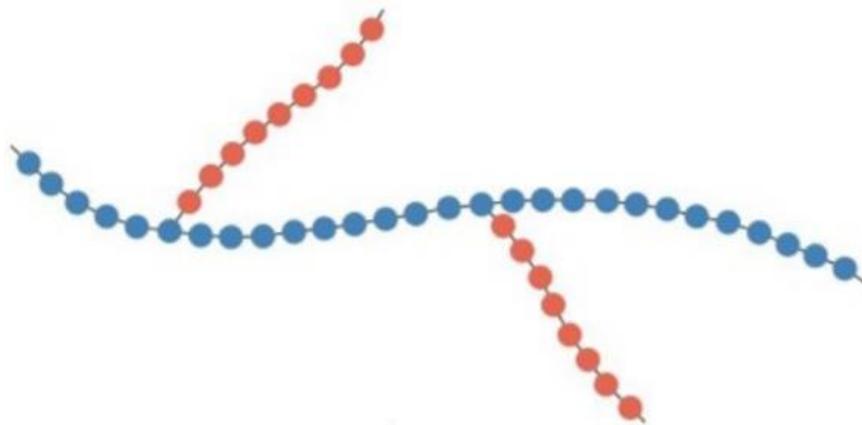


Figura 17: Copolímero enxertado, onde o círculo azul representa uma unidade repetida e o vermelho a outra [3].

### 2.3 Comportamento mecânico dos polímeros

É crucial a compreensão do comportamento mecânico dos polímeros para que seja feito qualquer tipo de modificação estrutural conforme a sua aplicação. Um polímero pode apresentar

característica de material frágil, dúctil e elastomérico, ou seja, dependendo da aplicação, ele pode se comportar com valores diferentes de rigidez.

Os parâmetros analisados são muito semelhantes aos dos aços, ou seja, avaliação do módulo de elasticidade, tensão máxima, tensão de escoamento (se houver), obtidas através do ensaio de tração.

A Figura 18 apresenta os diferentes tipos de diagramas tensão-deformação encontrados nos mais diversos tipos de polímeros. A curva “A”, no gráfico da Figura 18, é característica de polímeros alta rigidez. Geralmente esses polímeros apresentam grandes e complexos grupos funcionais que tem suas cadeias na forma de rede. Já a curva “B” é característica de grande parte dos polímeros, apresentando deformação elástica e plástica. A curva “C” é característica de elastômeros, na qual possui grande deformação em baixas tensões. Além disso, também apresenta uma região elástica e outra plástica.

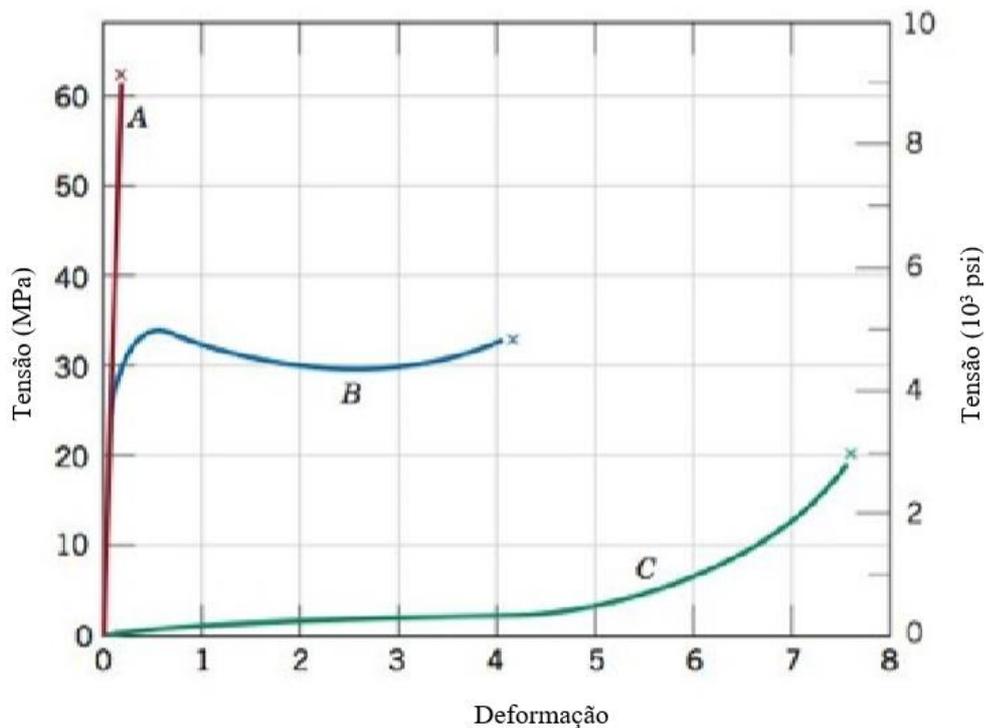


Figura 18: Diferentes comportamentos de deformação dos polímeros em função das tensões aplicadas [3], em que “A” é característico de polímeros frágeis, “B” polímeros plásticos e “C” polímeros altamente elásticos.

Um mesmo polímero pode se comportar das formas “A”, “B” e “C” apenas com uma variação de temperatura, isto é, um polímero a temperatura ambiente tende a se comportar conforme “B”. Quando se aumenta a temperatura ele vai tender a se comportar conforme “C” e em baixas temperaturas tende a se comportar como “A”. A influência da temperatura em um mesmo polímero pode ser vista no gráfico da Figura 19.

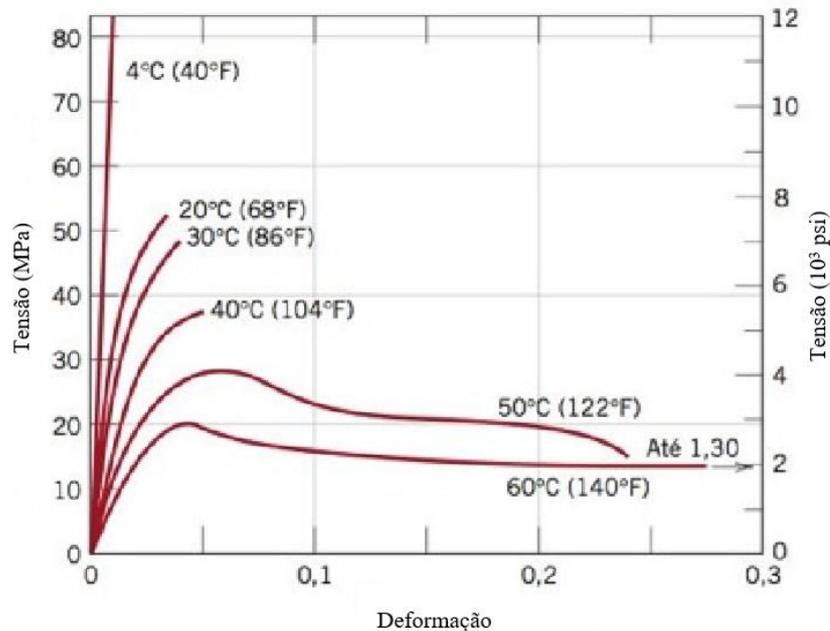


Figura 19: Influência da temperatura no diagrama tensão-deformação [3].

## 2.4 Deformação viscoelástica

Diversos polímeros têm a capacidade de se comportar de maneira rígida em baixas temperaturas, de maneira viscosa em altas temperaturas e com características mescladas entre viscoso e rígido em temperaturas intermediárias. Essa capacidade é chamada de viscoelasticidade. Quando o polímero assume a forma rígida, vale a lei de Hooke, quando assume a forma viscosa, podem ser tratados como fluidos extremamente viscosos [3].

Aplicando-se uma tensão neste tipo de polímero dentro da faixa elástica, a deformação elástica é instantânea e total, contudo, quando se retira o carregamento, o material volta a assumir suas dimensões originais. O que já não acontece quando o polímero assume a fase viscosa, isto é, a deformação é retardada e depende exclusivamente do tempo. E para condições intermediárias, o polímero assume os dois tipos de deformação, ou seja, quando é aplicado uma tensão, ele se deforma de maneira instantânea e aumenta sua deformação ao longo do tempo.

Um exemplo deste fenômeno é encontrado nos tradicionais chinelos. Quando se aplica um carregamento de dobramento, por exemplo, ele assume a forma de um arco de circunferência e volta para posição original quando o carregamento é cessado rapidamente. Contudo, quando se aplica este tipo de tensão por um longo período, o centro do chinelo tende a escoar como se fosse um líquido viscoso em seu ponto de maior tensão.

Esse comportamento depende de parâmetros como tempo, temperatura e carregamento. Uma maneira de se estudar este tipo de comportamento é avaliando o grau de relaxação de tensão. Essa análise é feita através de ensaios mecânicos da seguinte forma: primeiramente o material é deformado em tração até um nível pré-determinado e consideravelmente baixo. As temperaturas são mantidas constantes e a tensão necessária para manter essa deformação é avaliada ao longo do tempo. Após um certo período, nota-se que a tensão começará a diminuir em virtude da deformação viscosa do material. Através dessa queda, pode-se avaliar o módulo de relaxação, no qual é bastante similar ao cálculo do módulo de elasticidade.

No gráfico da Figura 20 pode-se notar a variação do módulo de relaxação para diferentes temperaturas no polímero. Em cada faixa de temperatura o material assumirá comportamentos diferentes, isto é, conforme a temperatura aumenta, as moléculas assumem movimentos vibratórios e giratórios, ficando mais ávidas a deformações instantâneas. No momento em que ocorre a transformação para fase viscosa, as deformações instantâneas já não são possíveis.

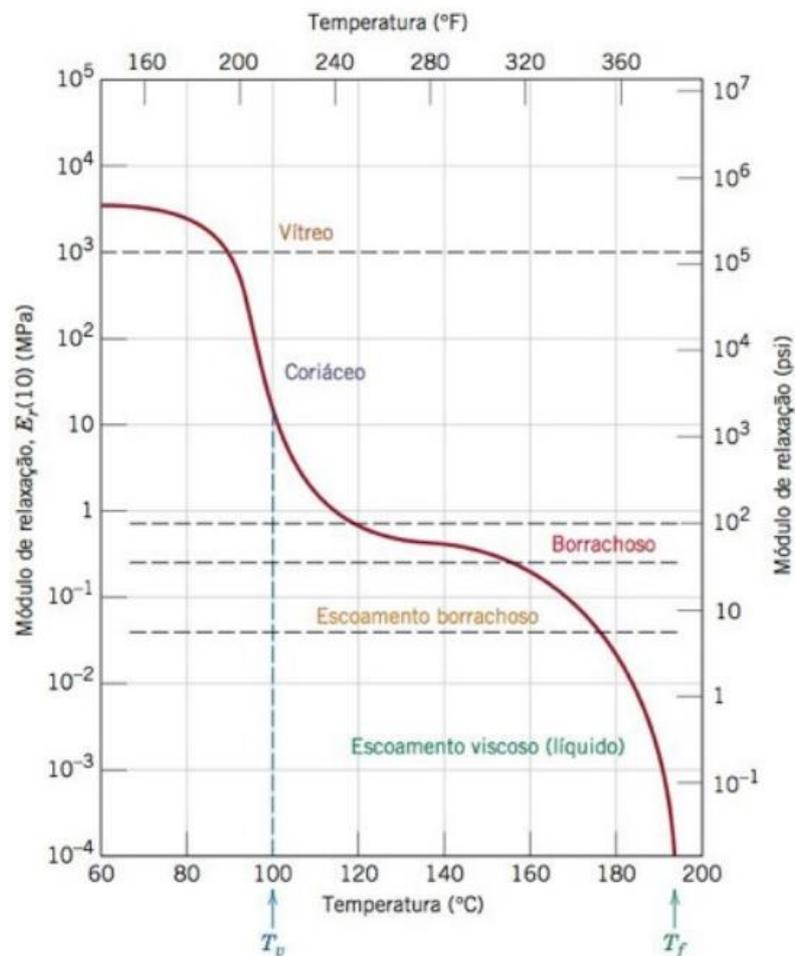


Figura 20: Influência da temperatura no módulo de relaxação do polímero [3].

Outro parâmetro que pode ser analisado em virtude deste comportamento é a fluência viscoelástica. Muitos polímeros podem sofrer esse fenômeno, até mesmo em temperaturas ambientes. Um exemplo deste caso pode ser visto em pneus de carro, isto é, quando o carro fica estacionado por um longo período, ele pode desenvolver áreas achatadas em sua zona de contato com o chão.

## 2.5 Fratura nos polímeros

Quando comparados aos metais, polímeros não tem muita resistência a fratura, porém, os tipos de fratura se assemelham muito a dos aços, isto é, fratura frágil, dúctil ou mista. O processo de ruptura ocorre quando há formação de trincas em pontos concentradores de tensões, que geralmente são defeitos provenientes do processo de polimerização. Com o aumento das cargas, as trincas começam a se propagar preferencialmente nessas regiões. O processo de geração de trinca é feito em dois estágios, conforme mostrado na Figura 21:

- O primeiro estágio é caracterizado pela geração de pontes fibrilares e microvazios que tendem a aumentar conforme o aumento do carregamento.
- No segundo estágio, essas pontes fibrilares e os microvazios aumentam de tal forma a gerar uma trinca, que é propagada até as extremidades da amostra, onde irá provocar a separação de duas partes.

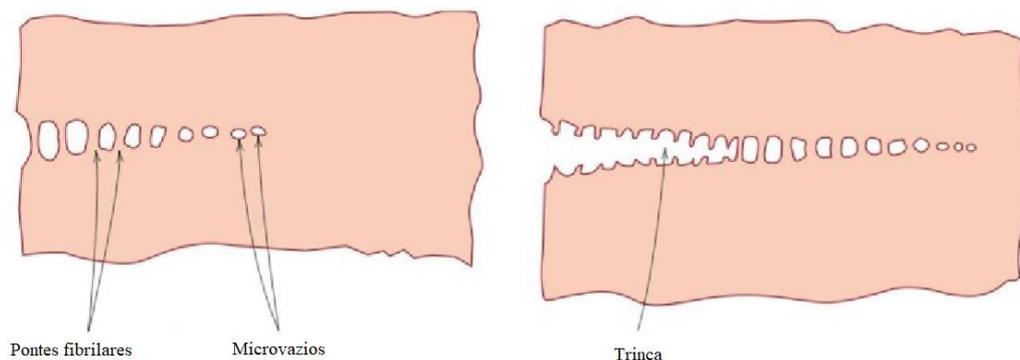


Figura 21: Mecanismo de trincamento de um polímero [3].

Polímeros termofixos não possuem a região de deformação plástica e tendem a sofrer fraturas frágeis, o que já não acontece para os termoplásticos, pois possuem uma zona de deformação plástica. Nessa zona de deformação plástica ocorre a estricção no polímero, que é aumentada até o mesmo chegar a sua ruptura de caráter dúctil.

Contudo, o tipo de ruptura pode ser passado de dúctil para frágil apenas com a mudança de temperatura, isto é, em baixas temperaturas é mais difícil a movimentação das cadeias, impossibilitando que o polímero chegue ao seu escoamento. Quando isso ocorre, o tipo de fratura tende a ser de característica frágil [3].

## **2.6 Principais fatores influentes nas propriedades mecânicas dos polímeros semicristalinos**

### **2.6.1 Massa molar**

Polímeros são constituídos por diversas ligações entre meros que formam uma macromolécula. Dentro do processo de solidificação, é extremamente difícil controlar o tamanho dessas macromoléculas, por isso elas assumem diferentes tamanhos dentro de um reticulado. Como há variação desse tamanho, também há variação de suas massas. Então, a massa molar é o parâmetro que buscar avaliar a distribuição da massa molecular, isto é, como estão distribuídos os tamanhos das cadeias dentro do reticulado.

O estudo da massa molar está diretamente ligado a temperatura de fusão que o polímero terá, pois se a massa molar é baixa, as cadeias são menores e mais fáceis de se movimentarem em comparação com as cadeias poliméricas maiores, fundindo-se com menos energia. Em contrapartida, moléculas menores são mais ávidas a cristalização [4].

### **2.6.2 Grau de cristalinidade**

Em um polímero é impossível obter 100% de cristalinidade. O parâmetro de comparação é o grau de cristalinidade, o qual tem por objetivo avaliar quanto de cristal foi formado perante toda sua microestrutura [4].

Uma das maneiras de calcular o grau de cristalinidade é através da densidade do polímero, densidade da parte amorfa e a densidade da parte cristalina através da Eq. (1):

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \cdot 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

$\rho_s$  é a densidade do polímero;

$\rho_a$  é a densidade da parte amorfa;

$\rho_c$  é a densidade da parte cristalina.

Então, a cristalinidade é avaliada em porcentagem de massa e os valores de densidade são obtidos de maneira experimental.

Sendo assim, por meio da massa molar e do grau de cristalinidade, o polímero poderá ter variações no estado físico do material, conforme o diagrama da Figura 22, que relaciona o grau de cristalinidade em função da massa molar.

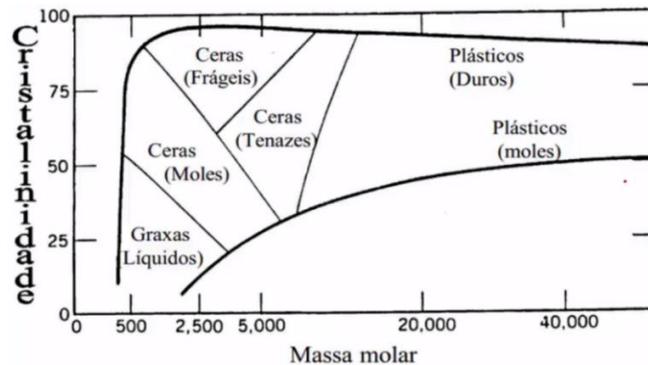


Figura 22: Influência da massa molar e do grau de cristalinidade nos estados físicos do polietileno [3].

## 2.7 Mecanismos de aumento da resistência em polímeros

### 2.7.1 Deformação mecânica

O mecanismo de deformação está diretamente ligado a uma das maneiras de aumentar a resistência do polímero. No diagrama da Figura 23, nota-se os diversos estágios da amostra em uma curva característica de um ensaio de tração para polímeros dúcteis. Comparando a amostra com o gráfico, verifica-se que a tensão aumenta após o início do escoamento do material.

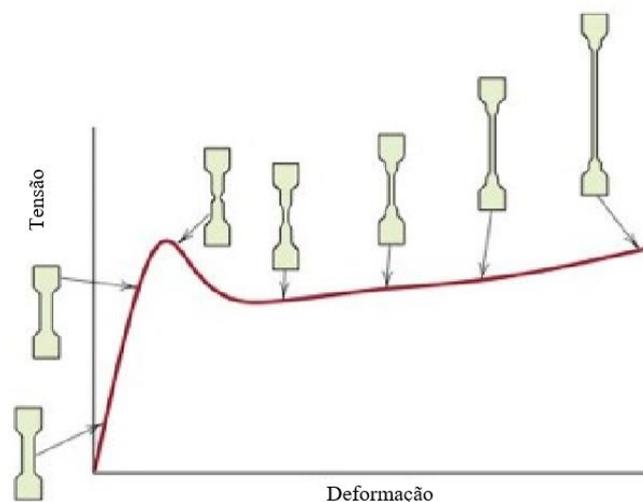


Figura 23: Estados físicos da amostra ao longo do ensaio de tração [3].

Isso acontece devido ao fato de o polímero aumentar sua resistência conforme o carregamento vai aumentando. Para entender como esse mecanismo acontece, deve-se fazer a análise do polímero no início do teste. Toma-se uma amostra de um polímero semicristalino, microestruturas lamelar com cristais formados por cadeias organizadas e a outra parte completamente desorganizada, amorfa, conforme a Figura 24. À medida que o material começa a ser tensionado, a parte amorfa começa a se alinhar na direção de carregamento, passando de uma estrutura completamente aleatória para uma estrutura organizada, como pode ser visto na Figura 25.



Figura 24: Comportamento da parte amorfa no início do carregamento [3].

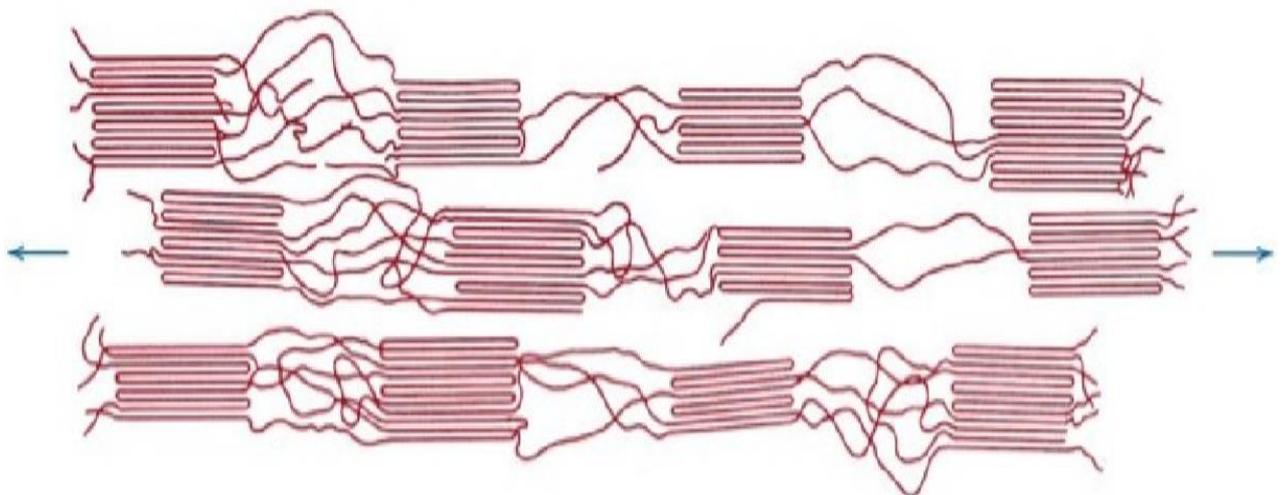


Figura 25: Comportamento da parte amorfa no último estágio de carregamento [3].

Quando o polímero ainda está na fase elástica, a parte amorfa torna-se uma estrutura alinhada na direção de carregamento, mas quando cessa o carregamento, a estrutura volta ao estado original. Contudo, quando o polímero começa a escoar, essas cadeias já não voltam ao estado inicial e tendem a se alinhar ainda mais conforme o carregamento é aumentado. Quanto mais alinhadas e organizadas ficam as cadeias da parte amorfa, maior será a resistência do polímero. Esse mecanismo de aumento de resistência é similar ao encruamento nos aços, mas, para polímeros, esse processo é chamado de estiramento.

A microestrutura do polímero pós estiramento tem característica mais alongada na direção de carregamento. Esse processo é reversível e a microestrutura original pode ser retomada por meio do tratamento térmico de recozimento, no qual ocorrerá a recristalização do polímero. Parâmetros como o grau de deformação, temperatura e tempo de recozimento influenciarão diretamente na porcentagem de recuperação do material [3, 4].

Dependendo do grau de estiramento, o polímero poderá aumentar sua rigidez em até três vezes na direção do carregamento quando comparado com o polímero não estirado. Contudo, para cargas fora do eixo de estiramento, o material terá uma menor resistência com uma queda de até 50% [3, 4].

Para polímeros amorfos, o comportamento é similar aos do semicristalinos. Quando ocorre o estiramento em temperatura elevada, as cadeias que constituem a parte amorfa se alinham com a direção de estiramento. Porém, elas só irão se manter nessa condição se, e somente se, o material for resfriado rapidamente. Caso contrário, as cadeias voltarão para seu estado original completamente desorientado.

### **2.7.2 Tratamento térmico**

O tratamento térmico de recozimento em polímeros não estirados, que tenham sua microestrutura semicristalina, aumenta o grau de cristalinidade e melhora a organização de suas cadeias. O efeito desse recozimento também provoca um aumento no módulo de elasticidade, aumento da tensão limite de escoamento e uma redução de ductilidade, as quais irão variar sua intensidade conforme a temperatura de tratamento térmico [6].

### **2.7.3 Reforço por fibra**

Outra maneira de se reforçar polímeros é tornando-os compósitos com a injeção de fibras. As fibras têm papel crucial no aumento da rigidez, ou seja, aumenta a tensão de escoamento e diminuição da maleabilidade do material. A intensidade na modificação desses

parâmetros estará diretamente ligada as propriedades mecânicas das fibras e ao seu comportamento quando ligada ao polímero, isto é, em casos de má interação entre o polímero e a fibra, pode-se obter valores de propriedades mecânicas até inferiores às do polímero puro.

Outro fator que se deve levar em conta é o mecanismo no qual a fibra será impregnada no polímero e a quantidade de fibra usada no mesmo.

## 2.8 Manufatura aditiva

A impressora 3D é uma tecnologia que está no mercado há mais de 30 anos e que vem se aperfeiçoando cada vez mais desde o seu primeiro protótipo, melhorando gradativamente sua viabilidade e acessibilidade. Em constante desenvolvimento, as impressoras chegaram para revolucionar os processos de fabricação, podendo produzir peças extremamente complexas. Contudo, as impressoras 3D possuem um grande limitador que é a temperatura do material fundido, levando a utilização de materiais poliméricos por possuírem uma temperatura de fusão com cerca de 600% inferior à de um aço carbono comum.

No mercado existem diversos tipos de tecnologias de impressão 3D, tais como: estereolitografia, sinterização seletiva a laser, *polyjet*, modelagem por deposição fundida. Cada uma dessas tecnologias é aplicada de acordo com os parâmetros do projeto, isto é, se exige alta rigidez, precisão dimensional, acabamento superficial etc. A Tabela 2 apresenta as principais características de cada tipo de tecnologia.

Tabela 2: Análise das tecnologias de impressão 3D [7].

Tecnologia	Velocidade	Precisão	Produtividade	Preço	Diversidade de materiais
Modelagem por deposição fundida	Médio	Médio	Alto	Baixo	Alto
Estereolitografia	Alto	Alto	Alto	Médio	Médio
Sinterização seletiva a laser	Médio	Alto	Alto	Alto	Alto
PolyJet	Médio	Alto	Médio	Alto	Alto

A manufatura aditiva é aplicada em diversos segmentos, tais como: na medicina com a fabricação de próteses, na engenharia auxiliando na produção de protótipos e peças, na arquitetura com as maquetes, em indústrias de diversos segmentos, principalmente a automobilística, na robótica com a manufatura de robôs. Enfim, diversas áreas têm aplicações diretas da manufatura aditiva, sendo parcial ou completa, o que passa a viabilizar, otimizar um produto.

### 2.8.1 Estereolitografia

Estereolitografia, também conhecida como SLA, é a técnica de impressão 3D mais antiga, embora FDM seja mais difundida. Criada por Chuck Hull em 1986, o mecanismo consiste em fornecer energia, através de um laser de alta potência, à resina que está contida em um reservatório no estado líquido. A partir dessa energia, ela irá reagir e endurecer, fazendo com que o produto comece a ganhar forma. Essa etapa de reação é chamada de cura da resina, porém, também é comumente chamada de secagem da resina ou endurecimento da resina, com pode ser visto na Figura 26.

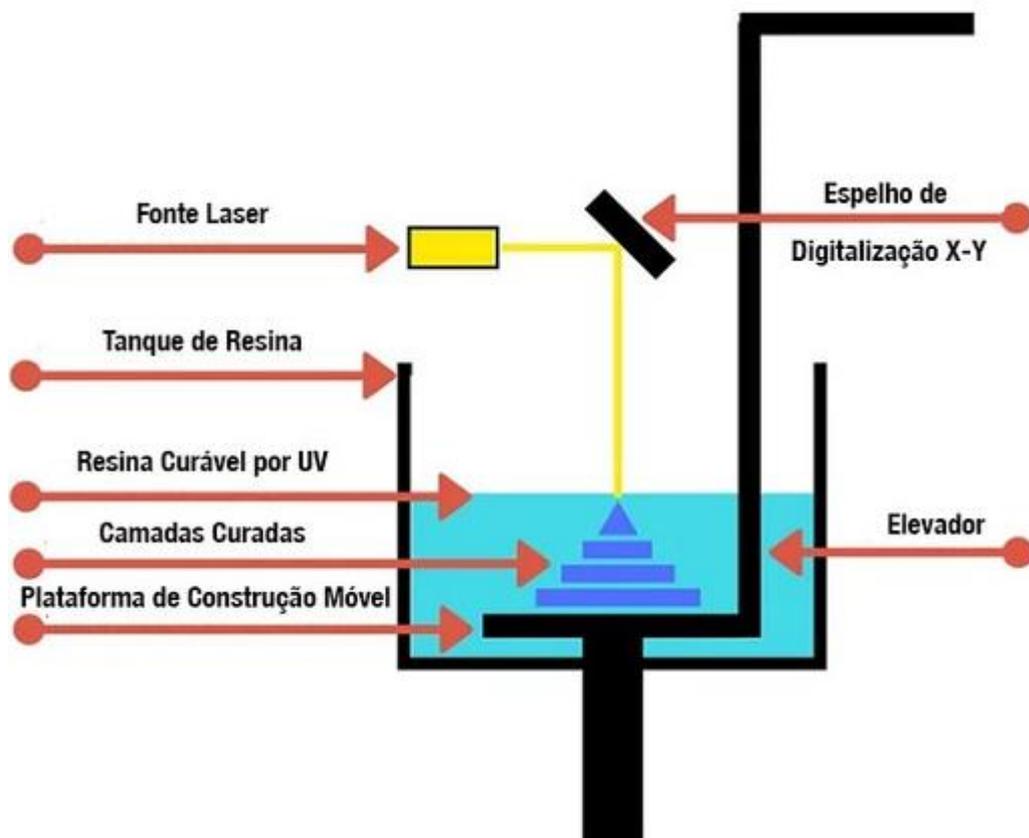


Figura 26: Mecanismo de uma impressora 3D do tipo SLA [8].

Uma vez iniciado o processo, o laser emite de raios ultravioletas que, em contato com a resina fotossensível, cura-a imediatamente, passando-a do estado líquido para o sólido. Para dar a geometria esperada, o feixe é direcionado por um espelho controlado por computador no qual determinará as coordenadas em X e Y. Juntamente ao espelho, o elevador se move no eixo Z para dar profundidade a peça impressa. Terminada a fabricação da peça, isto é, toda polimerização concluída, a plataforma se eleva a um nível fora do tanque e toda resina remanescente é drenada. Feito isso, o material é removido, lavado e levado para um forno UV, onde ocorrerá a cura final.

Esse tipo de impressora confere a peça uma ótima precisão e tolerância dimensional, excelente acabamento superficial, geração de geometrias complexas e espessuras extremamente finas. Contudo, esses benefícios geram uma demora no tempo de impressão e um alto custo. Além disso, a resina possui caráter rígido que, em projetos com geometrias íngremes e salientes, faz-se necessário a utilização de suportes durante a impressão.

### 2.8.2 Sinterização seletiva a laser

Similar a estereolitografia, a sinterização seletiva a laser, ou SLS, é um tipo de tecnologia de impressão 3D que utiliza um laser de alta potência para fundir particulados poliméricos. Seu princípio é mostrado na Figura 27.

O laser incide um feixe em um espelho que tem o objetivo de refleti-lo na superfície de uma câmara com particulados poliméricos. Quando o feixe entra em contato com os particulados, ele os funde fazendo com que uma partícula se ligue a outra, gerando um corpo sólido após o resfriamento. A movimentação do espelho faz com que o feixe caminhe de acordo com a geometria da camada. Uma vez concluída a camada, a câmara desce e um rolo repõe material na superfície e a nivela. O processo é repetido diversas vezes até que a peça seja totalmente concluída.

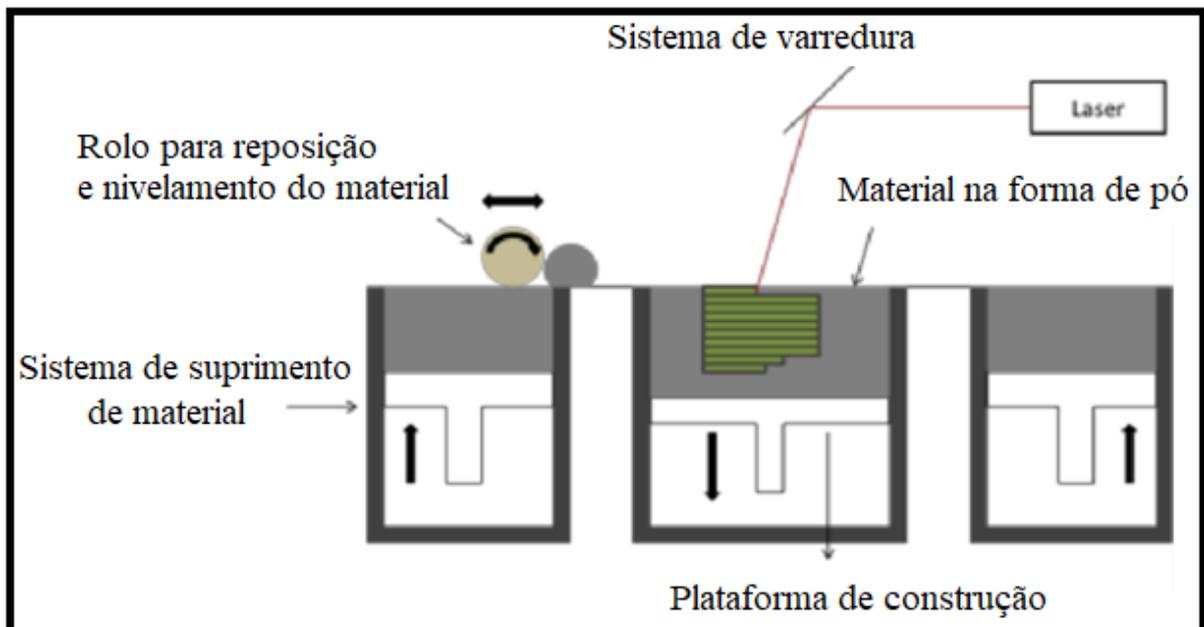


Figura 27: Impressão por sinterização seletiva a laser [9].

Uma de suas grandes vantagens é a eliminação da necessidade de suportes, uma vez que o próprio particulado serve de base. Ela dispõe da capacidade de impressão de peças complexas

com detalhes internos, imprimindo-as de maneira rápida e eficaz. Além da alta resistência e rigidez do produto, não há muitas restrições quanto aos particulados, isto é, pode-se aplicar os mais diversos tipos de partículas poliméricas desde que satisfaça os princípios da tecnologia. Todavia, as peças fabricadas por esse tipo de tecnologia tendem a ser porosas, o que exige a necessidade de um pós-processamento.

### 2.8.3 Polyjet

A tecnologia *Polyjet*, mostrada na Figura 28, é a mais recente das tecnologias de manufatura aditiva. Voltada para cura de resinas fotossensíveis, esse tipo de impressora opera em altíssima precisão, podendo chegar em camadas da ordem de 20  $\mu\text{m}$ . O processo de impressão é feito através de um cabeçote que deposita gotículas de resina fotossensíveis, as quais são curadas por raios UV. A taxa de deposição dessas gotículas pode chegar em até 600 gotas por polegada.

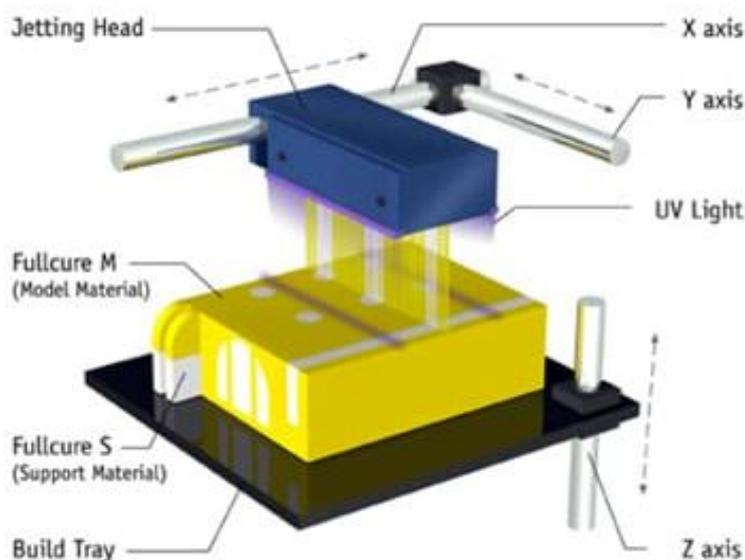


Figura 28: Tecnologia *Polyjet* [10].

Esse tipo de impressora tem a capacidade de operar em modo tandem, isto é, pode operar com até 8 cabeçotes utilizando materiais e cores diferentes. Além disso, quando a impressão é finalizada, o produto não precisa de nenhum tipo de pós-processamento, muito pelo fato de a cura ser extremamente rápida.

Portanto, esse tipo de tecnologia chega com força no mercado por ter diversas vantagens como: produção de peças com excelente acabamento superficial, ótima tolerância dimensional, possibilidade de impressão com materiais e cores diferentes em um só produto, sem necessidade de pós-processamento, entre outros. Contudo, o preço é a sua principal desvantagem.

Pela sua alta precisão, esse tipo de tecnologia é usado na impressão de moldes de sopro para fabricação de peças poliméricas ocas, moldes de injeção, gabaritos etc. Além desses, também é muito usado na medicina para fabricação de biomodelos, conforme mostra a Figura 29.

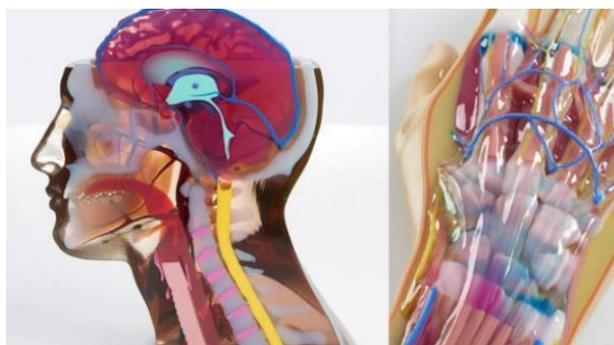


Figura 29: Biomodelo fabricado por meio da tecnologia *Polyjet* de impressão 3D [10].

#### 2.8.4 Modelagem por deposição fundida (FDM)

A modelagem por deposição fundida é a mais tradicional tecnologia das impressoras 3D e será o meio de impressão utilizado para fabricação dos corpos de prova deste trabalho. Ela é baseada na extrusão de um filamento polimérico que será fundido e depositado nas coordenadas determinadas. Na etapa de configuração da impressão, um *software* é responsável por gerar diversas camadas no modelo, “fatiando-o” em diversos níveis, como pode ser visto na Figura 30. Após a conclusão desta etapa, a máquina receberá os dados do *software* e poderá dar início a impressão.

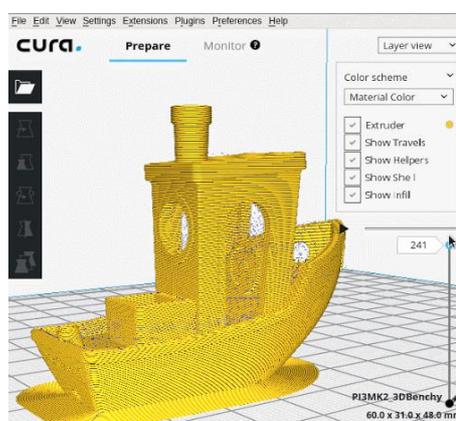


Figura 30: "Fatiamento" do modelo [11].

Em geral, seu mecanismo é provido de um bico responsável por fundir o material, um sistema eletromecânico capaz de gerar coordenadas nas quais a deposição deverá ser feita e o

sistema de refrigeração. Ela trabalha depositando filamentos fundidos em camadas que se ligarão uns aos outros até formar o produto, conforme apresenta a Figura 31.

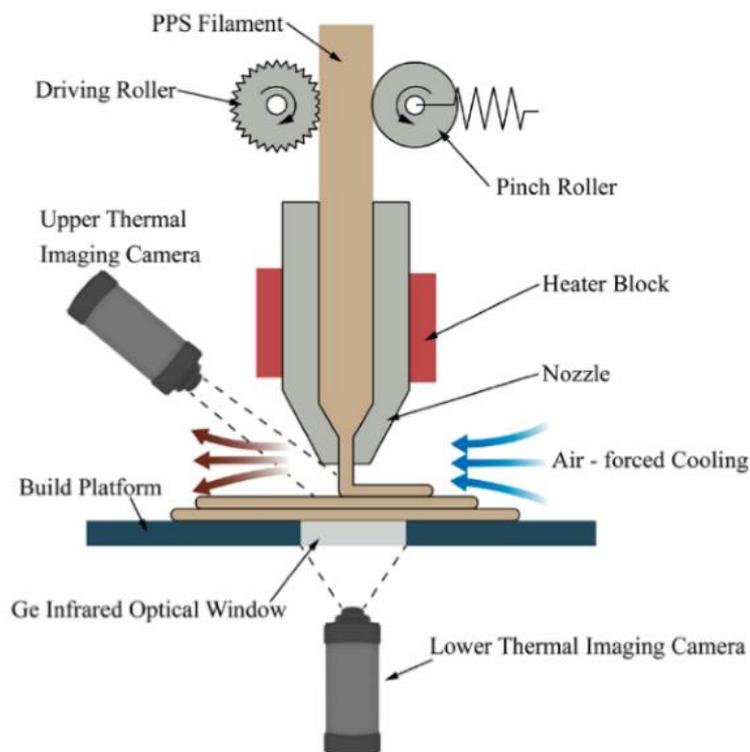


Figura 31: Mecanismo de uma impressora 3D do tipo FDM (modelagem por deposição fundida) [12].

Considerada para muitos como a maneira mais simples de se imprimir em 3D, esse tipo de impressora pode existir em diversas escalas. Além de serem baratas quando comparadas as outras tecnologias, elas geram um produto de baixo custo, imprimem com uma gama de materiais termoplásticos e podem fabricar peças complexas. No entanto, como os filamentos que passam pelo bico tem uma espessura considerável, é difícil imprimir peças com detalhes extremamente finos e, em alguns projetos, o produto pode demandar diversos estágios de pós-processamento.

#### **2.8.4.1 Parâmetros de impressão que influenciam na resistência da amostra**

Como a impressora é baseada na deposição de filamentos poliméricos fundidos, a forma com que a amostra foi impressa contribuirá para resistência mecânica do produto, isto é, direção de deposição, temperatura do bico, distância entre centros dos filamentos.

##### **2.8.4.1.1 Temperatura do bico**

A temperatura do bico é extremamente importante para garantia do material fundido. Quando o filamento é aquecido dentro do bico até sua temperatura de fusão, onde o polímero

passará para sua fase viscosa, é extremamente importante que dentro do volume do fundido todos os pontos estejam em temperaturas próximas e que não haja nenhum ponto com partículas sólidas, pois isso tenderá a causar defeitos como concentradores de tensões na peça, caso a partícula seja de dimensões inferior ao diâmetro do bico. Além disso, caso a partícula seja maior que o diâmetro do bico, ocorrerá o entupimento do sistema, gerando danos a máquina.

#### 2.8.4.1.2 Sentido de deposição dos filamentos

A direção de impressão também terá grande influência quando se trata de resistência mecânica. Para carregamentos aplicados na direção do filamento, a peça apresentará uma maior resistência quando comparadas aos carregamentos aplicados transversalmente a direção de deposição. Isso acontece por conta de a quantidade de ligações entre moléculas ao longo do filamento serem muito maiores do que a quantidade de ligações moleculares entre filamentos. A Figura 32 mostra os convencionais tipos de deposição em uma peça impressa em 3D por FDM.

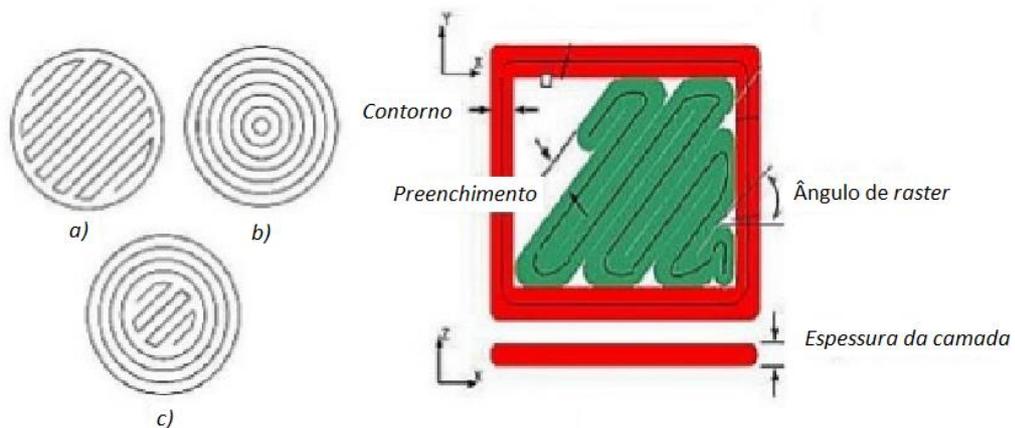


Figura 32: Tipos de preenchimento a) raster; b) contour, c) raster e contour [13].

#### 2.8.4.1.3 Diâmetro do bico e a porcentagem de preenchimento (*infill*)

A porcentagem de preenchimento está diretamente ligada a capacidade que os filamentos têm de ocupar um certo volume. Toma-se a seguinte questão: num cubo de lados 100mm x 100mm x 100mm, quantos filamentos seriam necessários para fabricar essa peça com melhores propriedades mecânicas? Hipoteticamente, seleciona-se um bico com diâmetro de 50mm para impressão dessa geometria. A análise da seção transversal da peça pós impressão apresentaria a geometria da Figura 33, onde as linhas de cor verde representam a geometria com que a peça deveria ficar e os círculos pretos seriam o formato da peça impressa.

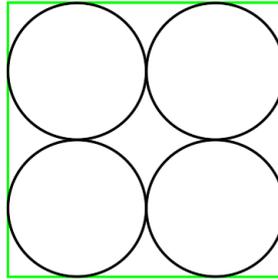


Figura 33: Característica da peça impressa com diâmetro do bico de 50mm.

Quando comparada ao volume teórico com que a peça deveria ficar, o volume real está bem abaixo, o que geraria um péssimo aspecto dimensional em primeira análise. Contudo, para resolução deste problema, é essencial a redução do diâmetro do bico. Para isso, hipoteticamente, reduz-se o diâmetro do bico em 10 vezes, ou seja, de 50mm para 5mm. A estrutura impressa apresentaria a seção transversal conforme a Figura 34.

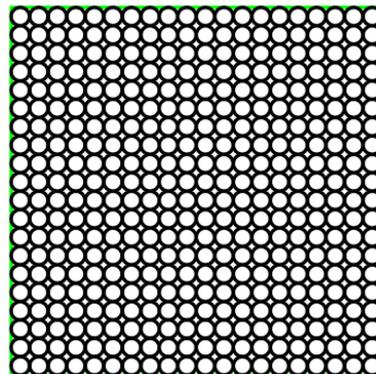


Figura 34: Característica da peça impressa com diâmetro do bico de 5mm.

Neste caso, verifica-se que a nova estrutura ocupa um volume bem mais próximo do volume teórico e, além disso, caso fosse feita a comparação da resistência mecânica dos dois casos, a peça com maior volume ocupado teria melhor resistência por possuir mais ligações entre moléculas considerando o conjunto filamento e união entre filamentos, além de ter uma seção transversal com dimensões mais próximas da teórica.

Então, se o círculo tivesse um diâmetro infinitesimal de tal forma a ocupar toda área da seção transversal, a peça impressa teria uma melhor estabilidade dimensional e as melhores propriedades mecânicas. Contudo, outros parâmetros devem ser levados em conta para determinação do diâmetro do bico, pois caso seja muito pequeno, o fundido terá dificuldade para escoar, gerando o entupimento do sistema ou até mesmo imperfeições na peça.

Além do diâmetro do bico, a altura de camada, mostrada na Figura 35, também tem influência direta nas propriedades mecânicas do produto gerado. Camadas muito grandes promovem intolerâncias dimensionais, peças ocas e baixa resistência mecânica. Em contrapartida, camadas muito pequenas geram instabilidade térmica na peça, promovendo diversas expansões e contrações nos filamentos inferiores. Esses ciclos de expansão e contração geram tensões residuais na peça, o que acaba tendo influência direta nas propriedades mecânicas da peça. Portanto, para se ter as melhores propriedades mecânicas é necessário ter uma menor espessura de camada tal qual não influencie demasiadamente nos filamentos inferiores, resultando num produto com baixas tensões residuais.

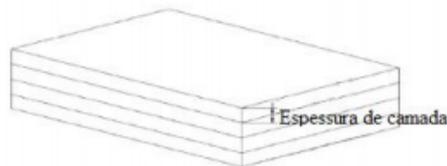


Figura 35: Espessura de uma camada na impressão 3D por FDM.

No gráfico da Figura 36 demonstra-se a influência da espessura de camada na tensão máxima do corpo de prova. Os valores de 50%, 75% e 100% correspondem ao preenchimento do volume, em que 100% é o máximo possível de filamentos ocupados para um diâmetro de 0,4 mm no bico e uma espessura de camada de 0,3 mm [14, 15]. Nota-se que conforme a espessura de camada aumenta, a tensão máxima diminui, visto que grandes espessuras geram grandes vazios na seção transversal e menos ligações entre filamentos.

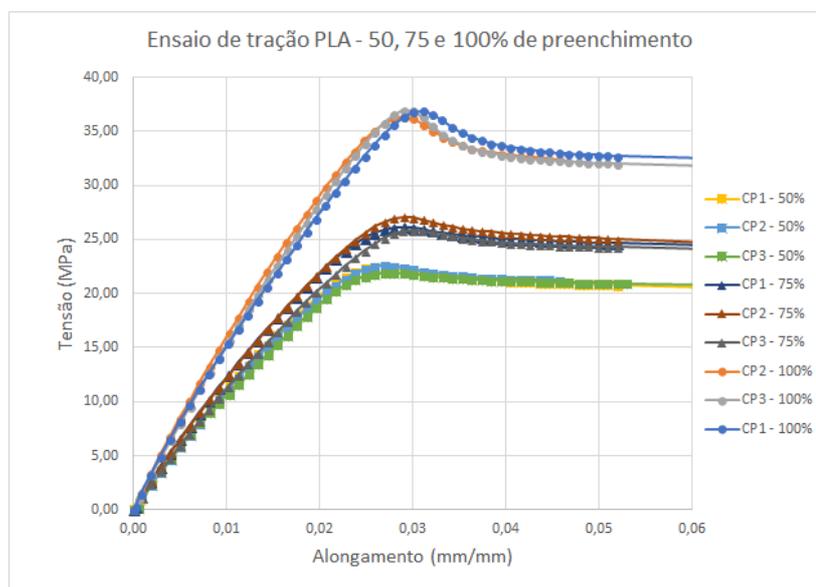


Figura 36: Influência da espessura de camada na tensão máxima [14].

## Capítulo 3

### Materiais e Métodos

Após o embasamento teórico fundamentado na revisão bibliográfica sobre o comportamento dos polímeros desde seu processo de formação até a impressão através da tecnologia de modelagem por fusão fundida, nota-se a possibilidade de manipulação, seja do processo ou do material, do produto com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas. Tudo o que foi desenvolvido na seção anterior será crucial para a sistematização dos testes, visando validar os experimentos que serão sustentados por conceitos teóricos.

O objetivo desta pesquisa é a determinação do mecanismo mais eficaz de melhoria nas propriedades mecânicas de polímeros, especialmente o *Polylactic Acid* (PLA), o qual será estudado. Tendo o tratamento térmico e a injeção de fibras como os métodos em estudo, a avaliação das propriedades mecânicas dos corpos de provas sujeitos a essas manipulações será através de ensaios de tração. O propósito é poder comparar valores de tensão por meio do gráfico de tensão-deformação. Sendo assim, este capítulo será responsável por descrever as características do material usado no processo de impressão, as condições de contorno do processo e o protocolo de teste.

Desde 2020 o mundo vive um cenário de pandemia causado pela COVID-19. Não só Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como também as diversas outras universidades espalhadas pelo Brasil, tiveram que se adaptar para poder seguir em frente com os cursos de educação superior da melhor forma possível, sempre respeitando a diretrizes traçadas pelo Ministério da Saúde e pela Organização Mundial de Saúde. O isolamento social impossibilitou a presença dos alunos nas universidades, o que gerou um impacto direto nesta pesquisa. Perante a isso, não pode ser registrado devidamente diversas etapas do procedimento, porém, elas serão descritas da melhor forma possível.

Visando encaixar o cronograma da pesquisa dentro do calendário da universidade, os mecanismos de aumento a serem estudados foram reduzidos, restringindo-se ao tratamento térmico e a injeção de fibras. Além disso, a quantidade de amostras também foi reduzida, o que acaba prejudicando estatisticamente os resultados obtidos.

#### 3.1 Condições de impressão

Os parâmetros que regem a impressão têm influência direta nas propriedades mecânicas do produto, como já foi abordado na seção 2.8.4.1 Parâmetros de impressão que influenciam

na resistência da amostra. Visto isso, a impressora 3D foi configurada de tal modo que garanta as melhores propriedades mecânicas, tolerâncias dimensionais e bom acabamento superficial. Com o intuito de garantir a justa comparação, as 2 classes de corpos de prova serão impressas sob as mesmas condições.

A determinação da altura da camada depositada tem influência direta no produto, isto é, camadas com espessura elevada podem gerar vazios na peça e péssimas tolerâncias dimensionais. Intuitivamente, leva-se a crer que quanto menor a altura da camada, mais filamentos serão depositados, melhorando o acabamento superficial, as propriedades mecânicas e a tolerância dimensional. Isso seria a melhor situação para uma impressão, contudo, o fator térmico tem influência direta nessa questão. Uma peça impressa com camadas muito finas é submetida a diversos ciclos de expansão e contração térmica, fazendo com que as tensões residuais surjam como resultado, gerando queda de propriedades mecânicas e até empenamentos. Portanto, segundo Camargo [15], a espessura ideal de cada camada seria por volta dos 0,3 mm, ideal para se obter as melhores propriedades mecânicas. Baseando-se na literatura, a camada escolhida foi de 0,3 mm.

Visando evitar vazios internos providos por sobreposição de *rasters* e se obter as melhores propriedades mecânicas, o parâmetro escolhido para largura *raster* foi de 0,44 mm com um ângulo de 0° [16]. Além disso, 44 contornos garantiram que toda peça fosse estritamente confeccionada no modelo de impressão por contornos, vide Figura 32.

Referente a temperatura da plataforma, utilizou-se 120°C a fim de não gerar altos gradientes térmicos e para dar tempo do processo ao de cristalização, uma vez que a temperatura está dentro da faixa de cristalização. A respeito da taxa de preenchimento, segundo Wang [17], 45mm/s se mostrou como a melhor velocidade de impressão, uma vez que confere ao produto uma melhor difusão, evita descontinuidade de filamentos e reduz de vazios internos. Após a definição de todos os parâmetros, demonstrados na Tabela 3, são inseridos os valores no *software* de fatiamento.

Tabela 3: Parâmetros de impressão.

Parâmetros de impressão	Valor
Temperatura de extrusão (°C)	250
Temperatura da plataforma de impressão (°C)	120
Taxa de alimentação (mm/s)	45
<i>Infill</i> (%)	100
Ângulo de <i>raster</i>	0°
Largura de <i>raster</i> (caminho) (mm)	0,44
Número de contornos	44
Diâmetro do bico de extrusão (mm)	0,40
Espessura de camada (mm)	0,30

### 3.2 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

A calorimetria de varredura diferencial é um método que analisa o fluxo de calor ou potência elétrica, em função da temperatura, entre o material em estudo e um material de referência por meio de um calorímetro diferencial. Conforme a temperatura vai aumentando, para o caso em estudo, há eventos exotérmicos e endotérmicos que causam variações no fluxo de calor ocasionados pela transição de fase e reações químicas. Então, através desse método é possível identificar as temperaturas de transição vítrea  $T_g$ , cristalização  $T_c$  e fusão  $T_m$ , isto é, quando a temperatura chega próximo da  $T_g$ , as cadeias poliméricas presentes na fase amorfa começam a ganhar energia suficiente para sua aquisição de mobilidade, o que gera uma variação no fluxo de calor e mudança das propriedades físicas, térmicas e mecânicas. Posteriormente, conforme a temperatura sobe e inúmeras cadeias adquirem energia, ocorre outra variação do fluxo térmico, caracterizando a  $T_c$ . Nessa faixa de temperatura as cadeias tendem a se organizar de forma retangular, gerando uma estrutura cristalina lamelar. Aumentando a temperatura até a  $T_m$ , a energia do sistema é suficiente para quebrar as forças intermoleculares secundárias entre cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura retangular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o viscoso [4]. É importante salientar que os valores de  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_m$  são valores médios correspondentes a uma faixa de temperatura. A Figura 37 mostra as temperaturas  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_m$  em relação ao volume específico de um determinado polímero semicristalino.

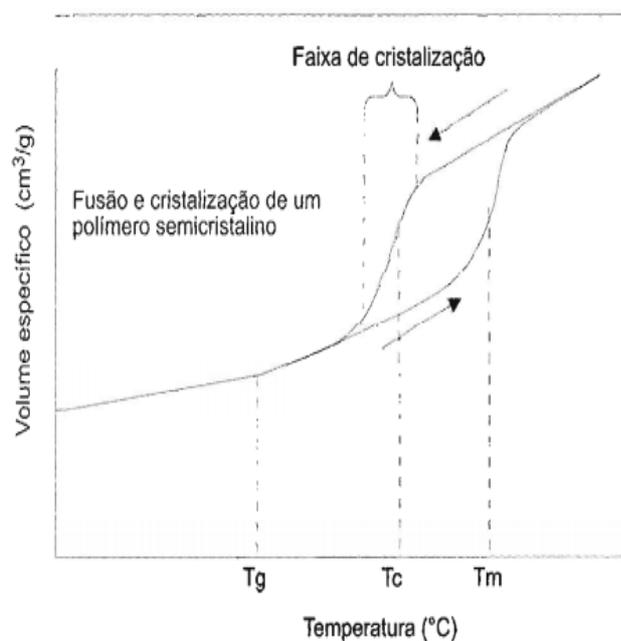


Figura 37: Variação do volume específico durante o aquecimento de um polímero semicristalino [4].

A caracterização térmica do PLA é de suma importância para a constatação de parâmetros como a porcentagem de cristalização e a determinação da temperatura de tratamento térmico. Para este trabalho, utilizou-se o estudo realizado por Santana [18] para determinação das temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão do PLA.

Segundo Santana [18] e Simmons [19], o gráfico de DSC do PLA possui um pico exotérmico em torno de  $60^{\circ}\text{C}$ , o que caracteriza a temperatura de transição vítrea. Outro pico ocorre por volta dos  $100^{\circ}\text{C}$ , porém endotérmico, o que caracteriza a temperatura de cristalização. E, por fim, há um último pico exotérmico, o qual determina a temperatura de fusão, que ocorre por volta dos  $173^{\circ}\text{C}$ . Essas variações no fluxo de calor ficam mais evidentes na Figura 38, o qual mostra visualmente a relação entre os picos e as temperaturas.

Vale ressaltar que os eventos providos pelas temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão não ocorrem somente na temperatura de pico, mas sim na faixa correspondente à curva que contém esse ponto de máximo.

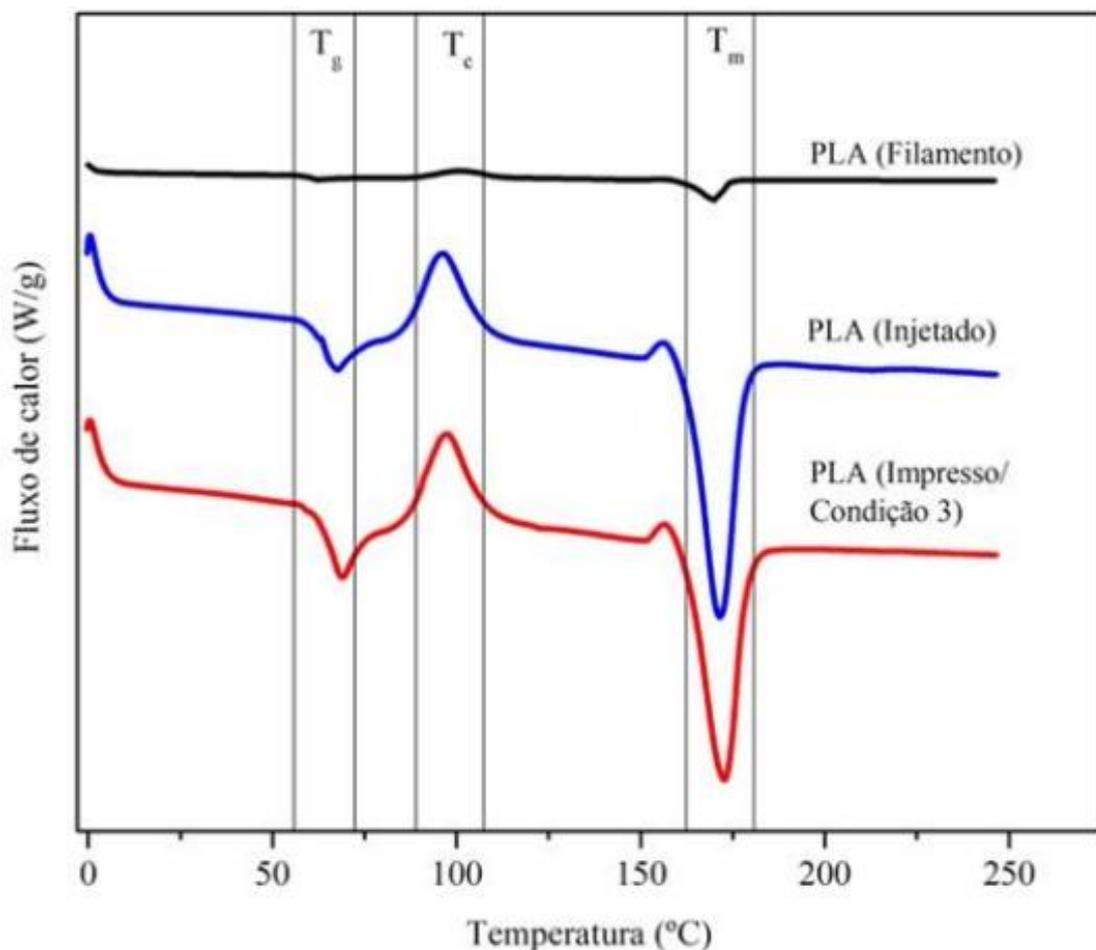


Figura 38: Análise em DSC para diferentes configurações de amostras de PLA [18].

Sendo assim, por meio da análise térmica do PLA, a temperatura de tratamento térmico pode ser determinada, isto é, essa temperatura será igual a temperatura de cristalização  $T_c = 100^\circ\text{C}$ . Quando a amostra é submetida a essa temperatura por um determinado tempo, o grau de cristalinidade aumenta e suas cadeias ficam mais organizadas.

### 3.3 Fabricação das amostras

O material usado para fabricação dos corpos de prova utilizado neste projeto foi o PLA, pois possui uma das melhores propriedades mecânicas dentre os polímeros usados na tecnologia de modelagem por deposição fundida. A produção do filamento do tipo PLA Plus Natural, Figura 39, foi feita pela empresa GTMax3D CORE A1V2 (Americana, SP, Brasil) e fornecida através de uma bobina com um fio contínuo de diâmetro 1,75 mm. O PLA se trata de um polímero de classe semicristalina, isto é, conta com a presença de uma fase cristalina e uma fase amorfa.



Figura 39: Bobina de PLA Plus Natural [20].

Os corpos de prova foram impressos no Laboratório de Compósitos e Adesivos (LADES) do CEFET/RJ através da impressora GTMax3D CORE A1V2, conforme a Figura 40, a qual possui tecnologia FDM. Sua tolerância geométrica nos eixos X e Y, os quais conferem sua base, são de 300mm x 200 mm e um curso de 300 mm para altura. Além disso, sua base de alumínio é aquecida e a câmara de impressão é isolada termicamente, possuindo uma face tamponada por acrílico. Essas características garantem a uniformização térmica, evitando gradientes de temperatura causados pela troca de calor com o meio, diminuindo as chances de distorções dimensionais.



Figura 40: Impressora 3D GTMax3D CORE A1V2.

A preparação das amostras se iniciou pela modelagem 3D através do *software* SolidWorks e posteriormente fatiadas pelo Simplify3D®. O fabricante orienta sobre a conveniência de se passar uma cola comercial comum por cima da base da impressora a fim de se evitar perdas de orientação devido ao deslocamento do produto durante o processo de impressão. Portanto, a deposição da primeira camada só foi feita após a passagem da cola. Após essas etapas, a máquina começou o processo de impressão das amostras cujas dimensões estão presentes na Figura 41.

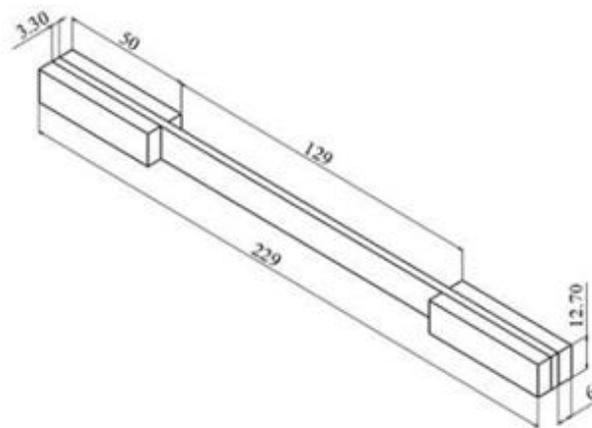


Figura 41: Dimensões dos corpos de prova para testes trativos.

Para os que tiveram injeção de fibras, foram confeccionadas 4 ranhuras de 1mm de diâmetro na superfície superior e inferior da amostra, conforme Figura 42. As fibras de curauá e de vidro,

as quais farão parte do compósito gerado, foram laminadas com resina AR-260 e catalizador AH-260 e curadas em temperatura ambiente.



Figura 42: Geometria dos corpos de prova que tiveram injeção de fibras.

Optou-se pela utilização do curauá, mostrada na Figura 43, por se tratar de uma fibra com boa molhabilidade e aderência, além de ótimas propriedades mecânicas. No processo de laminação, esses parâmetros influenciam diretamente no compósito gerado, principalmente a aderência e a molhabilidade. Vale ressaltar que um processo muito usado para tratamento da fibra, que tem como objetivo melhorar esses parâmetros, é a alcalinização. Este tipo de tratamento consiste em mergulhar a fibra em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) por aproximadamente 2 horas, o que promove a eliminação de impurezas, gorduras e aumento da rugosidade [21, 22]. Contudo, para este projeto, as fibras de curauá serão apenas lavadas para remoção de impurezas.



Figura 43: Fibras de curauá [21].

A fim de comparar a o desempenho das fibras naturais com as sintéticas, também foram fabricados corpos de prova com injeção de fibra de vidro do tipo RE200. Esse tipo de fibra

sintética, conforme mostra a Figura 41, é usado de maneira abundante nas indústrias como fibra de reforço. Ela possui características positivas como boa molhabilidade e aderência, boa resistência e, a principal delas, um ótimo preço dentre as fibras sintéticas.

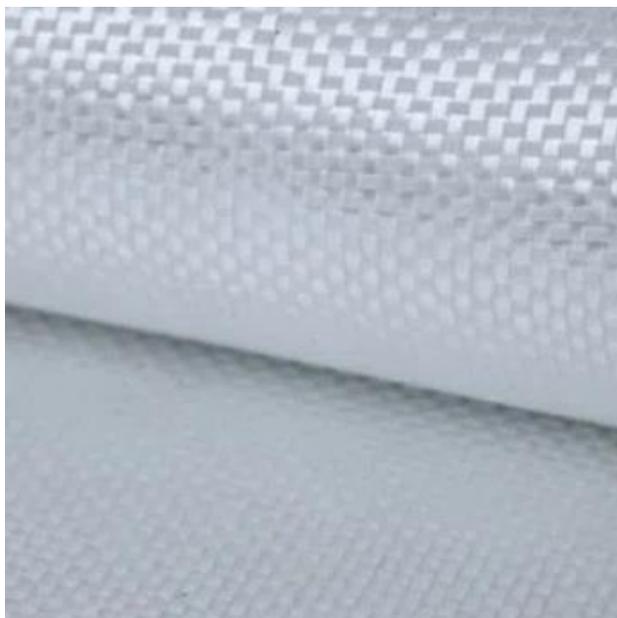


Figura 44: Manta de fibra de vidro [23].

Com o objetivo de se evitar danos provenientes da umidade, a preservação dos filamentos foi feita através de sílica gel e só retirados durante o processo de fabricação dos corpos de prova.

Sendo assim, gerou-se 9 corpos de prova que foram divididos em 2 classes:

- Classe 1: corpos de prova direcionados para tratamento térmico (3 unidades).
- Classe 2: corpos de prova direcionados para injeção de fibras (6 unidades, 3 para PLA + Fibras de curauá e 3 unidades para PLA + Fibras de vidro).

### 3.3.1 Impressão dos corpos de prova

De acordo com a Figura 41, os corpos de prova foram impressos conforme tais dimensões. As configurações de impressão que serão inseridas no *software* de fatiamento seguem a seção 3.1 Condições de impressão, Tabela 3.

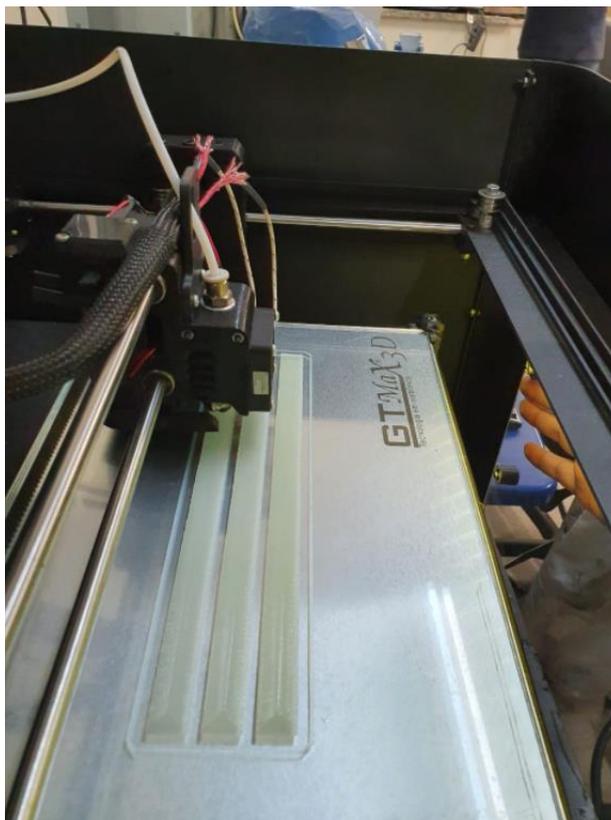


Figura 45: Impressão dos corpos de prova.

Após o término da fabricação dos corpos de prova, os quais podem ser observados através das Figura 46 e Figura 47, inspecionou-se a qualidade de impressão em relação aos seguintes parâmetros:

- Aspecto superficial: todos os filamentos estavam contínuos, isto é, não houve nenhuma quebra de continuidade durante a impressão. Além disso, não houve nenhuma sobreposição de filamentos de mesma camada;
- Aspectos dimensionais: as dimensões determinadas foram cumpridas, não havendo nenhuma medida fora da tolerância de  $\pm 0,1$  mm;
- Aspectos transversais e longitudinais: não houve nenhum empenamento durante a fabricação, ou seja, nenhuma variação angular foi identificada nos eixos cartesianos da amostra.

A inspeção visual é de fundamental importância para liberação das amostras às modificações e testes posteriores, pois ela garante que os corpos de prova estão sob condições desejadas e reduzem a chance de resultados fora do esperado. Contudo, poderá haver discontinuidades e/ou defeitos internos nos quais só seriam possíveis de identificar através dos mecanismos de ensaios não destrutivos.



Figura 46: Amostras aptas às modificações térmicas e testes.

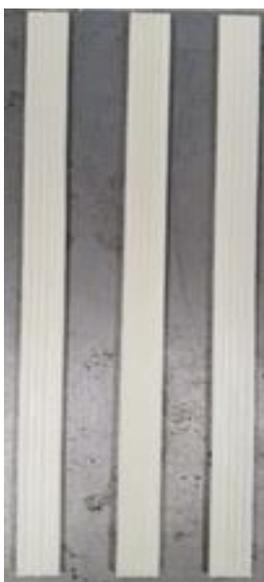


Figura 47: Amostras aptas a inclusão de fibras e testes.

### 3.3.2 Tratamento térmico

As amostras passam por duas etapas de tratamento térmico, isto é, a primeira etapa ocorre durante o processo de manufatura dos corpos de prova, feita pela própria impressora durante a extrusão dos filamentos, e a segunda é feita em uma estufa a 100°C durante 90 minutos [19].

A primeira etapa de tratamento térmico tem o objetivo de submeter as amostras à  $T_c$  durante seu processamento para ter o maior ganho de cristalização possível e reduzir ao máximo os gradientes térmicos proveniente da queda abrupta de temperatura. Para tal, a temperatura da

mesa é de fundamental importância, pois configurá-la para máxima temperatura possível dentro da faixa de cristalização poderá conferir ao produto uma maior cristalização e redução das tensões térmicas. Sendo assim, os 120°C garantirão que as amostras estejam dentro da faixa de cristalização durante todo seu processamento, além de amenizar as tensões residuais. A relação das temperaturas na máquina pode ser vista na Figura 48.

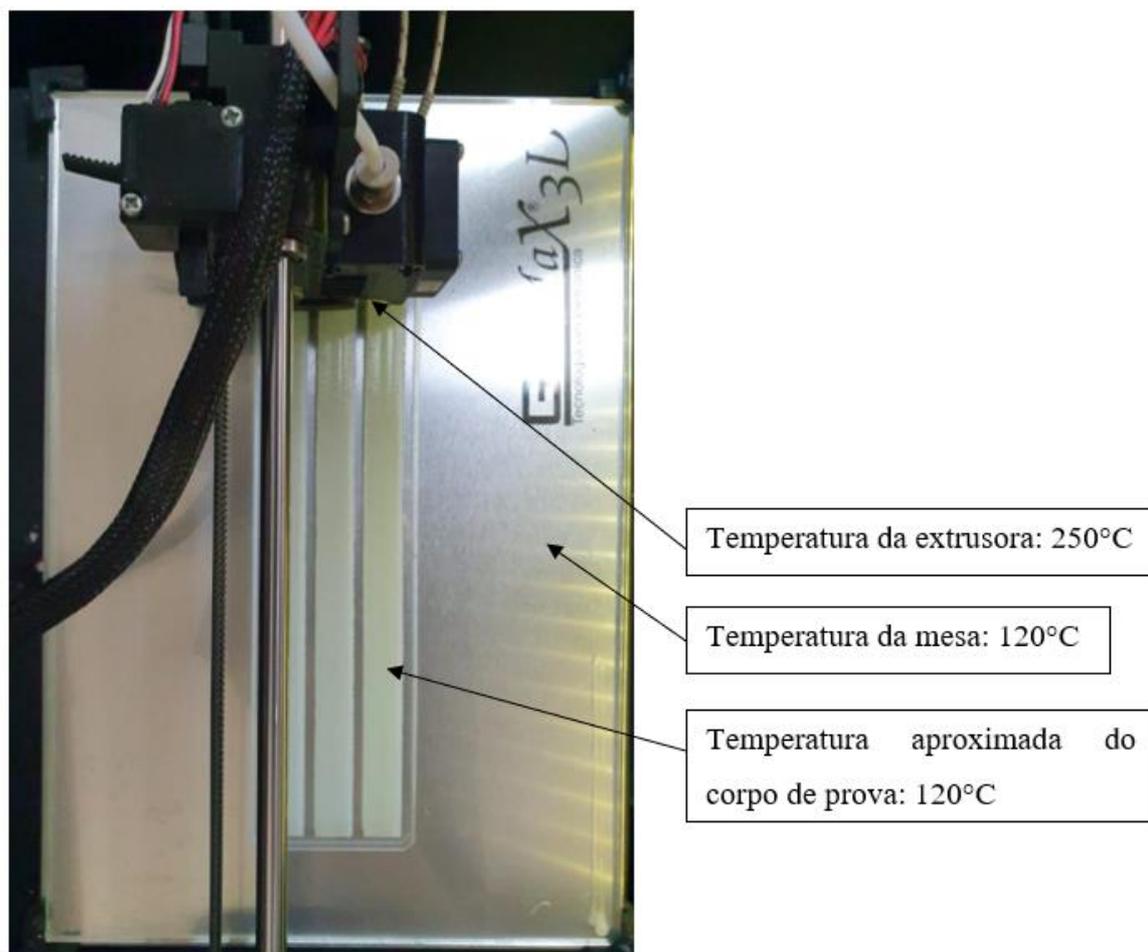


Figura 48: 1ª etapa de tratamento térmico.

A segunda etapa de tratamento térmico, recozimento, é realizada após a inspeção visual dos corpos de prova. Ela surge com o propósito de aliviar as tensões internas provenientes da fabricação e uniformizar a microestrutura, pois os últimos filamentos não possuem tempo suficiente para alcançar a máxima cristalização.

Uma vez prontos para tratamento, os corpos de prova são inseridos no interior de uma estufa, a qual é configurada para 100°C, dentro de um recipiente de alumínio, como pode ser visto na Figura 49.



Figura 49: Inserção dos corpos de prova no interior da estufa.

O tempo de tratamento térmico, 90 minutos, é contado após a inserção dos corpos de prova, os quais são aquecidos a mesma taxa da estufa, resultando em um aquecimento lento e gradativo, excluindo a possibilidade de choques térmicos. Uma vez terminado o tempo de tratamento, as amostras são resfriadas no interior da estufa a mesma taxa e serão retirados quando a temperatura for equalizada com a temperatura ambiente.

### **3.3.3 Injeção de fibras**

#### **3.3.3.1 Fibras de curauá**

Antes da inclusão das fibras de curauá nos corpos de prova, há a etapa de lavagem das fibras. Para isto, as fibras foram imersas em água destilada por 1h, como pode ser visto na Figura 50, e secadas em um forno a 100°C por 1h. No processo de secagem, houve a inclusão de sílica na atmosfera do forno, o que ajuda com a absorção de umidade. Esse tipo de lavagem serve para remoção de impurezas superficiais.

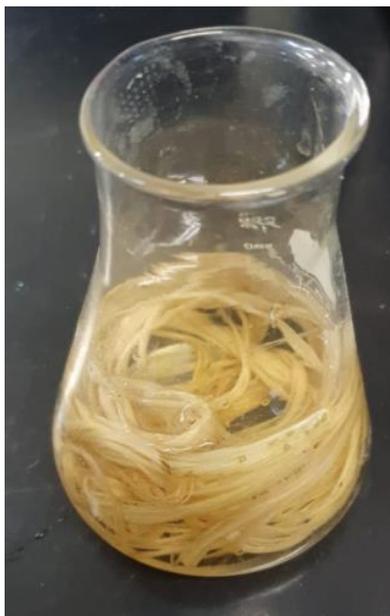


Figura 50: Imersão de fibras de curauá em água destilada.

Uma vez completamente secas, as fibras estão prontas para serem laminadas nos interstícios das amostras. Uma amostra será submetida à injeção de fibras pós impressão se, e somente se, ela for aprovada na inspeção visual.

O processo de laminação foi feito da seguinte forma:

- Separação do *bundle*: essa primeira etapa consiste em separar uma quantidade de filamentos longos e contínuos que preencham por completo os interstícios superficiais, conforme a Figura 51. Para cada amostra foi inserido  $0,60 \pm 0,05$  g de curauá;



Figura 51: Separação dos filamentos.

- Utilização dos equipamentos de proteção individual: é necessário a utilização de máscaras de proteção e luvas, pois o cheiro da resina pode gerar problemas graves de

saúde e o contato pode gerar irritações e alergias na pele. Durante a preparação e laminação, é necessário o local seja arejado.

- Preparação da resina: a resina utilizada foi a AR-260 com catalizador AH-260, vide Figura 52, em uma proporção de 100:26 em relação ao peso, conforme recomendações do fabricante;



Figura 52: Resinas utilizadas na laminação [23].

- Laminação: os filamentos foram alocados nos interstícios e molhados por completo com resina;
- Cura: as fibras foram mantidas esticadas e a cura foi feita em temperatura ambiente durante 24h;
- Pós-processamento: após a cura, foram removidas as rebarbas, resultando em amostras conforme a Figura 53.



Figura 53: PLA + Curauá pós-processado.

### 3.3.3.2 Fibras de vidro

Uma amostra será submetida à injeção de fibras pós impressão se, e somente se, ela for aprovada na inspeção visual.

Para inclusão da fibra, foi cortado uma tira de manta de um tecido de fibra de vidro bidirecional. Sendo assim, os filamentos longitudinais foram posicionados na direção dos interstícios, similar aos corpos de prova que tiveram fibras de curauá injetadas.

O processo de laminação seguiu a seção 3.3.3.1 Fibras de curauá, com a exceção do processamento da fibra. Após a cura e processamento, os corpos de prova ficaram conforme a Figura 54.



Figura 54: PLA + Vidro após a cura e processado.

## 3.4 Ensaios

Dado toda a preparação, inicia-se a etapa dos ensaios destrutivos, o qual tem por objetivo realizar a caracterização mecânica do material. Para análise, os testes de tração determinarão os valores de resistência, rigidez e deformação das amostras, servindo como parâmetro quantitativo para verificar a influência dos métodos aplicados.

Os testes foram realizados em uma máquina de ensaio modelo INSTRON 5966, disponível no Laboratório de Compósitos e Adesivos (LADES) do CEFET/RJ, conforme apresenta a Figura 55.

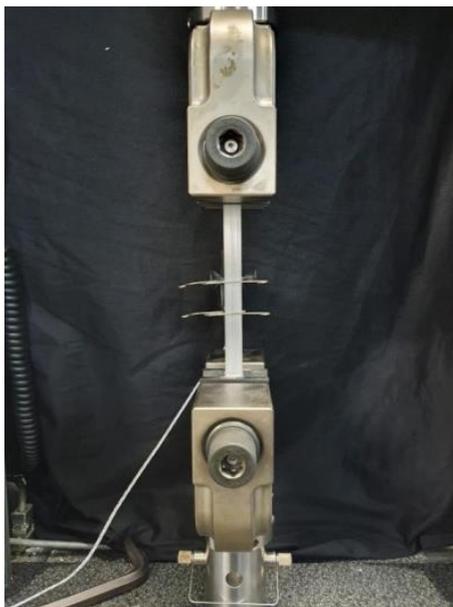


Figura 55: Máquina de ensaio INSTRON 5966 em um teste de tração.

Referente ao ensaio de tração, a critério de parâmetros da máquina, foi usado uma célula de carga de 10 kN e uma velocidade de 2mm/min. O tratamento dos resultados foi feito conforme a ASTM D3039, a qual determina os parâmetros de resistência a tração, deformação e módulo de elasticidade, além das condições do ensaio e geometria das amostras.

## Capítulo 4

### Resultados e discussão

Nessa seção, serão abordadas as análises dos resultados obtidos na pesquisa bem como a interpretação científica para cada uma delas. As análises estão voltadas para o caráter quantitativo e qualitativo, isto é, este tem o objetivo de, através da inspeção visual, determinar o tipo de fratura encontrada, enquanto aquele tem o propósito de, por intermédio de ganhos percentuais, determinar qual dos métodos foi mais influente nas propriedades mecânicas em relação ao material puro, ou seja, sem nenhuma modificação. As propriedades mecânicas que serão comparadas são: tensão limite de resistência, deformação e módulo de elasticidade, também chamado de módulo de Young.

#### 4.1 Ensaio de tração

As amostras da classe “tratamento térmico” e da classe “injeção de fibras” foram testadas somente em tração, conforme a Figura 56. A máquina de ensaio foi configurada de acordo com a seção **3.4 Ensaios**.

Para análise dos resultados, foram avaliados os parâmetros de tensão normal, conforme Eq. (2), deformação, conforme Eq. (3) e módulo de elasticidade, conforme Eq. (4).

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad Eq. (2)$$

Onde:

$\sigma$ : tensão normal [MPa]

F: força normal [N]

A: área da seção transversal [mm<sup>2</sup>]

A tensão normal será expressa em Mega Pascal através da divisão da força em Newton pela área em milímetros quadrado.

$$\epsilon = \frac{L_f - L_i}{L_i} \cdot 100 \quad Eq. (3)$$

Onde:

$\epsilon$ : deformação [%]

$L_f$ : comprimento final [mm]

$L_i$ : comprimento inicial [mm]

Neste caso, o resultado da deformação será expresso em porcentagem, ou seja, o quão a amostra variou seu comprimento em relação ao comprimento inicial.

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad Eq. (4)$$

Onde:

$\epsilon$ : deformação [mm/mm]

$\sigma$ : tensão normal [MPa]

E: módulo de elasticidade [MPa]

O módulo de elasticidade é calculado apenas na fase elástica da curva de tensão-deformação, onde vale a Lei de Hooke.

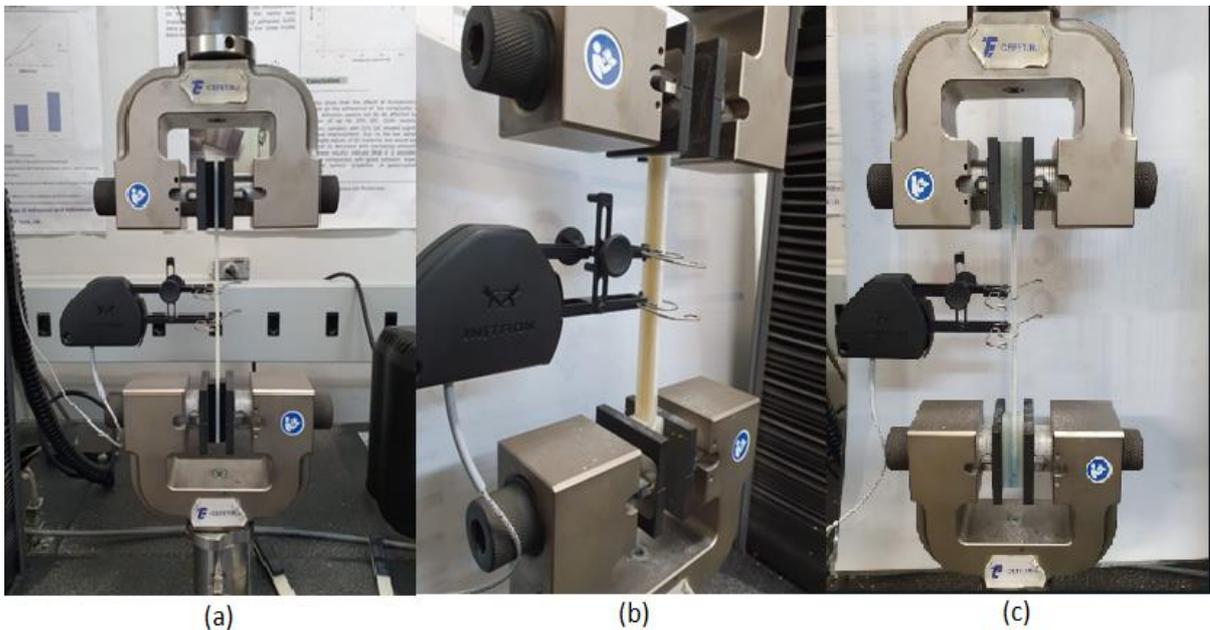


Figura 56: Ensaio de tração nos corpos de prova: (a) PLA + Tratamento térmico; (b) PLA + Fibras de curauá; (c) PLA + Fibras de vidro.

Através das equações 2, 3 e 4, as propriedades mecânicas do material puderam ser expressas através de um diagrama tensão-deformação.

#### 4.1.1 PLA Puro

Os resultados do PLA Puro foram estudados pela Equipe Venturi Aerodesign [14] e em Fernandes [24]. Os testes foram realizados no LADES com as mesmas configurações da máquina. Os corpos de prova foram impressos com as mesmas configurações da Figura 57, exceto os parâmetros térmicos da máquina, pois a temperatura da extrusora foi de 205°C e a

temperatura da mesa a 50°C. Perante a essas configurações, pode-se notar de que não houve nenhuma etapa de tratamento térmico durante a fabricação, isto é, a temperatura desceu de 205°C para 50°C abruptamente, inibindo a cristalização e, por consequência, diminuindo a fase cristalina e aumentando a fase amorfa. Isso gera no polímero baixas resistências, tensões residuais e cadeias completamente desordenadas.

A Figura 57 mostra a curva característica de tensão-deformação referente as amostras de PLA Puro. Pode ser observado que a partir de 0,9% de deformação fica claro a estrição no corpo de prova, a qual pôde ser notada durante a realização do ensaio. Isso conferiu uma fratura mista ao corpo de prova, tendo bastante pontos de fratura dúctil, mas também com pontos de fratura frágil.

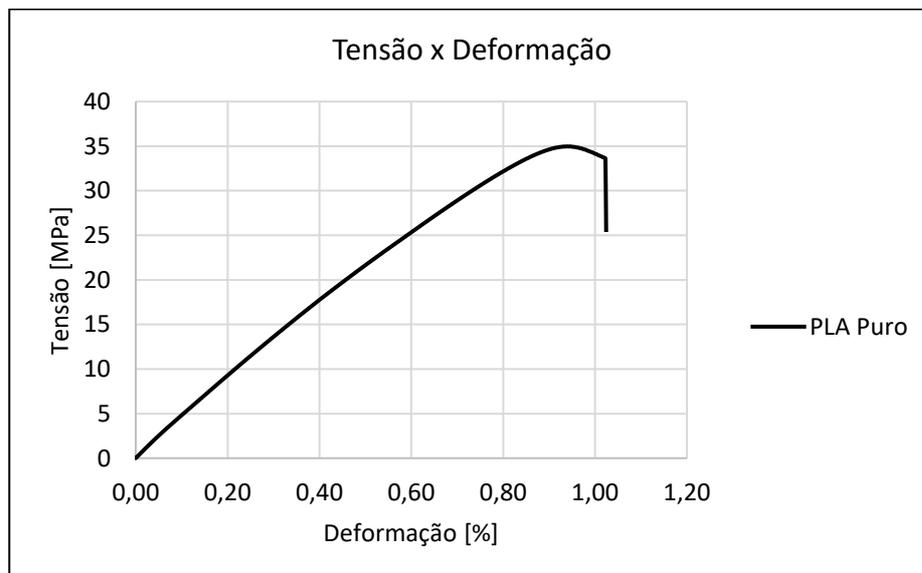


Figura 57: Curva tensão-deformação do PLA Puro.

#### 4.1.2 PLA termicamente tratado

Os corpos de prova tratados termicamente foram ensaiados posteriormente a remoção da estufa. A curva tensão-deformação, vide Figura 58, é um exemplo para esta configuração de amostra.

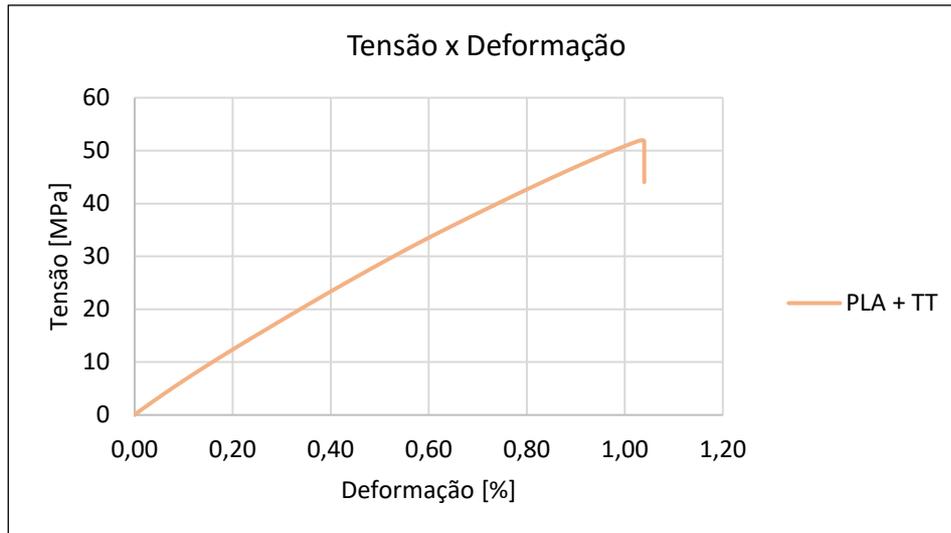


Figura 58: Curva tensão-deformação do PLA + Tratamento térmico.

Pode ser observado que os corpos de prova tiveram uma curva característica de polímero rígido, conforme a curva “A” da Figura 18. A Figura 59 é um exemplo dos tipos de fraturas encontradas nas amostras. Nela pode-se notar um tipo de fratura mista, com poucas regiões de falha dúctil e diversas regiões de falha frágil.

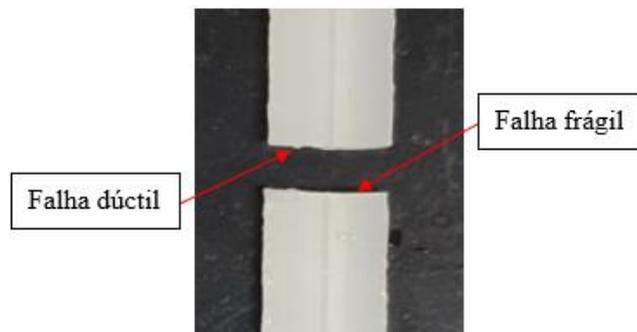


Figura 59: Falha nos corpos de prova PLA + Tratamento térmico.

Em parâmetros de tensão normal máxima, pode-se notar, através da Figura 60, um ganho de aproximadamente 17,00 MPa em relação ao PLA Puro, passando de  $35,00 \pm 0,33$  MPa para  $52,00 \pm 1,19$  MPa, o que resultou em um aumento de 49%. O ganho em tensão é proveniente da cristalização do material provocada na etapa de tratamento térmico. Com uma maior fase cristalina, as cadeias ficaram mais organizadas, conferindo uma resistência a tração superior ao PLA Puro.

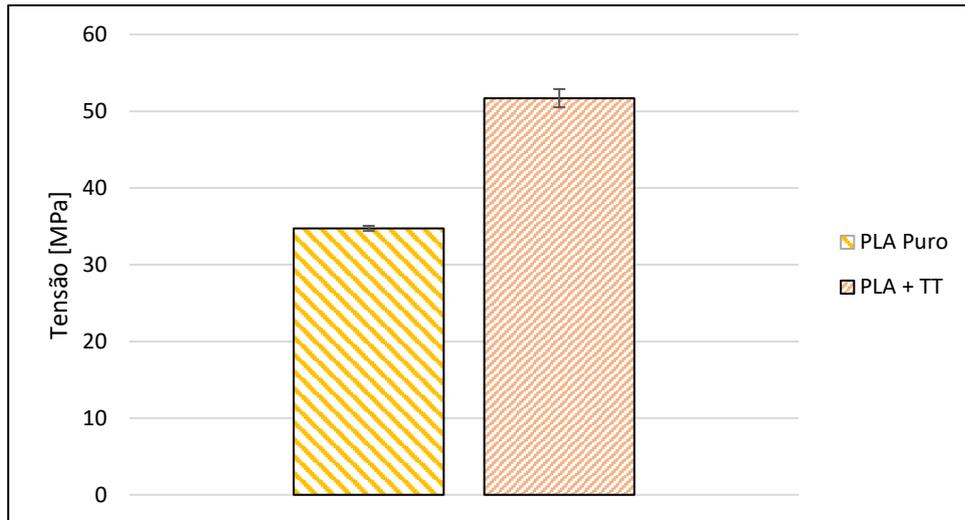


Figura 60: Comparativo entre tensões do PLA Puro e do PLA + Tratamento térmico.

Quando se trata de deformação na tensão máxima, conclui-se que não teve grandes alterações, isto é, o corpo de prova continuou basicamente com os mesmos valores percentuais, chegando a  $1,00 \pm 0,04$  % no PLA Puro e  $1,10 \pm 0,10$  % no PLA + Tratamento térmico, conforme a Figura 61. Uma explicação para isto está na cristalização do material, pois como há mais cadeias maiores e organizadas em um arranjo semicristalino, a parte amorfa teve pouco espaço para se organizar na direção do carregamento, conforme retratado nas figuras Figura 24 e Figura 25, dificultando o escoamento dos filamentos. Sendo assim, para uma mesma deformação, os filamentos tratados termicamente suportaram uma maior carga axial.

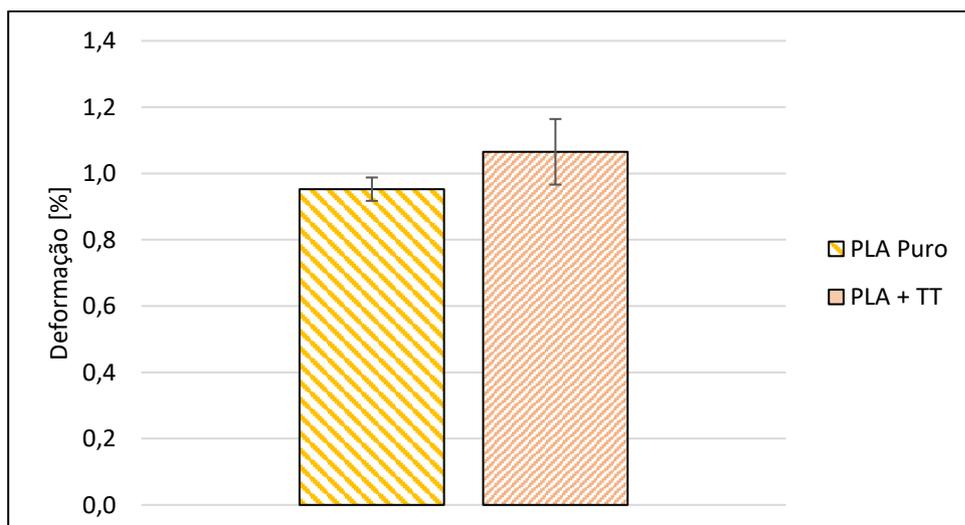


Figura 61: Comparativo entre deformações do PLA Puro e do PLA + Tratamento térmico.

A questão da não alteração da deformação e o ganho considerável na tensão máxima conferiu um acréscimo de 0,9 GPa na rigidez, passando de  $3,80 \pm 0,14$  GPa no PLA Puro para

$4,7 \pm 0,24$  GPa no PLA + Tratamento térmico. Esse aumento de rigidez, mostrado na Figura 62, resultou em um ganho percentual de aproximadamente 22% em relação ao PLA Puro.

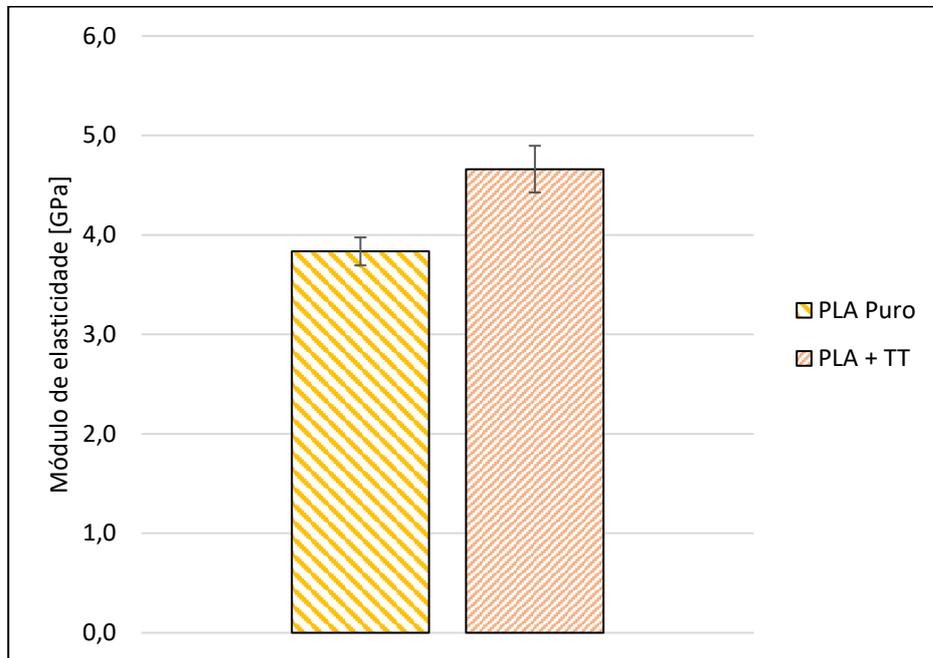


Figura 62: Comparativo entre módulos de elasticidade do PLA Puro e do PLA + Tratamento térmico.

O tratamento térmico surtiu o efeito esperado, uma vez que o PLA passando mais tempo na temperatura de cristalização, suas cadeias puderam se organizar e conferir um ganho em tensão máxima e rigidez. A comprovação de que houve cristalização não ficou apenas em questão de propriedades mecânicas, também houve alteração da densidade do material, que passou de  $1,08 \text{ g/cm}^3$  para  $1,21 \text{ g/cm}^3$ , gerando um ganho de 11,54% em densidade e 3,84% em cristalinidade [25]. Esse ganho de densidade pode ser explicado conforme a seção 2.6.1 Massa molar, pois conforme a submissão da amostra à faixa de cristalização, as cadeias assumem um tamanho maior em seu reticulado pelo fato de passar um maior tempo em reação. Esse aumento de tamanho das cadeias provocam uma alteração de massa molecular, deixando o polímero mais denso. Caso fosse realizado uma nova análise térmica, por meio de uma DSC, em uma amostra que já sofreu tratamento térmico, as temperaturas  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_m$  assumiriam valores maiores, como foi mostrado em [25]. Os valores dos picos endotérmicos e exotérmicos seriam em maiores temperaturas, pois como há cadeias maiores, há uma maior dificuldade de movimentação delas.

### 4.1.3 PLA + Fibras de curauá

Após 1 dia de cura da resina, proveniente da etapa de laminação, os corpos de prova foram submetidos a testes de tração. Um exemplo de curva tensão-deformação para as amostras de PLA + Fibras de curauá pode ser visto na Figura 63.

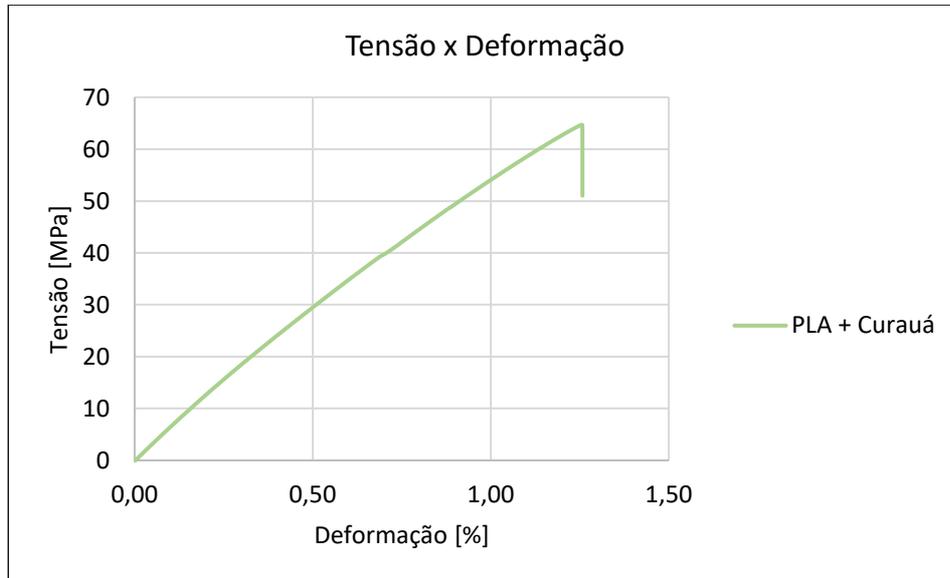


Figura 63: Curva tensão-deformação do PLA + Fibras de curauá.

Para esta configuração de amostras, a curva de tensão-deformação teve as mesmas características da curva tratada na seção 4.1.2 PLA termicamente tratado, conferindo-a um aspecto de polímero rígido. Sua fratura teve um caráter totalmente frágil, como pode ser observado na Figura 64.

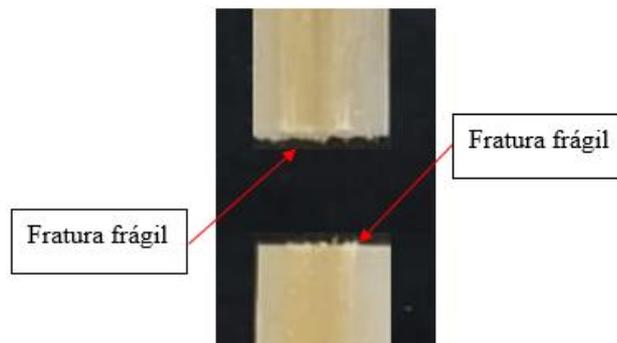


Figura 64: Falha nos corpos de prova PLA + Fibras de curauá.

Para configuração PLA + Fibras de curauá, o compósito gerado teve a inclusão de  $0,60 \pm 0,05$  g de fibras de curauá como reforço na matriz de PLA com  $10,90 \pm 0,02$  g. Isso resultou em um ganho de aproximadamente 87% quando comparado ao PLA Puro, tendo a tensão máxima passada de  $35,00 \pm 0,33$  MPa para  $65,00 \pm 0,40$  MPa, conforme mostra a Figura 65.

Uma explicação para o ganho em tensão e a fratura frágil está na questão do seu processo de fabricação. Os filamentos de curauá e a resina epóxi possuem caráter frágil, isto é, sua curva característica não possui escoamento, conforme a seção 2.2.2 Termofixos. Essas características foram transferidas para a base de PLA através da laminação. O ganho em tensão vem da atuação das fibras de curauá como reforço e a boa aderência da resina epóxi ao curauá e ao PLA, o qual atua como agente transmissor de tensões para as fibras de reforço e para os filamentos de PLA.

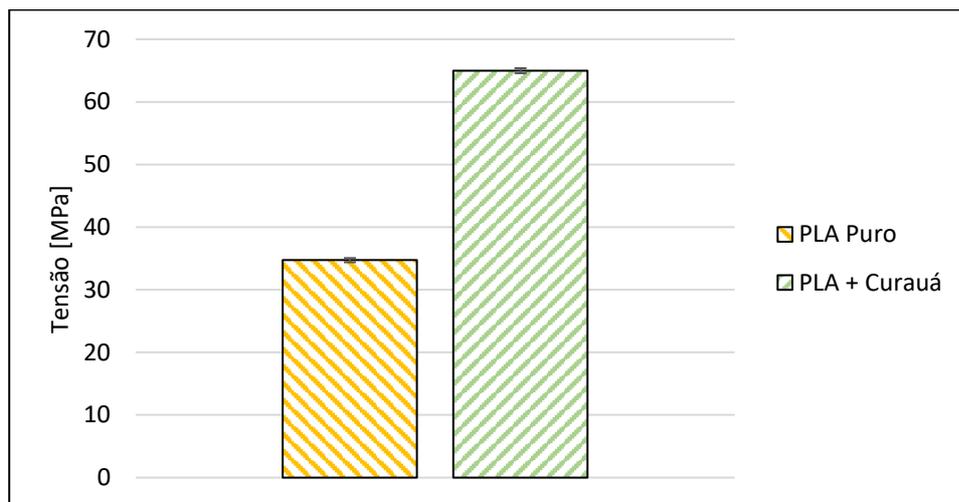


Figura 65: Comparativo entre tensões do PLA Puro e do PLA + Fibras de curauá.

Referente a deformação na tensão máxima, pode-se notar uma alteração considerável, isto é, houve um acréscimo de aproximadamente 38%, passando de  $1,00 \pm 0,04$  % no PLA Puro para  $1,30 \pm 0,08$  % no PLA + Fibras de curauá. Esse ganho pode ser observado na Figura 66, o qual explica a relação das rigidezes dos filamentos de PLA com as fibras de curauá atuando em paralelo.

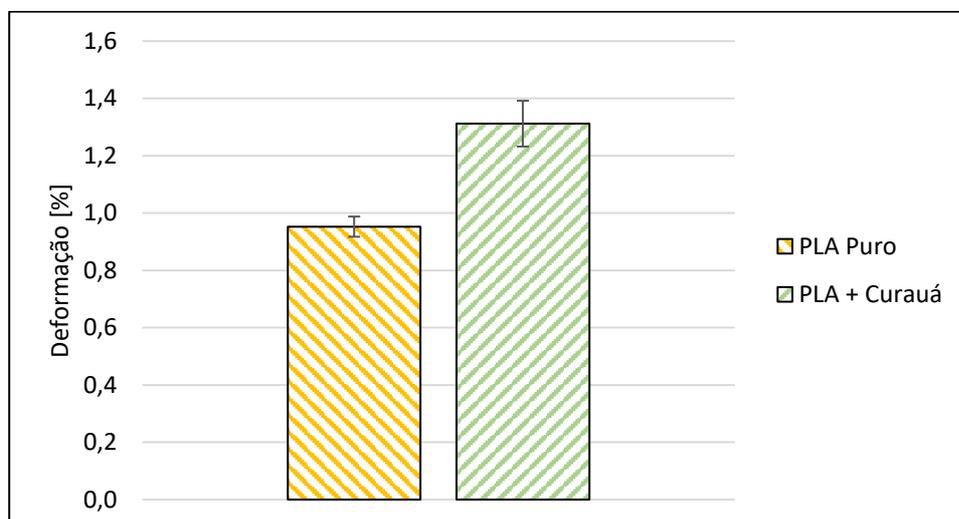


Figura 66: Comparativo entre deformações do PLA Puro e do PLA + Fibras de curauá.

O acréscimo na deformação não foi suficiente para impedir o crescimento da rigidez do compósito gerado, tendo um ganho percentual de 31%, passando de  $3,80 \pm 0,14$  GPa no PLA Puro para  $5,00 \pm 0,24$  GPa no PLA + Fibras de curauá. A Figura 67 mostra o comparativo entre esses dois tipos de configuração.

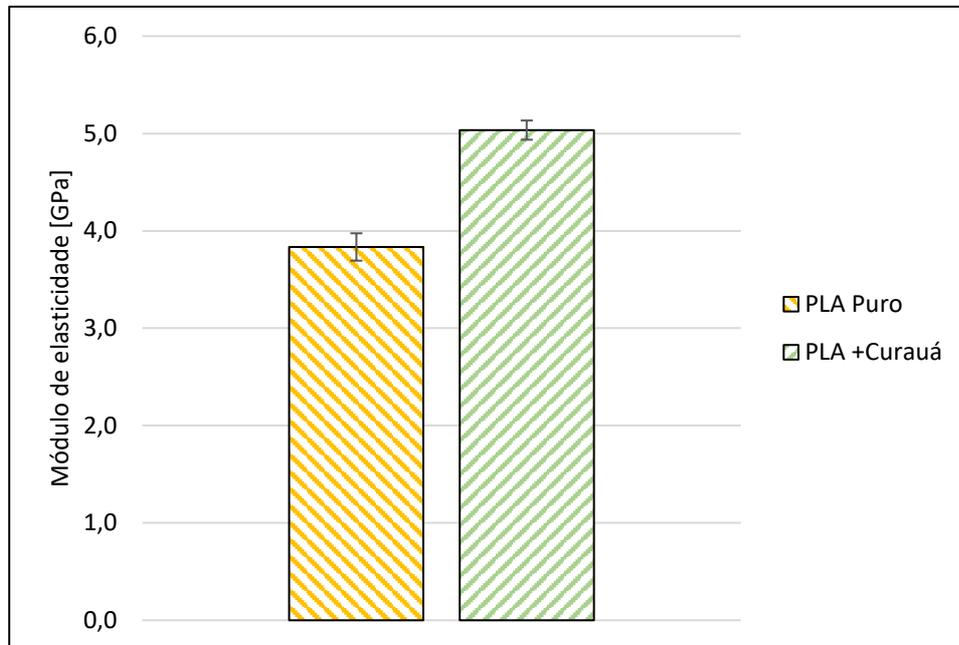


Figura 67: Comparativo entre módulos de elasticidade do PLA Puro e do PLA + Fibras de curauá.

#### 4.1.4 PLA + Fibras de vidro

O estudo da influência de uma fibra sintética na configuração PLA + Injeção de fibra é suma importância, uma vez que ter uma fibra natural com parâmetros próximos aos de uma fibra sintética é importante para redução de poluição, de forma que a substituição de uma fibra sintética por uma fibra natural gera resíduos biodegradáveis, reduz os riscos à saúde humana, do meio ambiente e promove a sustentabilidade sem perder os parâmetros como eficiência, confiabilidade e viabilidade econômica.

Portanto, a fim de realizar estudos comparativos não só da fibra sintética em relação ao PLA Puro, mas também em relação a uma fibra natural, foi escolhido a mais tradicionais das fibras sintéticas, a fibra de vidro, a qual será o objeto de estudo deste trabalho.

A Figura 68 apresenta o gráfico tensão-deformação das amostras PLA + Fibra de vidro.

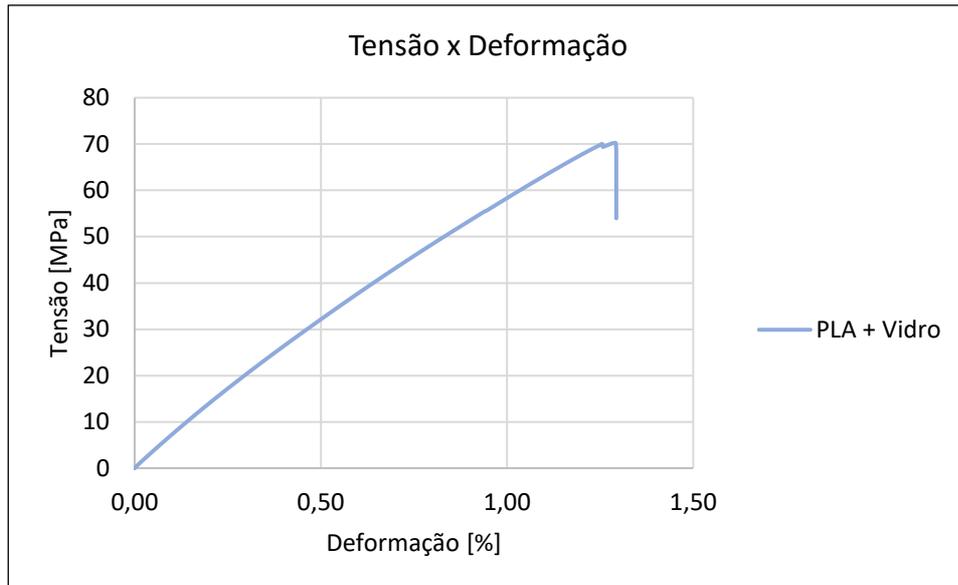


Figura 68: Curva tensão-deformação do PLA + Fibras de vidro.

Nota-se que a curva tensão-deformação também possui caráter frágil. Além disso, essas amostras tiveram fraturas completamente frágil, como pode ser visto na Figura 69.

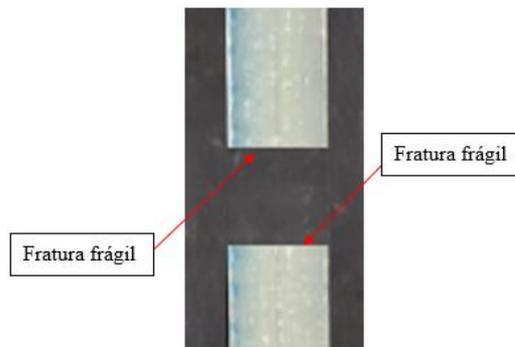


Figura 69: Falha nos corpos de prova PLA + Fibras de vidro.

Para configuração PLA + Fibras de vidro, o compósito gerado teve a inclusão de  $1,61 \pm 0,16$  g de fibras de vidro como reforço na matriz de PLA com  $11,80 \pm 0,02$  g. Isso resultou em um ganho de aproximadamente 103% quando comparado ao PLA Puro, tendo a tensão passada de  $35,00 \pm 0,33$  MPa para  $71,00 \pm 1,94$  MPa, como pode ser observado na Figura 70. A explicação para o ganho em tensão e a fratura frágil é semelhante a seção 4.1.3 PLA + Fibras de curauá. A resina atua como o agente transmissor de tensões para os filamentos de PLA e vidro. O compósito gerado acomodou uma maior carga quando comparado ao material puro, muito em função da boa interação das fibras de reforço com a matriz.

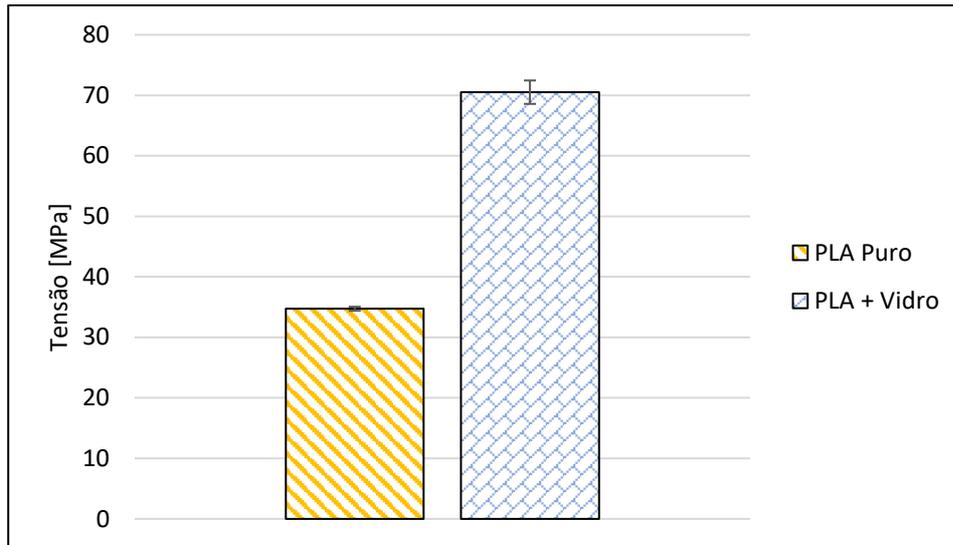


Figura 70: Comparativo entre tensões do PLA Puro e do PLA + Fibras de vidro.

Quando se trata de deformação na tensão máxima, pode-se notar que uma alteração considerável, isto é, houve um acréscimo de aproximadamente 35%, passando de  $1,00 \pm 0,04$  % no PLA Puro para  $1,30 \pm 0,10$  % no PLA + Fibras de vidro, vide Figura 71. Esse acréscimo explica a atuação das rigidezes dos filamentos de PLA com as fibras de curauá atuando como se fossem duas molas em paralelo. Essa configuração promoveu valores de deformação bem similares aos da injeção com fibra de curauá.

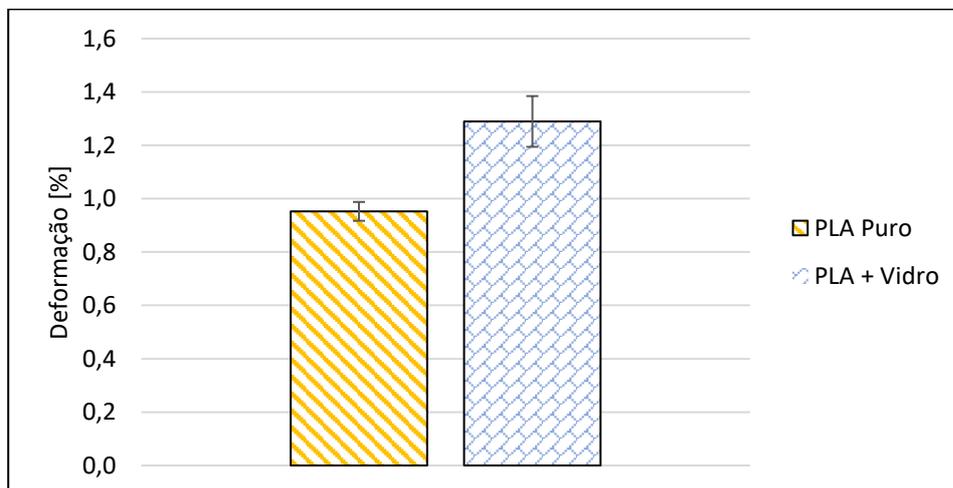


Figura 71: Comparativo entre deformações do PLA Puro e do PLA + Fibras de curauá.

Como na seção anterior, o acréscimo na deformação também não foi suficiente para impedir o crescimento da rigidez no compósito gerado, o qual teve um ganho percentual de 35%, passando de  $3,80 \pm 0,14$  GPa no PLA Puro para  $5,60 \pm 0,19$  GPa no PLA + Fibras de vidro. A Figura 72 mostra o gráfico comparativo entre as configurações de amostras PLA Puro e PLA + Fibras de vidro.

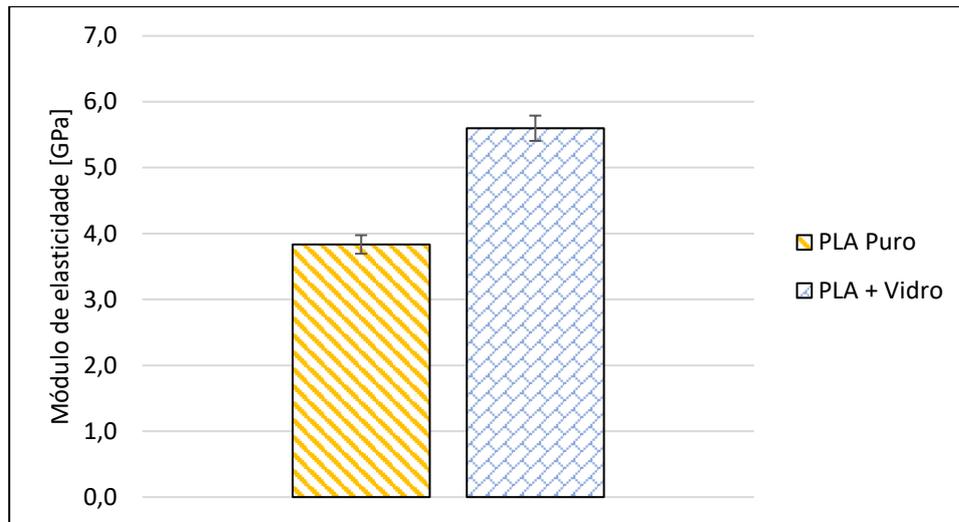


Figura 72: Comparativo entre módulos de elasticidade do PLA Puro e do PLA + Fibras de vidro.

## 4.2 Estudo comparativo

De modo geral, todos os métodos de aumento de resistência e rigidez surtiram efeito em cima do material puro. Na Figura 73 tem-se uma noção geral de como a tensão e a deformação variaram em cada configuração testada. Nota-se que todos os mecanismos de aumento de resistência e rigidez avaliados promoveram curvas características de caráter rígido.

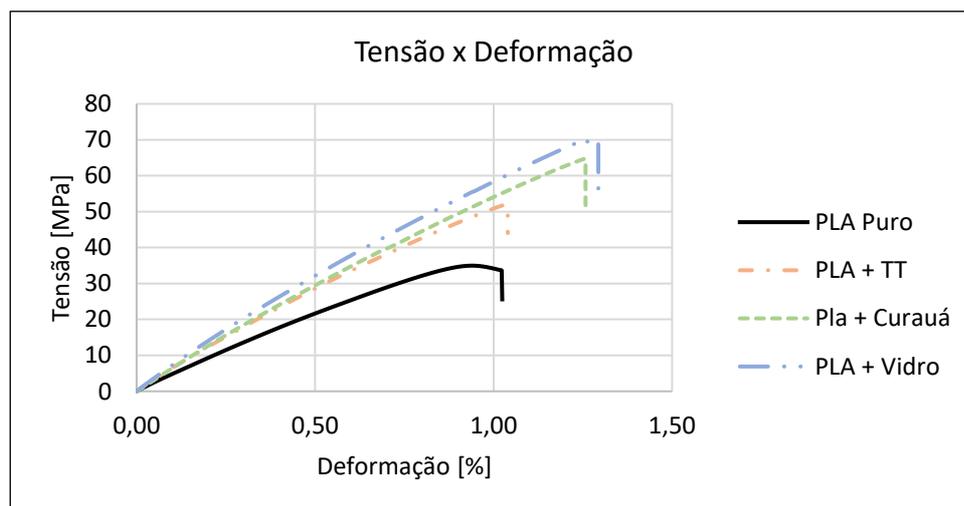


Figura 73: Análise geral das curvas tensão-deformação.

A Tabela 4 apresenta os ganhos percentuais em relação ao material puro. Ela exhibe, de forma geral e compacta, o quanto foi influente as modificações foram em cima do material base.

Tabela 4: Ganhos percentuais em relação ao PLA Puro.

	Tensão	Deformação	Módulo de elasticidade
PLA + Tratamento térmico	49%	12%	22%
PLA + Fibras de curauá	87%	38%	31%
PLA + Fibras de vidro	103%	35%	46%

O gráfico da Figura 74 mostra, de forma geral, os valores de tensão máxima referente a cada método. Nota-se que a injeção de fibras foi o método mais eficiente, seguido pelo tratamento térmico, o qual teve menos efeito em cima do material puro.

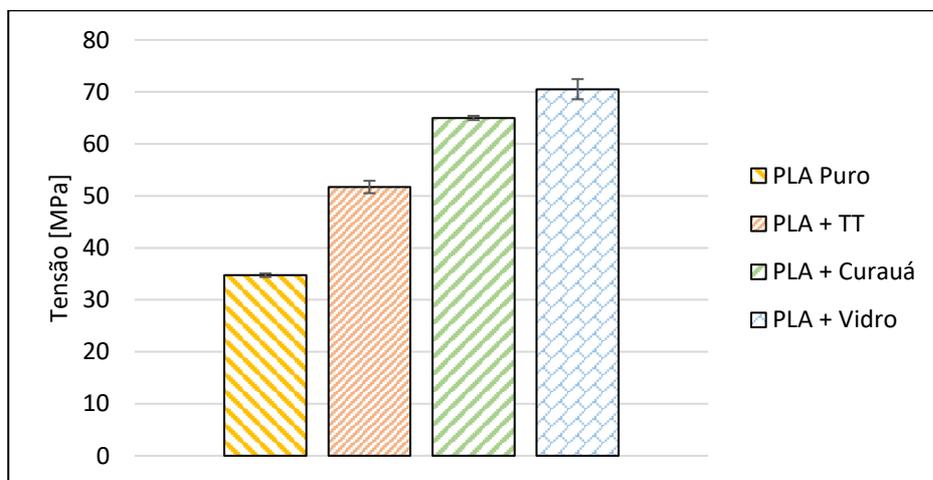


Figura 74: Comparativo entre tensões máximas.

No que diz respeito a rigidez, os ganhos de um método para o outro foram razoavelmente próximos, conforme Figura 75, tendo a injeção de fibras como o melhor método, seguindo pelo tratamento térmico.

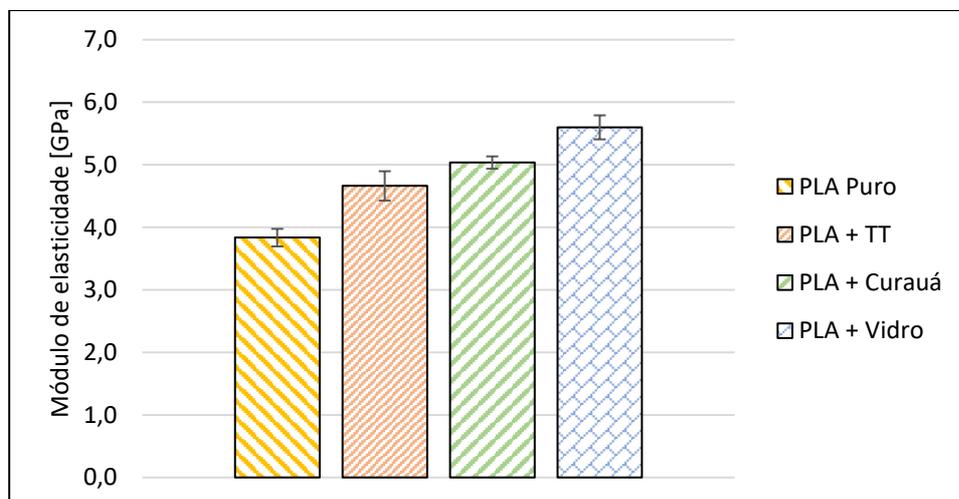


Figura 75: Comparativo entre módulos de elasticidade.

#### 4.2.1 PLA + Fibras de curauá e PLA + Fibras de vidro

Uma comparação particular deve ser feita em relação ao tipo de fibra injetada. Quando se compara as fibras de curauá com as fibras de vidro neste tipo de configuração, nota-se que as fibras de curauá em relação a tensão, deformação e rigidez tiveram valores bem próximos umas das outras.

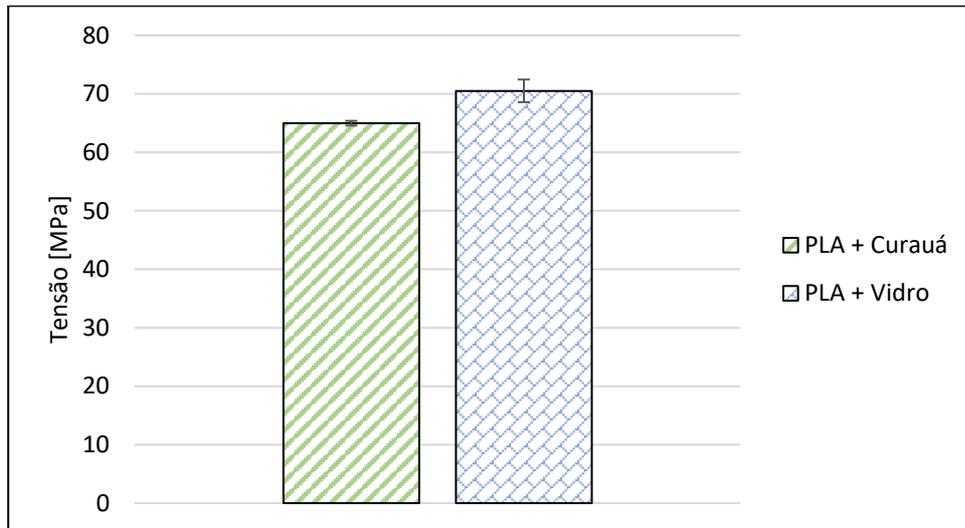


Figura 76: Comparativo entre tensões máximas do PLA + Fibras de curauá e do PLA + Fibras de vidro.

No gráfico da Figura 76 fica claro a proximidade entre tensões máximas, tendo uma diferença média de aproximadamente 6 MPa. Já para as deformações na tensão máxima, os valores foram praticamente os mesmos, tendo uma diferença desprezível quando comparadas. Essa igualdade pode ser notada na Figura 77, em que o comprimento das barras são praticamente os mesmos.

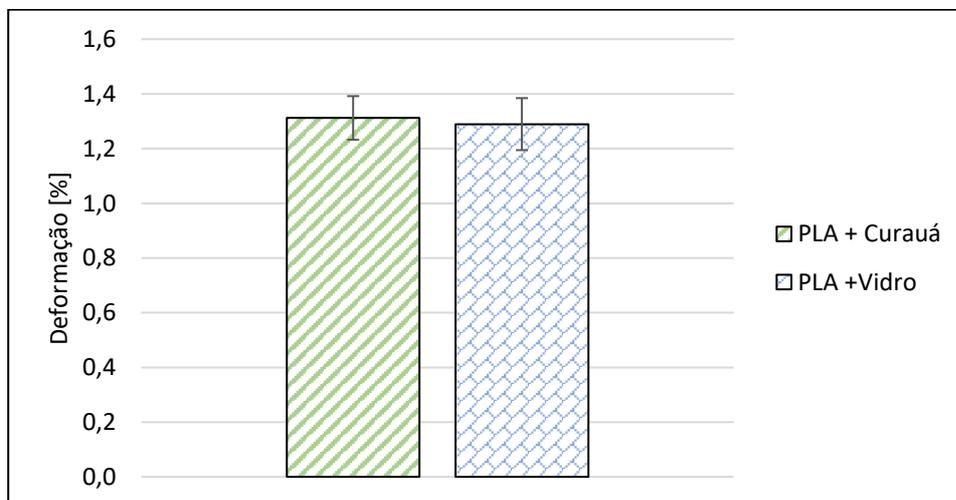


Figura 77: Comparativo entre deformações do PLA + Fibras de curauá e do PLA + Fibras de vidro.

No que diz respeito a rigidez, os valores também foram razoavelmente próximos, tendo uma diferença média de 0,6 GPa quando comparados uns aos outros. Isso pode ser visualizado no gráfico da Figura 78.

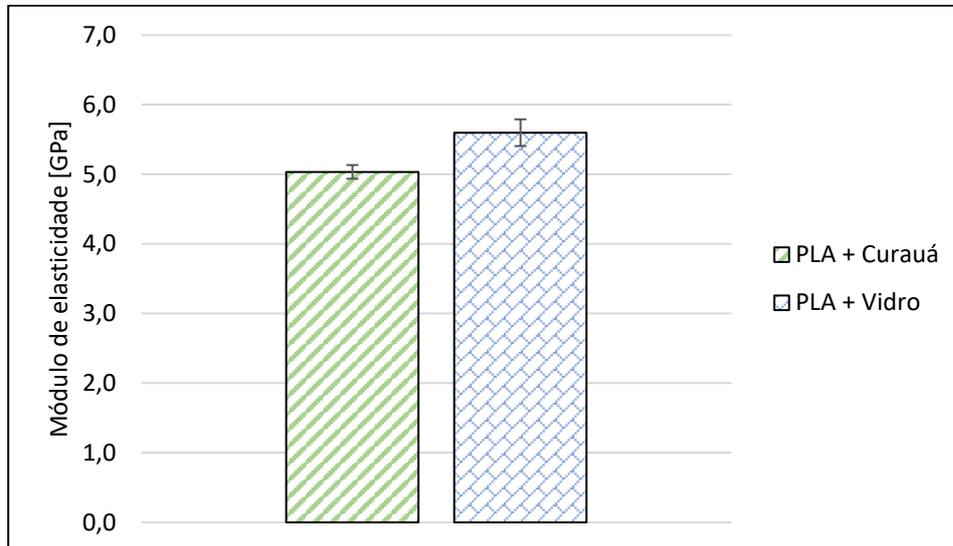


Figura 78: Comparativo entre módulos de elasticidade do PLA + Fibras de curauá e do PLA + Fibras de vidro.

De modo geral, as fibras de curauá tiveram resultados tão eficientes quanto as fibras de vidro, contudo as fibras de curauá se encaixam dentro das fibras naturais. Essa classe de fibras é completamente biodegradável, não geram danos a natureza e podem ser recicladas, diferentemente das fibras sintéticas, a qual se encaixam as fibras de vidro. Com uma ótima relação entre peso, resistência mecânica e custo, o curauá acaba se tornando uma excelente alternativa à fibra de vidro.

## Capítulo 5

### Considerações finais

Neste trabalho foram estudados dois mecanismos diferentes de aumento de resistência e rigidez em polímeros usados em manufatura aditiva. A pesquisa foi voltada para influência do tratamento térmico e injeção de fibras (curauá e fibras de vidro) em PLA puro. Os corpos de prova foram impressos por manufatura aditiva do tipo FDM e modificados conforme os métodos em estudo.

A inspeção visual no material pós impressão foi fundamental para não haver resultados enganosos devido a defeitos de impressão. Todas as peças impressas foram aptas, não havendo nenhum defeito geométrico ou construtivo.

As influências das modificações foram avaliadas por meio de parâmetros como: resistência a tração, deformação e rigidez. Os resultados foram comparados uns aos outros através das curvas características de tensão-deformação e gráficos de barra.

Sendo assim, por meio dos parâmetros estudados neste trabalho, foi possível chegar as seguintes conclusões:

- a) Quando comparado ao PLA Puro, a influência do tratamento térmico gerou um acréscimo de 49% em relação a tensão máxima, 12% em relação a deformação quando o corpo de prova é submetido à tensão máxima e 22% em relação ao módulo de elasticidade. Sendo assim, a tensão máxima, deformação na tensão máxima e o módulo de elasticidade tiveram, respectivamente, os seguintes valores:  $52,00 \pm 1,19$  MPa,  $1,10 \pm 0,10$  % e  $4,70 \pm 0,24$  GPa;
- b) Para os corpos de prova que tiveram fibras de curauá injetadas, quando comparados ao PLA puro, houve ganhos em todos os parâmetros. Para tensão máxima, houve 87% de ganho, resultando em  $65,00 \pm 0,40$  MPa. Quando analisada a deformação em tensão máxima, notou-se 38% de ganho em relação ao material base, resultando em  $1,30 \pm 0,08$  %. E, por fim, o módulo de elasticidade teve um ganho de 31%, gerando um valor de  $5,00 \pm 0,10$  GPa. Esses ganhos em propriedades mecânicas denotam a eficácia das fibras de curauá atuando como reforço;
- c) Nas amostras PLA + Fibra de vidro, em relação ao PLA Puro, teve ganhos positivos em relação a todos os parâmetros. Em relação a tensão máxima, foi computado um valor de  $71,00 \pm 1,94$  MPa, gerando um ganho de 103%. Já para a deformação em tensão máxima, o valor foi de  $1,30 \pm 0,10$  %, resultando em um ganho de 35%, valor similar

ao da injeção de fibras de curauá. Por fim, o material teve um ganho de 46% em rigidez, resultando em um módulo de elasticidade de  $5,60 \pm 0,19$  GPa. As fibras de vidro obtiveram uma excelente performance quando usada como reforço, gerando ganhos significativos nas propriedades mecânicas do material;

- d) Dentre os parâmetros estudados, o comparativo entre as fibras de curauá e fibras de vidro na configuração estudada foi promissor, pois os resultados tiveram valores bem próximos com preço de custo tão distintos, além dos ganhos à natureza vindo das fibras naturais;

O método de injeção de fibras foi o mais eficiente dentre os mecanismos estudados. As amostras de PLA + Fibra de vidro, em parâmetros de tensão máxima e módulo de elasticidade, obtiveram resultados 9,85% superiores às amostras PLA + Fibras de curauá, caracterizando-as como mais resistentes e mais rígidas.

## 5.1 Trabalhos Futuros

Devido ao cenário de pandemia, nem todos os casos puderam ser estudados. Perante a essa questão, todo o planejamento estratégico da pesquisa teve que ser remodelado bem como os objetivos. Para continuação do estudo desses mecanismos que tiveram resultados iniciais promissores, algumas sugestões de trabalhos futuros são:

- a) Avaliação das configurações estudadas em testes de flexão;
- b) Análise comparativa entre a metalografia de cada configuração estudada neste trabalho;
- c) Verificação do tratamento de alcalinização nas fibras de curauá;
- d) Avaliação da performance de outras fibras naturais;
- e) Verificar a influência da alteração da temperatura da mesa para temperatura de cristalização do PLA;
- f) Avaliação dos mecanismos de aumento de resistência em outros polímeros usados em impressão 3D.

## Bibliografia

- [1] V. Soares, “Correio Brasiliense,” [Online]. Available: <http://especiais.correiobraziliense.com.br/protese-e-implantes-3d>. [Acesso em 12 2019].
- [2] “UNIFESP,” 03 06 2015. [Online]. Available: <https://www.unifesp.br/campus/sjc/mao3d.html>. [Acesso em 2021].
- [3] J. WILLIAM D CALLISTER, *Ciência e Engenharia de Materiais*, LTC, 2012.
- [4] S. V. C. Júnior, *Ciência dos Polímeros*, São Paulo: Espaço Editorial, 2006.
- [5] Oliveira, “Introdução aos materiais - Solidificação”.
- [6] A. A. Aly, “Heat Treatment of Polymers: A Review,” 2015.
- [7] PRINT IT 3D, 2018. [Online]. Available: <https://www.printit3d.com.br/post/tipos-de-impressora-3d>.
- [8] EngiPrinters , [Online]. Available: <https://engiprinters.com.br/>. [Acesso em 09 03 2021].
- [9] V. P. Rodrigues, “ResearchGate,” [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/figure/Figura-3-Processo-de-Sinterizacao-Seletiva-a-Laser\\_fig2\\_304001824](https://www.researchgate.net/figure/Figura-3-Processo-de-Sinterizacao-Seletiva-a-Laser_fig2_304001824). [Acesso em 10 03 2021].
- [10] LWT, LWT SISTEMAS, [Online]. Available: <https://www.lwtsistemas.com.br/2016/06/14/tecnologia-de-impressao-3d-polyjet-stratasys/>. [Acesso em 11 03 2021].
- [11] Acelera 3D, [Online]. Available: <https://acelera3d.com/guia-para-iniciantes-na-impressao-3d/>. [Acesso em 11 03 2021].
- [12] P. Geng, J. Zhao, W. Wu, Y. Wang, B. Wang, S. Wang e G. Li, “Effect of Thermal Processing and Heat Treatment Condition on 3D Printing PPS Properties,” *MDPI*, p. 12, 2018.
- [13] “SlidesShare,” [Online]. Available: <https://www.slideshare.net/tiodocomputador/impresso-3d-o-que-pode-sair-errado>. [Acesso em 17 03 2021].
- [14] V. A. Equipe, “Estruturas e Ensaios,” Rio de Janeiro, 2018.
- [15] J. C. Camargo, Á. R. Machado, E. C. Almeida e E. F. M. S. Silva, “Mechanical properties of PLA-graphene filament for FDM 3D printing”.

- [16] M. H. J. P. R. A. e K. M. A. , “Effect of Material and Process Specific Factors on the Strength of Printed Parts in Fused Filament Fabrication: A Review of Recent Developments,” 2019.
- [17] L. W. J. E. S. Y. H. e D. J. G. , “Effect of fused deposition modeling process parameters on the mechanical properties of a filled polypropylene,” 2018.
- [18] L. Santana, J. L. Alves, A. d. C. S. Netto e C. Merlini, “Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica,” *Revista Matéria*, 2018.
- [19] P. T. J. E. C. M. K. Heather Simmons, “Improvements in the crystallinity and mechanical properties of PLA by nucleation and annealing,” 2019.
- [20] GTMax3D, “GTMax3D,” GTMax3D, [Online]. Available: <https://www.gtmax3d.com.br/>. [Acesso em 2021].
- [21] L. S. L. Neta, Â. M. d. S. C. J. d. A. M. F. e V. M. G. , “Caracterização físico-química de fibras de curauá e sua aplicação em compósitos,” 2014.
- [22] L. V. R. B. L. C. S. e A. J. Z. , “Efeito do Tratamento Alcalino de Fibras de Curauá sobre as,” 2014.
- [23] “e-composites,” [Online]. Available: <https://www.e-composites.com.br/>. [Acesso em 2021].
- [24] M. Fernandes, “Juntas coladas de multimatérias,” Rio de Janeiro, 2019.
- [25] R. A. W. P. W. e A. A.-W. , “Enhancement of Mechanical Properties of FDM-PLA Parts via Thermal Annealing,” 2018.
- [26] I. L. A. D. SILVA, “PROPRIEDADES E ESTRUTURA DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS CONTINUAS DE JUTA,” CAMPOS DOS GOYTACAZES, 2014.
- [27] R. S. KURUSU, “EFEITO DO TEMPO E DO RECOZIMENTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BIODEGRADAÇÃO DE MATERIAIS BASEADOS EM POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB),” São Paulo, 2011.
- [28] R. P. Brisigueli e A. M. Rita, “Estudo do Comportamento Térmico e Mecânico do PLA Modificado com Aditivo Nucleante e Modificador de Impact,” Campinas, 2014.

- [29] L. C. LLANES, “CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE FILMES DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) PLASTIFICADOS COM DIBUTIL FUMARATO OU DIBUTIL MALEATO,” Florianópolis, 2017.
- [30] *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, ASTM D638 – 14.
- [31] D. M. Banea, D. K. Cavalcanti e H. F. de Queiroz, “EFFECT OF MATERIAL ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF,” 15 12 2020.
- [32] *ASTM D 3039: Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix*, 2000.
- [33] *ASTM D638: THE DEFINITIVE GUIDE TO PLASTIC TENSILE TESTING*, 2014.
- [34] C. Benwood, “Improving the Impact Strength and Heat Resistance of 3D Printed,” *ACS OMEA*, 2018.
- [35] M. Kariz, “Adhesive bonding of 3D-printed ABS parts and wood,” *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2016.
- [36] R. B. Pereira, “Estudo do Comportamento Térmico e Mecânico do PLA Modificado com Aditivo Nucleante e Modificador de Impacto,” 2014.
- [37] L. C. LLANES, “CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE FILMES DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) PLASTIFICADOS COM DIBUTIL FUMARATO OU DIBUTIL MALEATO,” Florianópolis, 2017.
- [38] V. Aristov, “Controlling the properties of polymeric materials by changing the heat treatment regimes,” *Smithers Information*, nº 2015, 2015.
- [39] R. S. KURUSU, “EFEITO DO TEMPO DE RECOZIMENTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BIODEGRADAÇÃO DE MATERIAIS BASEADOS EM POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB),” 2011.
- [40] “Effect of Thermal Processing and Heat Treatment Condition on 3D Printing PPS Properties,” *MDPI*, 2018.
- [41] A. A. Aly, “Heat Treatment of Polymers: A Review,” *AIS*, 2015.
- [42] R. B. PEREIRA, “EFEITO DA PRESENÇA DE ADITIVO NUCLEANTE E MODIFICADOR DE IMPACTO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DO POLI (ÁCIDO LÁTICO),” CAMPINAS, 2014.
- [43] M. C. Silva, “Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT/PLA,” *REMAP*, 2014.

- [44] I. L. A. D. SILVA, “PROPRIEDADES E ESTRUTURA DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS CONTINUAS DE JUTA,” CAMPOS DOS GOYTACAZES, 2014.
- [45] O. A. Mohamed, “Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects,” *Springer*, 2015.
- [46] A. Rodríguez-Panes, “The Influence of Manufacturing Parameters on the Mechanical Behaviour of PLA and ABS Pieces Manufactured by FDM: A Comparative Analysis,” *MDPI*, 2018.
- [47] A. K. Sood, “Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts,” 2010.
- [48] V. Mazzanti, “FDM 3D Printing of Polymers Containing Natural Fillers: A Review of their Mechanical Properties,” *MDPI*, 2019.
- [49] M. D. Hager, “Shape memory polymers: Past, present and future developments,” 2015.
- [50] J. TORRES, “Mechanical Property Optimization of FDM PLA in Shear with Multiple Objectives,” 2015.