



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

LUCIO ROBERTO DE MENEZES

**DESENVOLVIMENTO DE FILAMENTO COMPÓSITO DE MATRIZ  
TERMOPLÁSTICA DE PLA COM REFORÇO HÍBRIDO DE FIBRAS CURTAS DE  
CARBONO E CONTÍNUAS DE KEVLAR29 PARA MANUFATURA ADITIVA POR  
EXTRUSÃO DE MATERIAL**

UBERLÂNDIA

2023

LUCIO ROBERTO DE MENEZES

**DESENVOLVIMENTO DE FILAMENTO COMPÓSITO DE MATRIZ  
TERMOPLÁSTICA DE PLA COM REFORÇO HÍBRIDO DE FIBRAS CURTAS DE  
CARBONO E CONTÍNUAS DE KEVLAR29 PARA MANUFATURA ADITIVA POR  
EXTRUSÃO DE MATERIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

**Orientador: Prof. Dr. Arthur Alves Fiocchi**

UBERLÂNDIA

2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

M543  
2023     **Menezes, Lúcio Roberto de, 1990-**  
          **DESENVOLVIMENTO DE FILAMENTO COMPÓSITO DE MATRIZ**  
          **TERMOPLÁSTICA DE PLA COM REFORÇO HÍBRIDO DE FIBRAS**  
          **CURTAS DE CARBONO E CONTÍNUAS DE KEVLAR29 PARA**  
          **MANUFATURA ADITIVA POR EXTRUSÃO DE MATERIAL [recurso**  
          **eletrônico] / Lúcio Roberto de Menezes. - 2023.**

**Orientador:** Arthur Alves Fiocchi.

**Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de**  
**Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Mecânica.**

**Modo de acesso:** Internet.

**Disponível em:** <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.150>

**Inclui bibliografia.**

**1. Engenharia mecânica. I. Fiocchi, Arthur Alves, 1981-**  
**, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia.**  
**Pós-graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.**

CDU: 621

---

**Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:**  
**Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091**  
**Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074**



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica  
Av. João Naves de Ávila, nº 2121, Bloco 1M, Sala 212 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902  
Telefone: (34) 3239-4282 - www.posmecanicaufu.com.br - secposmec@mecanica.ufu.br



### ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Mecânica				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, nº 633, PPGEM				
Data:	31/03/2023	Hora de início:	15:30	Hora de encerramento:	19:30
Matrícula do Discente:	12022EMC010				
Nome do Discente:	Lúcio Roberto de Menezes				
Título do Trabalho:	Desenvolvimento de filamento compósito de matriz termoplástica de PLA com reforço híbrido de fibras curtas de carbono e contínuas de Kevlar29 para manufatura aditiva por extrusão de material				
Área de concentração:	Materiais e Processos de Fabricação				
Linha de pesquisa:	Processos de Fabricação (Usinagem e Soldagem)				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Fapemig APQ-01759-17: Projeto conceitual e protótipo de uma minimáquina multiprocessos de precisão CNC para investigação da usinabilidade do aço inoxidável ABNT 304 no microtorneamento.				

Reuniu-se por meio de videoconferência a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, assim composta: Professores Doutores: Rosana Maria Nascimento de Assunção - ICENP/UFU; Sinésio Domingues Franco - FEMEC/UFU; Neri Volpato - UTFPR; e Arthur Alves Fiocchi - FEMEC/UFU, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Arthur Alves Fiocchi, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.





Documento assinado eletronicamente por **Arthur Alves Fiocchi, Professor(a) do Magistério Superior**, em 31/03/2023, às 19:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sinesio Domingues Franco, Professor(a) do Magistério Superior**, em 31/03/2023, às 19:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rosana Maria Nascimento de Assunção, Professor(a) do Magistério Superior**, em 31/03/2023, às 19:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Neri Volpato, Usuário Externo**, em 31/03/2023, às 19:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4382186** e o código CRC **A3953527**.

*À minha esposa Lorena, filhos Clara e Enrico e, toda a família, que me apoiaram com muito amor e carinho.*

## AGRADECIMENTOS

À **DEUS**, a inteligência suprema e causa de todos os acontecimentos, por mais esta experiência na escola da matéria.

Aos meus **PAIS**, Vânia e Luiz, por me amarem e que sempre me deram suporte e incentivo aos estudos.

À minha **COMPANHEIRA** de vida, Lorena, pela sua compreensão, amor, carinho e suporte em todas as decisões, sem os quais não teríamos conquistados nossos sonhos e objetivos.

Aos meus **IRMÃOS**, pela amizade, conselhos e apoio em todas as circunstâncias.

À minha **AVÓ**, Jesuína, pelo seu amor, carinho, cuidado, auxílio e conselhos de vida.

Ao meu **ORIENTADOR** Dr. Arthur Alves Fiocchi, pela amizade, confiança, compreensão, ensinamentos e contribuição em todo o desenvolvimento desta pesquisa.

À **PROFESSORA** Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção pelas contribuições à pesquisa e **PÓS-GRADUANDOS** Marcos e Poliana, pelo apoio com as análises químicas do **LEMUP**.

Ao **LABORATÓRIO MULTIUSUÁRIOS DO PONTAL** da Universidade Federal de Uberlândia (FINEP/2013 INFR13 01.13.0371.00) por fornecer o equipamento e suporte técnico para os experimentos envolvendo DSC, TGA, DTG e FTIR.

À **PROFESSORA** Dra. Pirsilla Barbosa Ferreira Soares e **DOUTORANDO** Tássio Edno Atanásio Pitorro, por tornarem realidade e o auxílio com às análises de microtomografia computadorizada de raios-X.

Aos **FUNCIONÁRIOS** da FEMEC, especialmente aos **TÉCNICOS** Diego e Thiago, (nomes completos) pela amizade e suporte nas realizações práticas da pesquisa.

Aos **COLEGAS** do grupo de pesquisa manufatura avançada, Dr. Walter dos Santos Motta Neto, Ma. Júlia Souza Abrão e Igor Cesar de Carlos Rosa, pela ajuda e contribuições nos desenvolvimentos das atividades práticas e troca de todo conhecimento científico.

Aos **PROFESSORES** Dr. Sinésio Domingues Franco e Dr. Neri Volpato pelas contribuições finais à pesquisa e pela participação nesta etapa do meu aprendizado.

Ao **CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO** pelo fomento à pesquisa através da bolsa de estudos concedida.

À **COORDENAÇÃO DE APERFEIÇOAMENTO DE PESSOAL DE NÍVEL SUPERIOR (CAPES)** através de fomento de recursos que prontificaram no desenvolvimento da pesquisa.

À **AUTODESK**, por proporcionar o livre acesso à estudantes o *software FUSION360*, que viabilizou todo o desenvolvimento de modelagem computacional da pesquisa.

À **FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DE MINAS GERAIS (FAPEMIG)** por meio do Projeto de Pesquisa APQ-01759-17.

*Novas folhas, novas flores, na infinita benção do recomeço.*

**Chico Xavier**





## RESUMO

MENEZES, L. R. De, **Desenvolvimento de filamento compósito de matriz termoplástica PLA com reforço híbrido de fibras curtas de carbono e contínuas de kevlar29 para manufatura aditiva por extrusão de material**. 2023. 175f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de engenharia mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2023.

O presente estudo permeia a fronteira da manufatura aditiva (*AM*) por extrusão de material compósitos com reforço contínuo (*Continuous fibers reinforced polymer - CFRP*). A crescente demanda pelo desenvolvimento de compósitos com maior capacidade de resistência mecânica por densidade relativa que atendam os projetos das indústrias aeronáuticas e automobilísticas, por exemplo, tem fomentado pesquisas ao redor do mundo acerca dessa tecnologia. O atual cenário mundial da tecnologia ainda conta com um pequeno número de *startups* e empresas, desse modo, resulta na oportunidade de estudo e aplicação no Brasil. O estágio atual da *AM* de *CFRP* por extrusão de material em impressoras de bancada de eixos cartesianos apresenta fração volumétrica de fibras (*V<sub>f</sub>*) de 30 %, distribuição não homogênea do reforço e presença de vazios. A presente pesquisa objetivou desenvolver e caracterizar um filamento compósito de matriz termoplástica de PLA e reforço híbrido de fibras curtas de carbono e contínuas de Kevlar29. Com a finalidade de aplicação na *AM* por extrusão de material, o PLA, as fibras curtas de carbono, o Kevlar29 e os compósitos produzidos foram caracterizados por *FTIR-ATR*, *TGA*, *DSC*, ensaio mecânico de tração, *XRD*, *SEM* e  $\mu$ *CT*. Os resultados *TGA* e *DSC* apontaram a temperatura ideal de secagem para o Kevlar29, onde a umidade presente desencadeou a porosidade. *SEM* e  $\mu$ *CT* demonstraram o nível de impregnação obtido na manufatura do compósito, que devido à ausência do controle de pressão interna à câmara de revestimento apresentou-se limitado às fibras contínuas externas. *FTIR-ATR*, *TGA*, *DSC*, e *XRD* indicaram que a estrutura cristalina da matriz e reforço não foram alteradas, indicando a não formação de adesão entre as fases do compósito. O desempenho mecânico de tração demonstrou falha prematura da matriz na separação do reforço. Processos de melhorias foram identificados, como a pré-secagem do reforço contínuo e ajuste de vedação dos bocais da câmara de revestimento. Os estudos apontaram que o resultado da manufatura do compósito encontra-se no estágio TRL4 de desenvolvimento tecnológico, que significa a testagem do produto em laboratório.

**Palavras-chave:** Manufatura aditiva. Extrusão de material. Filamento compósito. Reforço contínuo. Kevlar29. Fibra de carbono. PLA.

## ABSTRACT

MENEZES, L. R. De, **Development of PLA thermoplastic matrix composite filament with hybrid reinforcement of short carbon and continuous kevlar29 fibers for additive manufacturing of material extrusion**. 2023. 175f. Dissertation (Master's) – Faculty of Mechanical Engineering, Federal University of Uberlândia, Uberlândia, 2023.

The present study permeates the frontier of additive manufacturing (AM) by extruding composite materials with continuous reinforcement (Continuous fibers reinforced polymer - CFRP). The growing demand for the development of composites with greater capacity for mechanical resistance due to relative density that meet the needs of projects in the aeronautical and automobile industries, for example, has fostered research around the world on this technology. The current world scenario of technology still has a small number of startups and companies, thus resulting in the opportunity to study and apply it in Brazil. The current stage of CFRP AM by extrusion of material in desktop printers with Cartesian axis presents a fiber volumetric fraction ( $V_f$ ) of 30%, non-homogeneous reinforcement distribution and the presence of voids. This research aimed to develop and characterize a composite filament of thermoplastic PLA matrix and hybrid reinforcement of short carbon fibers and continuous Kevlar29. With the purpose of application in AM by material extrusion, PLA, short carbon fibers, Kevlar29 and the composites produced were characterized by FTIR-ATR, TGA, DSC, mechanical tensile test, XRD, SEM and  $\mu$ CT. The TGA and DSC results indicated the ideal drying temperature for Kevlar29, where the present humidity triggered porosity. SEM and  $\mu$ CT demonstrated the level of impregnation obtained in the manufacture of the composite, which, due to the absence of internal pressure control in the coating chamber, was limited to the external continuous fibers. FTIR-ATR, TGA, DSC, and XRD indicated that the crystalline structure of the matrix and reinforcement were not altered, indicating the non-formation of adhesion between the phases of the composite. Mechanical tensile performance demonstrated premature failure of the matrix to separate from the reinforcement. Improvement processes were identified, such as pre-drying the continuous reinforcement and adjusting the sealing of the coating chamber nozzles. The studies pointed out that the result of the manufacture of the composite is in the TRL4 stage of technological development, which means testing the product in the laboratory.

**Keywords:** Additive manufacturing. Material extrusion. Composite filament. Continuous reinforcement. Kevlar29. Carbon fiber. PLA.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Panorama das tecnologias de manufatura aditiva de polímeros: destaque para a extrusão de material filamentar compósito reforçado com fibras contínuas. ....	20
Figura 2.1 - Número de publicações de janeiro de 2015 a dezembro de 2022 para compósitos poliméricos na base de dados da <i>Science Direct</i> com palavras-chave: <i>FW (Filament Winding)</i> , <i>ATL (Automated Tape Layup)</i> , <i>AFP (Automated Fiber Placement)</i> e <i>AM (Additive Manufacturing)</i> e <i>CFRP (Continuous Fiber Reinforced Polymer)</i> . ....	25
Figura 2.2 – Desenho esquemático da patente dos extrusores Markforged® (US10696039 B2 2020). O conjunto 1 800 representa o extrusor de filamento polimérico e o 199 representa o extrusor de <i>CFRP</i> . ....	26
Figura 2.3 - Padrão de preenchimento retangular concêntrico (esquerda) e retangular unidirecional (direita) das camadas de deposição por extrusão de material.....	27
Figura 2.4 - MEV da seção transversal de amostras <i>CFRP</i> impressas pela MarkTwo®. Corpos de prova de compósito matriz de Poliamida 6 com reforço contínuo de fibras de carbono T300. Temperatura de extrusão 252 °C, taxa de deposição 15 mm/s, espessura da camada de 125 µm e largura do filete depositado de 0,9 mm. ....	31
Figura 2.5 - Avaliação do ângulo de contato da molhabilidade de uma gota de <i>PEEK</i> sobre a superfície de fibras de carbono em diferentes temperaturas. O ângulo de mobilidade ótimo está compreendido em uma determinada faixa de temperatura, pois de acordo com o quadro (f), o mesmo voltou novamente a ter comportamento fóbico à fibra. ....	33
Figura 2.6 - Desenho esquemático da patente do cabeçote de coextrusão da Anisoprint® (US20200114578 A1 2020). A unidade de coextrusão é representada pelo item 1. ....	35
Figura 2.7 - Exemplos de concentradores de tensões em estruturas reticuladas por sobreposição das camadas consecutivas de compósito sem a variação da taxa de alimentação da matriz termoplástica. ....	35
Figura 2.8 - Concentradores de tensões por sobreposição de camadas de compósito sem variar a taxa de extrusão de matriz polimérica. ....	36
Figura 2.9 - Desenho esquemático da patente do cabeçote acoplado ao braço robótico, sistema Arevo®. O cabeçote extrusor é indicado pelo item 200', onde o multifilamento compósito é armazenado no item 324. O dispositivo de <i>LASER</i> é compreendido no item 346 e disposto não ortogonalmente à plataforma de deposição. O rolo compressor é indicado no item 340.....	38
Figura 2.10 - Vazios do filamento <i>CFRP PEEK</i> reforçado com fibras de carbono em amostras impressas pela tecnologia Arevo®.....	40
Figura 2.11 - Comparativo da resistência à tração de peças fabricadas pelas tecnologias de manufatura aditiva Markforged®, Anisoprint®, Arevo® e <i>Filament Winding</i> . As barras em azul representam os corpos de prova com somente de camadas de termoplásticos, enquanto as barras pretas indicam que os corpos de prova foram fabricados com reforço total no preenchimento das camadas de compósito. ....	41
Figura 2.12 - Ferramentas de içamento para montagem de peças da indústria naval com aplicação de tecnologia Markforged® de MA <i>CFRP</i> . ....	44

Figura 2.13 - Suporte de assento de aeronaves comerciais com aplicação de tecnologia Anisoprint® de MA CFRP. ....	45
Figura 2.14 - Bicicleta Superstrata® com aplicação de tecnologia Arevo® de MA CFRP. ....	45
Figura 2.15 - Configuração e princípio de funcionamento da microtomografia computadorizada. ....	47
Figura 2.16 - Aplicações de ensaios não destrutivos em materiais compósitos nos últimos 30 anos. ....	49
Figura 2.17 - Modos de operação do ensaio microCT 4D. (a) <i>Ex-situ</i> com carregamentos aplicado conforme a curva azul e escaneamentos em intervalos conforme curva vermelha, (b) <i>In-situ</i> interrompido com escaneamentos aplicados durante intervalo de descarregamento, (c) <i>In-situ</i> sem descarregamento e escaneamento em diferentes estágios de carregamento e (d) <i>In-situ</i> de carregamento e escaneamento contínuos. ....	53
Figura 2.18 - Imagens $\mu$ CT na microarquitetura e porosidade de compósito polimérico reforçado com fibras contínuas de carbono (CFRP) com diferentes modos de obtenção. Avaliação individual dos modos de obtenção microCT AC ( <i>Attenuation Contrast</i> ); DPC ( <i>Differential Phase Contrast</i> ) e DFC ( <i>Dark Field Contrast</i> ) e fusão dos três modos. Histograma de segmentação das fases do compósito. ....	54
Figura 2.19 - Delaminação de termoplástico em ensaio de impacto com energia de 15 J. Cada quadro representa uma fatia da varredura de microtomografia, desde a superfície de impacto, com referência à interface das camadas 5 e 6 até a camada oposta (inferior) de interface 19/20, onde o dano foi maior. ....	55
Figura 2.20 - Reconstrução 3D do volume de delaminação das camadas sob impacto de 15 J por microtomografia computadorizada. ....	56
Figura 2.21 - Imagens $\mu$ CT modo DFC e AC em ensaios de impacto de baixa energia em laminados de resina epóxi reforçado com fibras contínuas de carbono. ....	57
Figura 2.22 - Qualidade do contraste entre diferentes técnicas de raios-X. ....	58
Figura 2.23 - SEM da contribuição do tratamento ultrassônico na adesão de resina epóxi às fibras de aramida. .	59
Figura 2.24 - SEM apresentando o efeito do pré-tratamento ultrassônico na textura das fibras de carbono. Amplitude vibratória (A). ....	61
Figura 2.25 - SEM apresentando o efeito do pré-tratamento ultrassônico no revestimento e adesão do termoplástico PLA à superfície da fibra de carbono. ....	62
Figura 2.26 - Exemplo de difratograma do PLA. ....	64
Figura 2.27 - Espectros no infravermelho para pré-impregnados de PLA reforçados com fibra contínua de carbono pós tratamento ultrassônico no termoplástico durante a impregnação. Amplitude da vibração (A). ....	65
Figura 2.28 - (a) Conversão da ligação C=C na polimerização e (b) espectros no infravermelho para diferentes misturas entre monômeros fotocuráveis. Quebra da ligação dupla entre carbonos devido à presença da ligação de hidrogênio com a eletronegatividade do oxigênio presente, o polímero com maior rendimento foi com a mesma proporção molar entre os constituintes. Confirmação da ligação de hidrogênio pela diminuição da transmitância no número de onda próximo a $1\,700\text{ cm}^{-1}$ e surgimento de vibração no número de onda próximo a $1\,150\text{ cm}^{-1}$ . ....	67
Figura 2.29 - Formação de ligações de hidrogênio por meio de oligômeros heterocíclicos de OPBIA em fibra de aramida sintética de PBIA. ....	67

Figura 2.30 - Variação do espectro em função da temperatura e indício da formação de ligação de hidrogênio com adição de oligômero <i>OPBIA</i> : (a) Fibra sintética <i>PBIA</i> , (b) Adição de <i>OPBIA100</i> , (c) Adição de <i>OPBIA5</i> e (d) estabilidade térmica da fibra, <i>PBIA/OPBIA100</i> e <i>PBIA/OPBIA5</i> . ....	68
Figura 2.31 - Curva calorimétrica hipotética de DSC .....	69
Figura 2.32 - Curva <i>DSC</i> para filamentos de <i>PLA</i> com e sem tratamento térmico de recozimento. ....	73
Figura 2.33 - Estrutura química da fibra de Kevlar® .....	74
Figura 2.34 - Representação esquemática da estrutura química da fibra de carbono híbrida. ....	75
Figura 2.35 - Funcionalização da superfície da fibra de carbono com agente ligante <i>PAIK</i> para o revestimento de matriz <i>PEEK</i> . ....	76
Figura 3.1 - Etapas e características da manufatura do filamento compósito híbrido de fibras curtas e contínuas. ....	79
Figura 3.2 - Matéria-prima para a fabricação do filamento pré-impregnado <i>CFRP</i> : monofilamento de <i>PLA</i> com reforço de fibras curtas de carbono e multifilamento de Kevlar29. ....	80
Figura 3.3 - Representação esquemática do processo de revestimento de fibra contínua com termoplástico em bancada experimental para fabricação de matéria-prima compósito para <i>AM</i> . ....	80
Figura 3.4 - Carretel de acrílico para suporte da fibra no revestimento e recolhimento de compósito. ....	81
Figura 3.5 - Perspectiva isométrica do tracionador 2 da fibra contínua revestida montada sobre a chapa de aço inox responsável pelo alinhamento e nivelamento. ....	82
Figura 3.6 - Procedimento de análise das velocidades de alimentação de monofilamento termoplástico e tracionamento/revestimento de multifilamento fibra contínua e compósito. ....	84
Figura 3.7 - Sistema de embreagem do carretel de alimentação do multifilamento de fibra contínua. ....	85
Figura 3.8 - Secagem dos materiais monofilamento de <i>PLA</i> , Multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 e filamento compósito em estufas a 55 °C. ....	90
Figura 3.9 - Garra autotravante para ensaio de tração de filamentos. ....	92
Figura 3.10 - Procedimento de instalação do multifilamento de Kevlar29 à garra de ensaio de tração. ....	93
Figura 3.11 - Configuração final dos corpos de prova de filamentos no ensaio mecânico de tração. ....	94
Figura 3.12 - Preparação das matérias-primas e do filamento compósito de reforço híbrido na análise de difração de raios-X com fixação das amostras com fita dupla face transparente de papel ADERE®. ....	96
Figura 3.13 - Procedimento de ensaios de arrancamento das fibras contínuas de Kevlar29 do compósito híbrido. ....	97
Figura 3.14 - Fixação da amostra no $\mu CT$ de raios-X. ....	98
Figura 4.1 - Amostra dos filamentos compósito de reforço híbrido dos processos do primeiro e segundo revestimentos manufaturados pelo ERF. ....	103
Figura 4.2 - Sobreposição de espectroscopia absorção na região do infravermelho do monofilamento termoplástico de <i>PLA</i> reforçado com fibras curtas de carbono, multifilamento de Kevlar29 e do filamento compósito de reforço híbrido de fibras curtas de carbono e contínuas de Kevlar29. Modo vibracional em transmitância com resolução de número de onda 4 cm <sup>-1</sup> e 128 escaneamentos. As regiões características de grupos funcionais foram demarcadas por R1, R2, R3, R4 e R5 e foram descritas e identificadas para cada material na Tabela 4.1. ....	105

Figura 4.3 - <i>TGA</i> e <i>DTG</i> do multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 em atmosfera de ar sintético. O eixo vertical da esquerda corresponde a porcentagem da perda de massa em função da temperatura e a direita, a derivada dos eventos de perda de massa em função do tempo.....	108
Figura 4.4 - <i>TGA</i> e <i>DTG</i> do multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 em atmosfera inerte. O eixo vertical da esquerda corresponde a porcentagem da perda de massa em função da temperatura e a direita, a derivada dos eventos de perda de massa em função do tempo.....	109
Figura 4.5 - <i>TGA</i> e <i>DTG</i> do monofilamento termoplástico de <i>PLA</i> com carga de fibras curtas de carbono em atmosfera de ar sintético. O eixo vertical da esquerda corresponde a porcentagem da perda de massa em função da temperatura e a direita, a derivada dos eventos de perda de massa em função do tempo. ....	110
Figura 4.6 - <i>TGA</i> e <i>DTG</i> do monofilamento termoplástico de <i>PLA</i> com carga de fibras curtas de carbono em atmosfera inerte. O eixo vertical da esquerda corresponde a porcentagem da perda de massa em função da temperatura e a direita, a derivada dos eventos de perda de massa em função do tempo. ....	111
Figura 4.7 - <i>TGA</i> e <i>DTG</i> do filamento compósito de reforço híbrido em atmosfera de ar sintético. O eixo vertical da esquerda corresponde a porcentagem da perda de massa em função da temperatura e a direita, a derivada dos eventos de perda de massa em função do tempo.....	112
Figura 4.8 - <i>TGA</i> e <i>DTG</i> do filamento compósito de reforço híbrido em atmosfera inerte. O eixo vertical da esquerda corresponde a porcentagem da perda de massa em função da temperatura e a direita, a derivada dos eventos de perda de massa em função do tempo.....	113
Figura 4.9 - Curva calorimétrica do feixe entrelaçado de fibras contínuas de Kevlar29. ....	114
Figura 4.10 - Curva calorimétrica do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do ensaio de <i>DSC</i> do monofilamento de termoplástico <i>PLA</i> com carga de fibras curtas de carbono. Evidências da transição vítrea, pico de cristalização “fria” do processo de fabricação do monofilamento termoplástico de <i>PLA</i> e duplo pico de fusão das diferentes fases cristalinas do <i>PLA</i> . ....	115
Figura 4.11 - Curva calorimétrica do primeiro e segundo ciclo de aquecimento no ensaio de <i>DSC</i> do filamento compósito de reforço híbrido. Evidências da transição vítrea, pico de cristalização “fria” do histórico térmico de produção do filamento compósito e duplo pico de fusão das diferentes fases cristalinas do <i>PLA</i> . ....	115
Figura 4.12 - Massas lineares das matérias-primas multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 e monofilamento termoplástico de <i>PLA</i> com carga de fibras curtas de carbono e filamento compósito de reforço híbrido.....	119
Figura 4.13 - Massa específica das matérias-primas multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 e monofilamento termoplástico de <i>PLA</i> com reforço de fibras curtas de carbono e filamento compósito de reforço híbrido.....	119
Figura 4.14 - Diagrama tensão por deformação relativa do comportamento mecânico à tração dos monofilamentos de termoplástico <i>PLA</i> com fibras curtas de carbono. ....	120
Figura 4.15 - Diagrama tensão por deformação relativa do comportamento mecânico à tração dos multifilamentos de fibras contínuas de Kevlar29.....	121



Figura 4.16 - Diagrama tensão por deformação relativa do comportamento mecânico à tração dos filamentos compósitos de matriz polimérica <i>PLA</i> com reforço híbrido de fibras curtas de carbono e contínuas de Kevlar29.....	121
Figura 4.17 - Resistência a tração da matéria-prima e do compósito de matriz <i>PLA</i> e reforço híbrido de fibras curtas de carbono e contínuas de Kevlar29. ....	122
Figura 4.18 - Ajuste linear da região elástica correspondente ao comportamento mecânico médio dos monofilamentos de termoplástico <i>PLA</i> com carga de fibras curtas de carbono. ....	123
Figura 4.19 - Ajuste linear da região elástica correspondente ao comportamento mecânico médio dos multifilamentos de fibras contínuas de Kevlar29.....	124
Figura 4.20 - Comparativo entre os módulos de elasticidade da matéria-prima e do compósito. ....	125
Figura 4.21 - Sobreposição dos difratogramas da matéria-prima: monofilamento termoplástico de <i>PLA</i> e multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 e do filamento compósito de reforço híbrido. ...	127
Figura 4.22 - <i>SEM</i> do multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29. ....	129
Figura 4.23 - <i>SEM</i> do compósito após ensaio de tração: detalhe do arrancamento do multifilamento entrelaçado de fibras contínuas de Kevlar29.....	130
Figura 4.24 - <i>SEM</i> do compósito de reforço híbrido com canais das fibras contínuas de Kevlar29 na matriz de termoplástico <i>PLA</i> com carga de fibras curtas de carbono. ....	131
Figura 4.25 - <i>SEM</i> do filamento compósito após deformação do ensaio de tração indicando a espessura de revestimento da matriz termoplástica de <i>PLA</i> com carga de fibras curtas de carbono no compósito de reforço híbrido com fibras contínuas de Kevlar29. ....	132
Figura 4.26 - $\mu CT-AC$ de raios-X apresentando a sombra da projeção do multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29.....	133
Figura 4.27 - $\mu CT-AC$ da análise quantitativa de fios contínuos individuais de Kevlar29 e comparativa do pós-processamento de segmentação do multifilamento. (a) Seção transversal da trama virgem, (b) seção transversal da trama segmentada.....	134
Figura 4.28 - $\mu CT-AC$ da orientação dos fios contínuos de Kevlar29 na trama do multifilamento em relação ao eixo longitudinal Z. ....	135
Figura 4.29 - $\mu CT$ da sombra de projeção do corpo de prova do filamento compósito com reforço híbrido. ....	136
Figura 4.30 - $\mu CT-AC$ da seção transversal do filamento compósito de reforço híbrido: avaliação qualitativa da distribuição 2D da porosidade, impregnação e distribuição das fibras contínuas. ....	137
Figura 4.31 - Representação gráfica 3D da análise morfológica da porosidade do filamento compósito de reforço híbrido reconstruído por $\mu CT-AC$ : avaliação qualitativa da porosidade conectada. ....	139
Figura 4.32 - Distribuição do tamanho dos poros e respectivo volume percentual na porosidade do filamento compósito de <i>PLA</i> de reforço híbrido de fibras curtas de carbono e contínuas de Kevlar29. O maior percentual de porosidade está compreendido entre a faixa de 12 $\mu m$ a 28 $\mu m$ devido à forma dos vazios originados pelo aprisionamento de gases na matriz fundida durante o revestimento. ....	140
Figura 4.33 - Representação gráfica 3D da análise morfológica da porosidade do filamento compósito de reforço híbrido reconstruído por $\mu CT-AC$ : avaliação qualitativa entre a porosidade conectada e não-conectada. ....	141

Figura 4.34 - Avaliação do comportamento mecânico de tração do monofilamento termoplástico de <i>PLA</i> com fibras curtas de carbono por representação gráfica 3D de reconstrução $\mu CT-AC$ : região de deformação por estricção e orientação das fibras curtas de carbono relativas ao eixo longitudinal.	142
Figura 4.35 - Avaliação do comportamento mecânico de tração do filamento compósito de reforço híbrido por representação gráfica de reconstrução $\mu CT-AC$ : região de ruptura da fase reforço contínuo de fibras de Kevlar29.	143
Figura 4.36 - Avaliação do comportamento mecânico do filamento compósito de reforço híbrido por análise das seções transversais dos planos XZ (vertical a esquerda), XY (canto inferior esquerdo) e ZY (horizontal a direita) por varredura $\mu CT-AC$ : cisalhamento da matriz ao longo do filamento compósito com proximidade a porosidade das bolas de gases expandidos e deformação do multifilamento de Kevlar29 ausente de adesão química.	144
Figura A. 1 - Difratoograma da fita dupla face translúcida.	163
Figura B. 1 - Diagrama força por deformação das amostras de filamento compósito de reforço híbrido.	164
Figura B. 2 - Diagrama força por deformação relativa das amostras de filamento de feixe entrelaçado de fibras contínuas de Kevlar29.	164

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais características das fontes de raios-X.....	50
Tabela 3.1 - Parâmetros de termogravimetria <i>TGA</i> e <i>DTG</i> . ....	88
Tabela 3.2 - Configuração das análises de <i>DSC</i> . ....	89
Tabela 4.1 - Picos de bandas (Regiões R1, R2, R3, R4 e R5) características dos grupos funcionais nos espectros do infravermelho da matéria-prima empregada na produção do filamento compósito de reforço híbrido. Grupos funcionais relacionados ao modo e intensidade vibracional no infravermelho...	106
Tabela 4.2 - Grau de cristalinidade ( $\chi$ %) e pontos de níveis térmicos característicos das curvas calorimétricas de <i>DSC</i> do monofilamento termoplástico de <i>PLA</i> com carga de fibras curtas de carbono e filamento compósito de reforço híbrido manufaturado no segundo processo de revestimento. ....	117
Tabela 4.3 - Massa linear das matérias-primas e do compósito de reforço híbrido. ....	118
Tabela 4.4 - Massas específicas das matérias-primas e do compósito de reforço híbrido. ....	118
Tabela 4.5 - Ângulos de Bragg, Planos e parâmetros de rede cristalina das matérias-primas e compósito de reforço híbrido.....	127
Tabela 4.6 - Quadro geral das propriedades físicoquímicas do multifilamento de Kevlar29, monofilamento <i>PLA</i> com reforço de fibras curtas de carbono e filamento compósito de matriz <i>PLA</i> com reforço híbrido de carbono curto e Kevlar29 contínuo. ....	149

## SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

### SÍMBOLOS

$A_{compósito}$	Área de compósito
$A_{fibrra}$	Área de fibra
$A_{polímero}$	Área de polímero
$Q_{compósito}$	Vazão de compósito
$Q_{fibrra}$	Vazão de fibra
$Q_{polímero}$	Vazão de polímero
$V_{fibrra}$	Velocidade da fibra
$V_{polímero}$	Velocidade do polímero termoplástico
$V_p$	Volume percentual
$\chi\%$	Cristalinidade
$\Delta H_c$	Entalpia de Cristalização
$\Delta H_m$	Entalpia de Fusão
$\varphi$	Porcentagem de massa da fibra no compósito
$\Delta H_m^\infty$	Entalpia teórica do PLA 100 % cristalino
$\sigma$	Tensão
$P$	carga de ensaio mecânico
$\rho_f$	massa específica
$M_{linear}$	Massa linear
$n$	Número inteiro
$\lambda$	Comprimento de onda
$d_{hkl}$	Distância interplanar de estrutura cristalina
$\theta$	Ângulo de Bragg
$h, k, l$	Índices de planos cristalográficos
$a, b, c$	Parâmetros de rede estrutura ortorrômbica
$A_{amorfo}$	Área do halo amorfo
$A_{cristalina}$	Área de região cristalina
$T_c$	Temperatura de cristalização
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_m$	Temperatura de fusão
$R_a$	Rugosidade média
$\%$	Porcentagem
$cm^{-1}$	Número de onda

cm <sup>3</sup>	centímetros cúbico
mm <sup>3</sup> /s	milímetros cúbicos por segundo
µm	micrometro
kHz	kiloHertz
kgf	kilograma força
mg	miligrama
mL	mililitro
meV	milielétron Volts
mV	milivolts
m	metro
mm	milimetro
min	minuto
GPa	giga Pascal
MPa	mega Pascal
kN	kiloNewton
J	Joule
s	segundo
V	volts
W	Watts
α	Estrutura cristalina do PLA
Ø	Diâmetro
Å	Angstrom
ε	deformação relativa
E	Módulo de Elasticidade
°	Grau
°C	Graus Celsius
µCT	Microtomografia Computadorizada de Raios-X
3D	Tridimensional

## ABREVIATURAS

ABS	Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno
AC	Contraste Atenuado
AFP	<i>Automated Fiber-Placement</i>
ATL	<i>Automated Tape Lay-up</i>

CCF	<i>Continuous Carbon Fiber</i> (fibras contínuas de carbono)
CFRP	<i>Continuous Fibers Reinforced Polymer</i> (compósitos reforçados com fibras contínuas)
CFRTSTP	<i>Continuous Fibers Reinforced Thermoset and Thermoplastic</i> (compósito bimatriz de termofixo e termoplástico com fibras contínuas)
CTL	Laminografia translacional coplanar
DED	Deposição de Energia Direcionada
DFC	Contraste de Campo Escuro
DPC	Contraste de Fase Diferencial
DMF	Dimetilformamida
DR	Radiografia Digital
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria por Varredura Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EPS	Poliestireno Expandido
ERF	Equipamento de Revestimento de Fibras contínuas
FOV	<i>Field-of-View</i>
FTIR-ATR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada
FVF	Fração Volumétrica de Fibras
FW	<i>Filament Winding</i>
GDL	Graus De Liberdade
GRP	<i>Glass fiber Reinforced Polymer</i> (compósito polimérico reforçado com fibras de vidro)
LRT	Limite de Resistência à Tração
MA	Manufatura Aditiva
MUE	Máquina Universal de Ensaio
MEV	Microscopia Eletrônica por Varredura
PA	Poliamida
PAIK	Poli(aril-indol-cetona)
PEEK	Poli(éter-éter-cetona)
PI	Poliimida
PLA	Ácido Polilático



PTFE	Poli(tetra-flúor-etileno)
PVD	Deposição Física a Vapor
QI	Quase Isotrópico
ROI	Região de Interesse
SE	Elétrons Secundários
TGA	Análise Termogravimétrica
UV	Ultravioleta
XPS	Espectroscopia de Elétrons Excitados

## **SIGLAS**

ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais
BAAM	<i>Big Area Additive Manufacturing</i>
CPbio	Centro de Pesquisa Odontológico Biomecânica, Biomateriais e Biologia celular
DIN	Instituto Alemão de Normas
EUA	Estados Unidos da América
FDM	Modelagem por Fusão e Deposição
FFF	Fabricação de Filamento Fundido
ILSS	Teste de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar
ISO	Organização Internacional de Normalização
LAMIQ	Laboratório Multiusuários do Instituto de Química
LEMUP	Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal
LEPU	Laboratório de Ensino e Pesquisa em Usinagem
LPM	Laboratório de Projetos Mecânicos
RELAM	Rede de Laboratórios Multiusuários
TLGI	<i>Talbot-Lau Grating Interferometer</i>
UFU	Universidade Federal de Uberlândia



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1	OBJETIVOS.....	19
1.1.1	<b>Objetivo geral .....</b>	<b>19</b>
1.1.2	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>19</b>
1.2	JUSTIFICATIVA.....	19
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO.....</b>	<b>22</b>
2.1	MANUFATURA ADITIVA POR EXTRUSÃO DE MATERIAL .....	22
2.2	TECNOLOGIAS DE MANUFATURA ADITIVA DE TERMOPLÁSTICOS REFORÇADOS COM FIBRAS CONTÍNUAS .....	25
2.2.1	<b>Markforged® .....</b>	<b>25</b>
2.2.1.1	<i>MarkOne® .....</i>	<i>27</i>
2.2.1.2	<i>MarkTwo® .....</i>	<i>29</i>
2.2.2	<b>Anisoprint®.....</b>	<b>32</b>
2.2.3	<b>Arevo®.....</b>	<b>37</b>
2.2.4	<b>Comparativo entre as tecnologias AM de CFRP apresentadas.....</b>	<b>41</b>
2.2.5	<b>Aplicações das tecnologias de MA por extrusão de compósitos reforçados com fibras contínuas.....</b>	<b>43</b>
2.3	CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS .....	46
2.3.1	<b>Microtomografia computadorizada de raios-X aplicada em materiais compósitos de polímeros e fibras .....</b>	<b>46</b>
2.3.1.1	<i>Modos de obtenção de imagens em materiais compósitos com microtomografia computadorizada de raios-X (Attenuation contrast – AC, Differential phase contrast – DPC e Dark field contrast – DFC) .....</i>	<i>50</i>
2.3.1.2	<i>Microtomografia computadorizada de raios-X 4D.....</i>	<i>52</i>
2.3.1.3	<i>Aplicações da microtomografia computadorizada de raios-X em materiais compósitos de polímeros e fibras .....</i>	<i>53</i>
2.3.2	<b>Microscopia eletrônica de varredura aplicada em materiais compósitos.....</b>	<b>59</b>
2.3.3	<b>Difração de Raios-X em polímeros .....</b>	<b>63</b>
2.3.4	<b>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) aplicada em compósitos e polímeros .....</b>	<b>64</b>
2.3.5	<b>Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</b>	<b>69</b>

2.4	TERMOPLÁSTICOS, FIBRAS SINTÉTICAS, FUNCIONALIZAÇÃO E IMPREGNAÇÃO.....	70
2.4.1	Biopolímero termoplástico Ácido polilático (PLA).....	71
2.4.2	Fibras de Kevlar® .....	74
2.4.3	Fibras de carbono.....	75
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	78
3.1	PROCESSOS DE REVESTIMENTOS DA FIBRA CONTÍNUA DE KEVLAR29	80
3.1.1	Primeiro processo no Equipamento de revestimento de fibras.....	83
3.1.2	Processo do segundo revestimento com adaptação ao ERF .....	85
3.1.3	Limpeza dos acessórios e técnica de transpasse da fibra à câmara de revestimento .....	86
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	86
3.2.1	Análise química.....	86
3.2.1.1	<i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR)</i> .....	86
3.2.2	Análises térmica.....	87
3.2.2.1	<i>Análise termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria derivada (DTG)</i> .....	87
3.2.2.2	<i>Calorimetria de varredura diferencial (DSC)</i> .....	88
3.2.3	Ensaio mecânico de tração.....	90
3.2.3.1	<i>Massa linear</i> .....	91
3.2.3.2	<i>Massa específica em picnômetro de gás Hélio</i> .....	91
3.2.3.3	<i>Projeto da garra autotravante e procedimento do ensaio mecânico de tração do monofilamento de PLA, multifilamento de Kevlar29 e filamento compósito de reforço híbrido</i> .....	92
3.2.4	Análises microestrutural.....	94
3.2.4.1	<i>Difração de raios-X</i> .....	94
3.2.4.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	96
3.2.4.3	<i>Microtomografia computadorizada de raios-X (<math>\mu</math>CT)</i> .....	97
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	102
4.1	FILAMENTOS COMPÓSITO DOS PROCESSOS DO PRIMEIRO E SEGUNDO REVESTIMENTO .....	102
4.2	ANÁLISE QUÍMICA .....	104
4.2.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada <i>FTIR-ATR</i> .....	104

4.3	ANÁLISES TÉRMICA.....	107
4.3.1	Análise termogravimétrica ( <i>TGA</i> ) e termogravimetria derivada ( <i>DTG</i> ) .....	108
4.3.2	Análise de calorimetria de varredura diferencial ( <i>DSC</i> ) .....	113
4.4	ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO .....	118
4.5	ANÁLISES MICROESTRUTURAL.....	126
4.5.1	Difração de raios-X .....	126
4.5.2	Microscopia eletrônica de varredura ( <i>SEM</i> ) .....	129
4.5.3	Microtomografia computadorizada de raios-X modo de contraste atenuado ( <i>μCT-AC</i> ) .....	132
4.5.3.1	<i>Avaliação da orientação e quantidade de fios individuais de fibras contínuas no multifilamento de Kevlar29 .....</i>	<i>132</i>
4.5.3.2	<i>Avaliação morfológica da porosidade presente no filamento compósito de reforço híbrido de fibras curtas de carbono e contínuas de Kevlar29 .....</i>	<i>135</i>
4.5.3.3	<i>Análise do comportamento mecânico de ensaio à tração do monofilamento termoplástico de PLA com carga de fibras curtas de carbono por μCT-AC.....</i>	<i>141</i>
4.5.3.4	<i>Análise do comportamento mecânico de ensaio à tração do filamento compósito de reforço híbrido por μCT-AC .....</i>	<i>143</i>
4.6	DISCUSSÃO GLOBAL DOS RESULTADOS DOS PROCESSOS DE REVESTIMENTO DO FILAMENTO COMPÓSITO DE MATRIZ POLIMÉRICA E REFORÇO HÍBRIDO DE FIBRAS CURTAS DE CARBONO E CONTÍNUAS DE KEVLAR29 VOLTADO PARA AM POR EXTRUSÃO DE MATERIAL.....	145
4.6.1	Equipamento de Revestimento de Fibras contínuas .....	145
4.6.2	Aplicação do filamento compósito à AM .....	146
5	CONCLUSÃO .....	150
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	153
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	154
	APÊNDICE A .....	163
	APÊNDICE B.....	164

## 1 INTRODUÇÃO

O método *Fused Filament Fabrication* (FFF) ou Fabricação de Filamento Fundido da manufatura aditiva (AM) começou a ganhar destaque e disseminação da exploração a partir do ano de 2009, após o término da patente da tecnologia *Fused Deposition Modeling* (FDM) ou Modelagem por Fusão e Deposição, traduzida por Volpato (2017) como a tecnologia pioneira da AM, que foi desenvolvida em 1988 e comercializada pela Stratasys® em 1992. Neste período de evolução surgiram aplicações de polímeros reforçados com fibras curtas e, em um segundo estágio, o desenvolvimento de filamentos pré-impregnados reforçados com fibras contínuas, juntamente com o desenvolvimento de projetos de engenharia de extrusores capacitados ao cisalhamento da fibra contínua.

As primeiras publicações de AM por extrusão de material com compósitos utilizaram fibras curtas ou carga pulverulenta ou reforço descontínuo como reforço. Brenken et al. (2018) consolidaram alguns parâmetros para os compósitos de fibras descontínuas e contínuas na AM, os resultados indicaram que os compósitos com reforço descontínuo apresentaram menor acréscimo de resistência mecânica perante as fibras contínuas em relação aos polímeros sem reforço.

Por isto o método FFF é primoroso para às aplicações com materiais compósitos reforçados com fibras contínuas (*continuous fiber reinforced polymer - CFRP*), uma vez que apresentam considerada resistência mecânica por densidade relativa de acordo com a orientação de deposição da fibra no mesmo sentido da sollicitação mecânica, a qual destaca sua característica anisotrópica. Quando se trata de materiais CFRP ressalta-se a relevância das técnicas tradicionais de fabricação de compósitos, às quais já dominam, por exemplo, os setores industriais aeroespacial, automobilístico e de energia eólica.

Entretanto, as técnicas tradicionais também possuem suas limitações correlacionadas ao processo de fabricação do compósito e o advento da AM é ainda mais espectador, pois há a possibilidade da produção de novas estruturas reticuladas, com geometrias complexas a partir do controle externo e interno. Deste modo, otimizando a relação de custos e benefícios à indústria associado ao desempenho mecânico do material.

Ao longo da revisão são discutidas às tecnologias pioneiras e de referência mundial no segmento da AM de CFRP, que embora apresentem excelentes resultados e desenvolvimento tecnológico, há defeitos no material, dentre outras, inerentes aos processos de preparação da matéria-prima, deposição e parâmetros de impressão do compósito, que geram falha prematura no material, devido à baixa adesão entre os constituintes. Então, encontra-se no estado da



técnica, amplo espaço a ser desenvolvido, haja visto o crescente número de publicações de artigos e depósito de patentes de FFF para *CFRP*.

Os materiais mais empregados na extrusão de material são os polímeros termoplásticos de engenharia, como Poliamida (PA), Acrilonitrila butadieno estireno (ABS) e Poli-éter-éter-cetona (PEEK). Entretanto, o biopolímero ácido Polilático (PLA) apresenta-se como uma boa opção de matriz no desenvolvimento de compósitos. Dentre estes polímeros, o de melhores propriedades mecânica é o PEEK, todavia, também maior temperatura média de fusão ( $T_m$ ) de 343°C, na sequência o PA, com  $T_m$  de 255 °C. Os demais termoplásticos citados possuem menores  $T_m$ , para o PLA entre 185 °C e 205 °C e para o ABS de 220 °C até 240 °C.

Para o reforço contínuo encontram-se mais aplicações com fibras sintéticas de vidro, aramida e carbono. Algumas das impressoras de extrusão de *CFRP* disponíveis no mercado restringem o uso do filamento compósito de fibra contínua à empresa detentora da tecnologia . Os filamentos pré-impregnados (fibras contínuas previamente revestidas com o termoplástico ou termofixo), para as impressoras de bancada, contém em torno de 30 % de fração volumétrica ( $V_f$ ), em que os feixes são formados por 1 000 fios de fibras individuais unidirecionais. Esta  $V_f$  está condicionada a rigidez das fibras em pontos de grande curvatura durante a impressão.

Um dos grandes desafios na extrusão de polímeros termoplásticos fundidos está ligada à sua viscosidade nas temperaturas de processamento. Ademais, quanto maior for a temperatura de fusão ( $T_m$ ) do termoplástico, maior será a energia superficial da fibra, com maior tensão superficial e, conseqüentemente, menor será a molhabilidade da fibra pela resina. Em impressoras com deposição à 90° entre o extrusor e a superfície de deposição, por exemplo, nos modelos de bancada, adjunto à perda de molhabilidade, resultam em distribuição não uniforme das fibras na matriz devido ao esforço normal provocado pelo polímero sob o reforço, ocorrendo também a inserção de vazios na matriz durante a deposição.

Conquanto seja necessário entender a dinâmica dos polímeros termoplásticos em estado fundido, há também as particularidades dos materiais fibrosos, por exemplo, superfície quase lisa e inerte à formação de interações intermoleculares, desta forma, surgem as oportunidades de estudar meios que possam contornar tais condições, levando ao aprimoramento da adesão entre a matriz e o reforço. Não somente tais estudos, mas também a adoção de fatores externos como a indução de um campo ativo, ultrassônico, ou de carga eletrostática, que possam gerar forças capazes de orientar o fluxo do polímero fundido na manutenção e aprimoramento da impregnação das fibras.

Portanto, existem diversos caminhos a serem explorados no estudo e aperfeiçoamento da FFF com *CFRP*, por exemplo, no âmbito do processo de fabricação dos filamentos pré-

impregnados *CFRP* de uso na *AM*, assim como no desenvolvimento da estrutura e cabeçote do sistema mecânico de deposição do filamento, onde possa existir a sinergia dos processos adotados que consigam gerar peças com o melhor nível de desempenho mecânico do compósito.

## 1.1 OBJETIVOS

Neste subtópico do primeiro capítulo estão elucidados os objetivos da pesquisa.

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral da pesquisa é desenvolver e caracterizar filamentos compósitos de matriz termoplástica de PLA com reforço híbrido de fibras curtas de carbono e contínuas de Kevlar29 para aplicação na *AM* por extrusão de material.

### 1.1.2 Objetivos específicos

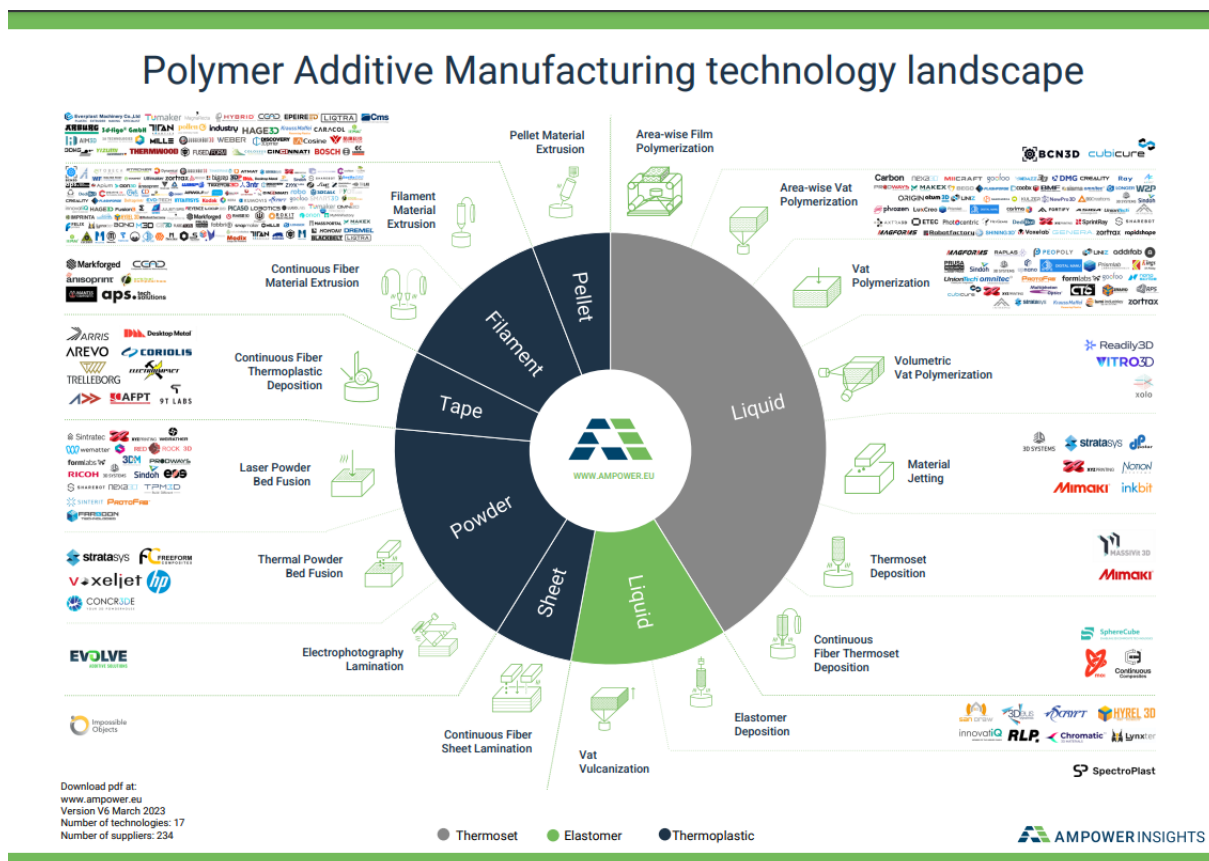
- Validar um Equipamento de Revestimento Fibras (ERF) contínuas com termoplásticos de engenharia;
- Revestir fibras contínuas de Kevlar29 com o termoplástico PLA com carga de fibras curtas de carbono;
- Caracterizar a adesão entre matriz e fibras, porosidade, molhabilidade, distribuição das fibras e grau de cristalinidade por meio de técnicas de análises microestrutural, térmica e química;
- Caracterizar as propriedades mecânicas dos materiais originais, PLA com carga de fibras curtas de carbono e Kevlar29, assim como os compósitos produzidos, por meio de ensaio mecânico de tração.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

O cenário mundial da *AM* de *CFRP* demonstra ser embrionário e com poucas empresas e *startups* no segmento; além disso, apresenta diversos desafios e oportunidades a serem estudadas, desenvolvidas e aplicadas. Deste modo, observa-se a oportunidade de abrir o mercado no Brasil com tecnologia nacional com redução de dependência tecnológica

internacional. O cenário mundial da *AM* de polímeros foi contemplado em um panorama realizado pela companhia AMPOWER INSIGHTS (2023) e apresentado na Figura 1.1. Neste panorama compreende-se as tecnologias *AM* por extrusão de material com filamento compósito reforçado com fibras contínuas.

Figura 1.1 - Panorama das tecnologias de manufatura aditiva de polímeros: destaque para a extrusão de material filamentar compósito reforçado com fibras contínuas.



Fonte: AMPOWER, 2023.

O presente trabalho se justifica pela busca da conquista de métodos e técnicas de fabricação da matéria-prima de compósito que possam aprimorar suas propriedades mecânicas e, posteriormente, para aplicação na *AM* por extrusão de material, que possam também apresentar melhor desempenho mecânico, com destaque para indústria e tecnologias nacionais.

Desta forma, o setor da *AM* teria impactos científicos e tecnológicos, gerando patentes, publicações de artigos em periódicos de alto fator de impacto da comunidade científica, formação de recursos humanos e inovação tecnológica no cenário nacional e internacional. Portanto, o desenvolvimento desta pesquisa poderá impactar positivamente a economia nacional com a redução de custos com a importação da tecnologia, sobretudo, fomentar a busca

pela concorrência interna e, assim, despertar o crescimento de facilitadores, qualificação e inovação.

## 2 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

Neste capítulo é apresentado a revisão de literatura no que tange o estado da arte da *AM* de compósitos de matriz polimérica de fibras contínuas por extrusão, caracterização e propriedades química, físicas e mecânicas dos materiais aplicados e técnicas experimentais de análises.

### 2.1 MANUFATURA ADITIVA POR EXTRUSÃO DE MATERIAL

A *AM* comumente denominada de impressão 3D, se estabelece na área de processos em que objetos são produzidos a partir da adição, que envolve junção, de consecutivas camadas para determinados métodos, processadas automaticamente em um ambiente de trabalho 3D. A norma de 2015 da *American Society for Testing and Materials (ASTM) ISO52900-15* classifica a *AM* em sete principais grupos de processamento: *Binder jetting*, jateamento de aglomerante; *direct energy deposition*, deposição com energia direcionada; *material extrusion*, extrusão de material; *material jetting*, jateamento de material; *powder bed fusion*, fusão de material em leito de pó; *sheet lamination*, laminação de material em camadas; e *Vat photopolymerization*, fotopolimerização em cuba. A tradução para os diferentes grupos são referenciadas por alguns autores nacionais (ISO52900-15, 2015; ARMIJO et al., 2017; VOLPATO, 2017).

O processo de extrusão de material é o método mais difundido e acessível dentre os grupos apresentados (BRENKEN et al., 2018); Amplamente utilizado na fabricação de protótipos até às peças finais, por apresentar relativamente menor custo (DICKSON et al., 2017). Adumitroaie et al. (2019) apontaram outra vantagem como a desnecessidade de utilização de ferramentas complexas, por exemplo, na fabricação de moldes. Deste modo, contempla a possibilidade de reduzir o tempo de produção e à independência da manufatura terceirizada. Há muitas pesquisas relacionadas a compósitos com fibras curtas (descontínuas) ou picadas, porém estes compósitos não oferecem desempenho para aplicações extremas, como observado recentemente por Brenken et al. (2018). Segundo Adumitroaie et al. (2019), as propriedades mecânicas adequadas para aplicações extremas somente são alcançadas em *CFRP*.

A *AM* por extrusão de material é utilizada principalmente para polímeros e compósitos reforçados com carga pulverulenta ou de fibras curtas. Por outro lado, de acordo com Adumitroaie et al. (2019), a tecnologia pode trabalhar com materiais compósitos de matriz polimérica de engenharia reforçada com fibras contínuas, oferecendo maior desempenho na

relação resistência mecânica por densidade relativa, conforme orientação de deposição de acordo com o esforço solicitado e aplicação nos setores aeroespacial e automotivo.

Ressalta-se que para compósitos com fibras curtas não há necessidade de grandes alterações no bocal de extrusão, desta forma obtém-se a vantagem de impressão em diferentes escalas, desde impressoras de bancada (*desktop*) até o *BAAM* (*Big Area Additive Manufacturing*) (ZHANG; RUDOLPH; WOYTOWITZ, 2019). Para tanto, ainda que existam vantagens para a extrusão de material em manufatura aditiva, por outro lado, existem as desvantagens, como a porosidade no produto e o acabamento com efeito escada entre as camadas (VAN DER KLIFT et al., 2016). Esses defeitos estão associados às condições de processamento. Como apresentado por Ning et al. (2016), os parâmetros de impressão interferem nas propriedades finais do objeto impresso, por exemplo, temperatura de extrusão, largura do filete extrudado e o tempo de deposição entre camadas adjacentes.

A *AM* de *CFRP* possui grandes benefícios, mas requer o desenvolvimento de projetos para o cabeçote extrusor e seu sistema de alimentação (ZHANG; RUDOLPH; WOYTOWITZ, 2019). De acordo com Mark e Gozdz (2020), propuseram um novo conceito de extrusão para o filamento pré-impregnado com reforço de fibra contínua, *push-pultrusion*, que diferentemente da extrusão de polímero sem reforço não há a constrição da seção transversal dentro do bocal, além disso o filamento está inserido em duas fases, inicialmente sob tração e posteriormente sob compressão, respectivamente, anterior e posterior ao cisalhador do cabeçote.

Existem outros meios de trabalhar com o reforço de fibra contínua: fibras secas são impregnadas dentro do bocal de extrusão (ZHANG; RUDOLPH; WOYTOWITZ, 2019), fibra e polímero são impressos separadamente, onde o reforço é depositado posteriormente sobre a matriz e, por último, a combinação de filamento pré-impregnado com matriz de resina de polímero termofixo envolvido dentro do bocal de extrusão por uma matriz principal de polímero termoplástico (ADUMITROAIE et al., 2019).

Quando se discute sobre *AM* de compósitos reforçados com fibras contínuas é de grande relevância citar as técnicas tradicionais de fabricação de compósitos, consideradas referências industriais neste segmento, as quais deram origem ao conceito de construção camada à camada, são elas: *filament winding* (*FW*), *automated tape layup* (*ATL*) e *automated fiber placement* (*AFP*), sendo essas as tecnologias dominantes da indústria aeroespacial e automotiva (FRKETIC; DICKENS; RAMAKRISHNAN, 2017).

Nesses métodos clássicos as fibras são depositadas em sua forma mais favorável para fabricação de compósitos em adição de camadas, no formato de fita (faixa composta de filamentos paralelos), que possui seção transversal retangular delgada, o que as tornam um

diferencial em comparação com os demais filamentos depositados com seção elíptica ou circular, por apresentarem menores quantidades de defeitos e, portanto, melhores propriedades mecânicas (ARMIJO et al., 2017).

Embora estes métodos clássicos na fabricação de compósitos sejam referências para avaliação de desempenho mecânico para novos métodos em *AM* de compósitos, eles possuem limitação quanto a complexidade da geometria da peça, devido apresentarem a forma retangular delgada de uma fita antes do processo de deposição, que impede de se produzir peças com geometrias complexas, ou de seção aberta, além de impossibilitar cantos de pequenos raios (ARMIJO et al., 2017).

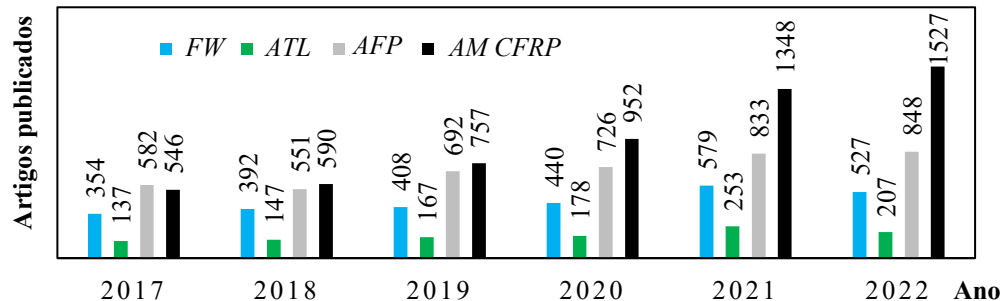
O processo de *FW* é compreendido em um primeiro momento por produzir peças axissimétricas, onde a aplicação das fibras sob tensão constante é guiada sobre um sistema de transporte que se desloca lateralmente em relação a um mandril inserido em um eixo. As fibras podem ser originalmente secas e embebidas em uma cuba com resina, catalisador e outros produtos adicionais como aditivos resistentes aos raios UV, ou, a utilização de pré-impregnados. Uma vez impregnadas as fibras, os feixes do filamento atravessam um orifício que lhes dão o formato de faixa plana. Desta forma, são possíveis de se fabricar três diferentes padrões de contorno: em arco, helicoidal ou polar (FRKETIC; DICKENS; RAMAKRISHNAN, 2017). Ademais, com o avanço da automação industrial, especialmente a indústria robótica, novas máquinas passaram a permitir mais graus de liberdade (GDL) no método *FW*, consequentemente, habilitando geometrias mais complexas e até a construção de estruturas tridimensionais (MINSCH et al., 2017).

O processo *ATL* é semelhante ao *AFP*, enquanto este utiliza fitas finas de compósito com largura próxima a 6 mm, aquele utiliza fitas de aproximadamente 75 mm, ambos com espessura de aproximadamente 0,15 mm. Estas fitas são depositadas adjacentes umas às outras sobre a superfície de molde de construção da peça, sem que haja alteração em sua seção transversal da atual camada depositada, pois isto implicaria em mudança de posição da fita ocasionando em imperfeições e porosidade (ARMIJO et al., 2017).

A transição para os métodos automatizados *ATL* e *AFP* surgiu com a necessidade de reduzir desvantagens presentes no método laminação manual (*manual lay-up*), por exemplo, a interação do homem, tempo de produção, erros humanos associados à inserção de vazios nas camadas e irregularidades geométricas. Embora tenha aumentado o custo, os processos tornam-se mais eficiente (FRKETIC; DICKENS; RAMAKRISHNAN, 2017).

Na Figura 2.1 é mostrado o crescimento nas pesquisas nos últimos 5 anos para a *AM* de *CFRP* em comparação às técnicas tradicionais.

Figura 2.1 - Número de publicações de janeiro de 2015 a dezembro de 2022 para compósitos poliméricos na base de dados da *Science Direct* com palavras-chave: *FW* (*Filament Winding*), *ATL* (*Automated Tape Layup*), *AFP* (*Automated Fiber Placement*) e *AM* (*Additive Manufacturing*) e *CFRP* (*Continuous Fiber Reinforced Polymer*).



## 2.2 TECNOLOGIAS DE MANUFATURA ADITIVA DE TERMOPLÁSTICOS REFORÇADOS COM FIBRAS CONTÍNUAS

Neste tópico serão apresentadas as tecnologias de destaque mundial no estado da arte para a *AM* por extrusão de material com compósito polimérico reforçado com fibras contínuas. Ressalta-se que para a demonstração dos resultados das propriedades mecânicas obtidas não se tem o intuito de compará-las diretamente, assim como se espera para tendência da  $V_f$  presente no compósito, como denotado no trabalho de Brenken et al. (2018).

Segundo Zhang, Rudolph e Woytowitz (2019) a variabilidade dos resultados de caracterização dos compósitos está condicionada à falta de normatização, o que leva a um conjunto de dados não confiáveis. Além disso, a característica anisotrópica dos materiais produzidos pelos processos de *AM* requer maior refinamento nos estudos e elaboração de normas.

### 2.2.1 Markforged®

De acordo com Mark e Gozdz (2020), nenhuma tecnologia comercial ou experimental de *AM*, até o presente momento, alcançou os benefícios das técnicas tradicionais de fabricação de compósitos, como *FW* e *AFP*. Pesquisas voltadas para extrusão de compósitos com fibras contínuas tiveram um rápido crescimento nos EUA, Europa e Ásia. Especificamente nos EUA, o nome mais divulgado para o tema é da companhia Markforged® (ADUMITROAIE et al., 2019).



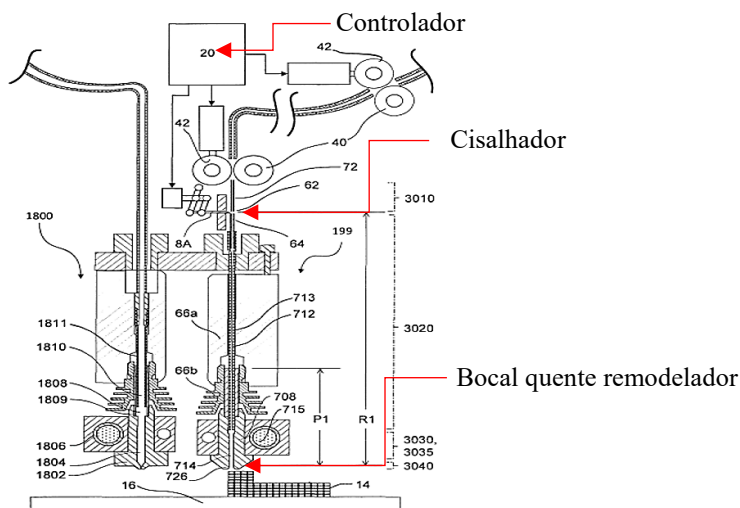
A companhia Markforged® lançou para o mercado sua primeira impressora *desktop* de fibras contínuas sob a marca registrada MarkOne® no ano de 2014 (CIMM, 2014). A discussão da presente tecnologia é baseada com pensamento central sustentando pelas patentes e acrescido de artigos científicos, onde dois artigos foram publicados, em 2016 (VAN DER KLIFT et al., 2016) e 2017 (DICKSON et al., 2017), os quais produziram corpos de prova com a MarkOne® que foram ensaiados e analisados.

Posteriormente, outro artigo de 2019 (IRAGI et al., 2019) que produziu e avaliou a mecânica da fratura de corpos de prova e suas respectivas propriedades mecânicas a partir da atual impressora *desktop* da companhia, registrada sob a marca MarkTwo®.

O desenho esquemático dos extrusores Markforged estão apresentados na Figura 2.2. A cada corte realizado no filamento compósito pelo controlador (20), é necessário que o filamento seja realimentado pelo extrusor. Nesse intervalo entre o sistema de alimentação do compósito, antes das engrenagens motoras (42) do extrusor e após o cisalhador (8A), existe o cisalhador do reforço contínuo (62) nos tubos guia (713). O estágio de compressão (64) ocorre na realimentação do compósito situado nessa lacuna, denominado de *push-pultrusion*, portanto, torna-se um desafio a possibilidade de uso de diferentes materiais com menores rigidez à deformação, uma vez que o diâmetro do tubo guia não varia (MARK; GOZDZ, 2015).

O processo da tecnologia MarkOne® consiste em dois extrusores de impressão independentes, entre extrusão de polímero sem reforço e filamento de pré-impregnado com fibra de reforço contínua, depositados em uma plataforma de impressão não aquecida (DICKSON et al., 2017).

Figura 2.2 – Desenho esquemático da patente dos extrusores Markforged® (US10696039 B2 2020). O conjunto 1 800 representa o extrusor de filamento polimérico e o 199 representa o extrusor de *CFRP*.



Fonte: adaptado de MARK; GOZDZ, 2020.

### 2.2.1.1 MarkOne®

Na pesquisa desenvolvida por Van der Klift et al. (2016) empregando a MarkOne®, verificou-se a existência de descontinuidades entre os filetes impressos de cada camada e o reforço de fibra contínua. De acordo com Mark et al. (2020), no *software* de planejamento Eiger®, para o projeto mecânico e de deposição, é possível remanejar estas descontinuidades para regiões de menor solicitação, além de deslocar o posicionamento dessas em diferentes camadas. Este planejamento possibilita que estas descontinuidades não se tornem em concentradores de tensão provocado pelo emaranhamento dos fios de fibras contínuas entre as camadas adjacentes.

Van der Klift et al. (2016) produziram três diferentes tipos dos corpos de prova para avaliação no ensaio de tração de acordo com a norma JIS K 7073, todos com total de dez camadas; o primeiro tipo continha todas as camadas de Nylon® (Poliamida PA); o segundo tipo alterou duas camadas consecutivas de polímero para o compósito termoplástico reforçado com fibra contínua; o terceiro tipo alterou seis camadas consecutivas no *CFRP*. Os tipos modelados com compósitos eram reforçados com fibras de carbono no padrão de preenchimento retangular concêntrico.

Figura 2.3 - Padrão de preenchimento retangular concêntrico (esquerda) e retangular unidirecional (direita) das camadas de deposição por extrusão de material.



Fonte: adaptado de DICKSON et al., 2017.

Observou-se que os corpos de prova com camadas de reforço de fibra contínua necessitaram de camadas de polímero puro, onde essa condição é dada pelo *software* de código bloqueado da impressora, devido a marca ser registrada e protegida. São impostas pelo menos ser duas camadas de polímero puro impressas na parte inicial (inferior) e na parte final (superior) da peça (DUTRA et al., 2019). Além disso, conforme Mark et al. (2020), no desenvolvimento do projeto de deposição pelo *software* da impressora as cinco primeiras e cinco últimas camadas são bloqueadas para edições de preenchimento.

Van der Klift et al. (2016) obtiveram o valor de 464,4 MPa para a resistência à tração dos corpos de prova com seis camadas de *CFRP*. Seguindo as orientações da JIS K 7075, encontraram a  $V_f$  dos filamentos da Markforged® equivalente a 34,5 %. Por meio de microscopia óptica, com ampliação de 700 vezes, confirmaram que um multifilamento do pré-impregnado continha 1 000 fios individuais de fibra de carbono.

Brenken et al. (2018) aplicaram a regra da mistura de materiais compósitos e estimaram a fração do volumétrica de fibras com o valor médio das resistências à tração, que resultou em aproximadamente 18 % para os corpos de prova impressor por *FFF*.

Dickson et al. (2017) também avaliaram os corpos de prova produzidos pela impressora *desktop* MarkOne® e classificaram a maior resistência à tração conforme a norma ASTM D3039, a flexão conforme ASTM D7079-10, para compósitos laminados reforçados com fibras contínuas de carbono, de vidro e Kevlar® com amostras contendo camadas sem reforço de matriz termoplástica de Nylon® (PA), em dois diferentes padrões de preenchimento das camadas *CFRP*, retangular unidirecional e retangular concêntrico.

Os diâmetros dos filamentos pré-impregnados de fibras contínuas reforçado com vidro e Kevlar® são 0,30 mm e o de fibra contínua de carbono tem 0,35 mm. Com observação a partir de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), concluíram também que cada feixe simples de multifilamento pré-impregnado continha aproximadamente 1 000 fibras de carbono (DICKSON et al., 2017).

Dickson et al. (2017) ainda avaliaram os corpos de prova, para cada um dos tipos de fibra estudados, que foram produzidos com oito camadas de *CFRP* no total, intercaladas com camadas de polímero sem reforço. Os corpos de prova com reforço de fibra de vidro e Kevlar® apresentaram um total de trinta e duas camadas, com espessura final de 3,2 mm, enquanto para a fibra de carbono, por apresentar maior diâmetro, obteve-se um total de vinte e seis camadas e a camada de *CFRP* com fibra de carbono apresentou espessura de 0,125 mm.

Essa espessura de 0,125 mm da camada *CFRP* para a fibra de carbono representa uma compactação da ordem de aproximadamente um terço para a altura da seção comprimida, onde a largura final do filete extrudado resulta em aproximadamente 2,2 a 2,5 vezes maior que o diâmetro original do feixe de fibras, ou seja, a proporção da seção oblongo do filete extrudado estará compreendida entre 1:6 a 1:12, sendo a última resultado da maior compactação (MARK et al., 2020).

O valor médio de 216 MPa de resistência à tração obtido por Dickson et al. (2017) para as amostras com camadas *CFRP* reforçadas com fibras contínuas de carbono com padrão de preenchimento retangular foi o maior desempenho obtido, pois a tecnologia MarkOne® não foi

capaz de produzir camadas de *CFRP* em carbono no padrão de preenchimento retangular unidirecional. A *Vf* de fibras no compósito, equivalente a 11 %, foi obtida por meio da análise da seção transversal dos compósitos pós ensaio de tração.

A segunda parte da pesquisa de Dickson et al. (2017) verificou o efeito do aumento da *Vf* de fibras de vidro em testes de tração. Conclui-se que entre 4 % a 13 % de *Vf* houve crescimento linear da resistência. Acima de 13 % o aumento da resistência à tração não foi significativo. Segundo Dickson et al. (2017), após análises de imagens microscópicas a porosidade se concentrou próxima ao feixe de fibras, ocasionando fraca ligação entre reforço e matriz.

Para Van der Klift et al. (2016), a maior quantidade de vazios esteve presente nas amostras produzidas com a maior quantidade de camadas de *CFRP* reforçadas com fibras de carbono.

#### 2.2.1.2 MarkTwo®

Iragi et al. (2019) avaliaram e apresentaram os parâmetros que induzem o desenvolvimento de defeitos no processo de extrusão de material FFF. Grande parte das pesquisas anteriores estudaram as propriedades mecânicas dos compósitos FFF considerando as camadas e contornos de polímero sem reforço. A avaliação das propriedades das camadas de *CFRP* sem interferência de camadas sem reforço são importantes para o desenvolvimento de projetos e caracterização do comportamento das fraturas na interface entre camadas *CFRP*.

Iragi et al. (2019) utilizaram a impressora *desktop* MarkTwo, com três GDL na impressão dos corpos de prova com preenchimento padrão retangular, densidade 100 % de Poliamida reforçada com fibra contínua de carbono (CCF/PA - *continuous carbon fibre and polyamida*) e orientação dos filetes de fibras de acordo com a configuração de ensaio aplicado. Os resultados obtidos dos ensaios mecânicos foram recalculados pela regra de mistura de compósitos laminados, com a finalidade de apresentar as propriedades mecânicas das camadas *CFRP*, pois a impressão de uma camada de polímero foi necessária na base e no topo dos corpos de prova. Os contornos de cada camada de polímero foram cortados dos corpos de prova.

Iragi et al. (2019) determinaram a *Vf* de fibras através do ensaio de digestão da matriz do compósito, conforme orientações da ASTM D3171 e a porcentagem de vazios de acordo com a ASTM D792, para três amostras do filamento compósito pré-impregnado de PA6 e fibras de carbono (CCF/PA) da Markforged® e três objetos padrão que foram impressos com o

filamento na Marktwo®. Os resultados obtidos foram 33,9 % de  $V_f$  de fibras com 0,2 % de vazios no CCF/PA, enquanto para a peça FFF foi de 31,4 % de  $V_f$  de fibras e 7,5 % de vazios.

O valor médio dos resultados no ensaio à tração foi de 905,3 MPa. Com imagens de MEV dos corpos de prova ensaiados pôde ser observado como a superfície das camadas se comportaram à fratura: quebra das fibras, fratura da matriz e arrancamento de fibras, neste há presença de resíduo de matriz, o que demonstra possível ligação química entre a interface fibra e matriz (IRAGI et al., 2019).

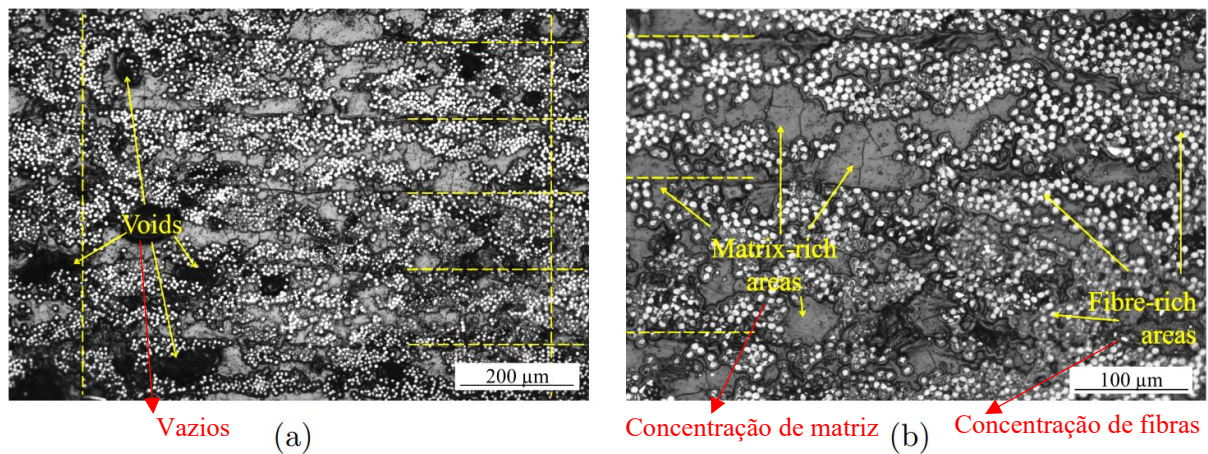
O desempenho mecânico do *CFRP* depende exclusivamente da ligação química entre os filetes adjacentes impressos e entre as camadas depositadas. Durante o processo de deposição do filete *CFRP* ocorre a difusão molecular entre as cadeias poliméricas da matriz. Esse processo é dependente da temperatura, deste modo, quanto maior a exposição do material à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), melhor será esta interação entre os filetes e camadas (ARMIJO et al., 2017).

Verificou-se na extrusão com a impressora MarkTwo® que a temperatura do bocal é mantida em 252 °C, enquanto a temperatura de  $T_g$  para a matriz de poliamida é de 135 °C, porém, após aferição, com uma câmera infravermelha, na extrusão de um filete com 40 mm de comprimento em direção linear, percebeu-se que o gradiente de temperatura caiu rapidamente abaixo da  $T_g$  em um segundo; o material impresso na plataforma de construção tende a estabilizar a temperatura em torno de 50 °C, internamente à câmara da impressora a temperatura manteve-se a 28 °C (IRAGI et al., 2019).

O uso de uma fonte de calor adicional direcionada à superfície superior de impressão, como um aquecedor infravermelho, pode elevar a temperatura do filete anteriormente impresso à temperatura de transição vítrea, para que o novo filete depositado possa interagir com as cadeias poliméricas de ambos os filetes, melhorando a ligação na interface (DE BACKER; VAN TOOREN; BERGS, 2020).

Iragi et al. (2019) obtiveram imagens de MEV da seção transversal de amostras impressas, representadas na Figura 2.4, para identificar os defeitos produzidos, devido à ocorrência desse fenômeno.

Figura 2.4 - MEV da seção transversal de amostras *CFRP* impressas pela MarkTwo®. Corpos de prova de compósito matriz de Poliamida 6 com reforço contínuo de fibras de carbono T300. Temperatura de extrusão 252 °C, taxa de deposição 15 mm/s, espessura da camada de 125 µm e largura do filete depositado de 0,9 mm.



Fonte: adaptado de IRAGI et al., 2019

Conforme a incompleta difusão molecular, é possível identificar o limite entre as camadas (linhas amarelas tracejadas na horizontal) e, a partir da presença de larga porosidade define-se o limite entre filetes (linhas amarelas tracejadas na vertical), o que ambos sugerem a má compactação do compósito pelo bocal sobre a peça impressa. Também é distinguível a distribuição heterogênea, ocasionando zonas com alta densidade de fibras e outras regiões com predominância de matriz, que justificam às falhas prematuras no comportamento mecânico dos materiais laminados nessas regiões não reforçadas (IRAGI et al., 2019)

De Backer, Van Tooren e Bergs (2020) avaliaram a existência de uma força de arrasto presente entre o bocal remodelador e o filete *CFRP* previamente depositado, acarretando o tracionamento do reforço contínuo. Uma vez a matriz fundida provoca-se o acúmulo do reforço contínuo na parte superior do bocal remodelador, consequentemente as fibras serão depositadas de forma heterogênea. Para tanto, pode ser vantajoso estimular uma flexão no filamento *CFRP* antes do cabeçote extrusor, a fim de que as tensões no reforço contínuo sejam aliviadas durante a deposição e não sejam concentradas somente em uma porção do filete *CFRP*. Além disso, o alívio desta tensão também aprimora a taxa de deposição do *CFRP*, tornando a operação do sistema mais estável, além de refletir em economia e redução no tempo de produção *FFF* (DE BACKER; VAN TOOREN; BERGS, 2020).

### 2.2.2 Anisoprint®

A tecnologia da Anisoprint® aparece em um novo contexto para oferecer a união das vantagens que possuem os termofixos e os termoplásticos na *AM* de compósitos *CFRP*, pois a principal desvantagem da extrusão de filamentos pré-impregnado com matriz termoplástica está associada à sua peculiaridade da alta viscosidade sob fusão e uma vez o filamento aquecido no bocal, a fibra perde molhabilidade e adesão à matriz (ADUMITROAIE et al., 2019).

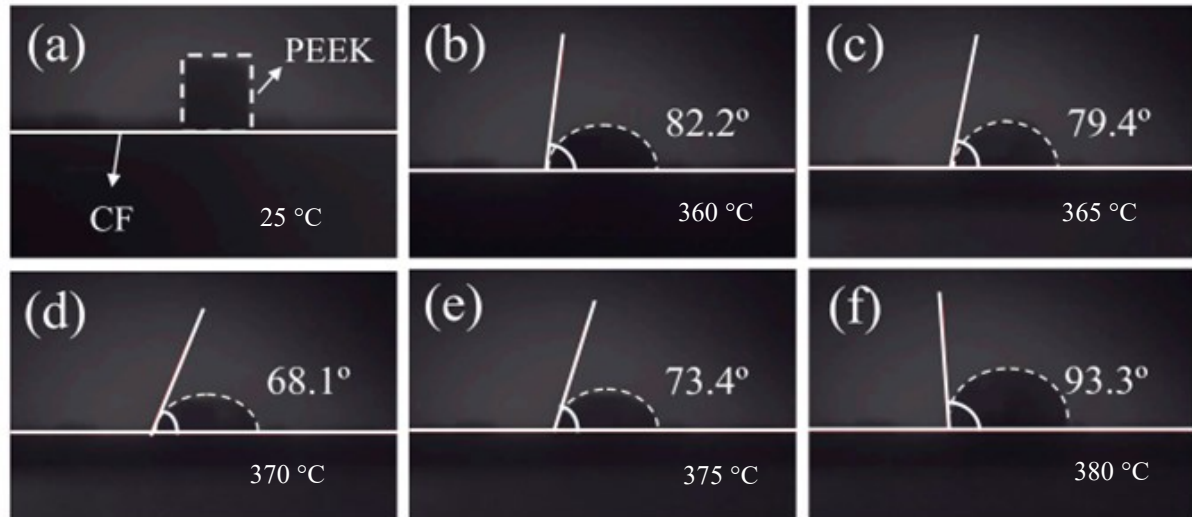
A maior resistência adquirida por um compósito com reforço de fibras é dependente da molhabilidade desta com a matriz. O conceito de molhabilidade define o grau de adesão na superfície de contato dos materiais constituintes do compósito, portanto elevado umedecimento justifica boa adesão e principalmente a possibilidade de garantir uniformidade no revestimento das fibras pela matriz. O oposto dessa condição resulta em falha prematura do material *CFRP FFF*, com o arrancamento das fibras e nucleação de trincas nos espaços vazios adicionados, quando solicitado mecanicamente (ARMIJO et al., 2017).

Além disso, em métodos de deposição com bocal à 90° em relação a plataforma promove a ocorrência da exposição das fibras na mudança de direção abrupta, uma vez que a matriz fundida empurra as fibras para a parte superior do filete impresso, que possibilita a torção e emaranhamento das mesmas, provocando ainda mais a segregação das fases, ou até mesmo a quebra das fibras e deterioração no acabamento (ARMIJO et al., 2017).

Segundo Lu et al. (2019), quando o ângulo de contato é menor que 90° a molhabilidade é adequada (contato filico), porém, o contrário é desfavorável (contato fóbico), na Figura 2.4 é demonstrado o experimento entre tecido de fibra de carbono e uma gota de resina *PEEK*. Comparando-se as Figuras 2.5 (b) a (d) verifica-se que o aumento da temperatura diminui o ângulo de contato, o que constitui uma situação favorável. Entretanto, quando a temperatura continua a aumentar verifica-se o aumento do ângulo de contato, em (e) e (f), ou seja, deterioração gradual da molhabilidade.

A energia de superfície está intimamente ligada a molhabilidade, se a energia da superfície da fibra, que não muda a temperatura de fusão do polímero, for maior do que a da superfície do polímero fundido, este será adsorvido pela fibra, no intuito de equilibrar o sistema energético. Porém, o oposto significa encolhimento do polímero, perda de molhabilidade e aumento do ângulo de contato (LU et al., 2019).

Figura 2.5 - Avaliação do ângulo de contato da molhabilidade de uma gota de *PEEK* sobre a superfície de fibras de carbono em diferentes temperaturas. O ângulo de molhabilidade ótimo está compreendido em uma determinada faixa de temperatura, pois de acordo com o quadro (f), o mesmo voltou novamente a ter comportamento fóbico à fibra.



Fonte: adaptado de LU et al., 2019

Segundo Azarov et al. (2019), embora os termofixos apresentem baixa viscosidade e boa adesão no revestimento em fibras contínuas, as desvantagens dos pré-impregnados com matriz termofixa são às condições especiais de armazenamento, por exemplo, temperaturas abaixo de 18 °C, prazo de validade curto, longo processo de polimerização, além disso, especificamente após o processo de reação química, o termofixo apresenta a característica de baixa deformabilidade o que o torna frágil.

Em contrapartida, o uso dos termoplásticos como matriz para os pré-impregnado tem ilimitadas condições de armazenamento, desnecessidade de polimerização para a cura, plasticidade e alta resistência, mas, devido à sua alta viscosidade, há a necessidade de aplicar alta pressão no processo, para que haja penetração às fibras extremamente finas (AZAROV et al., 2019).

Como citado também por Armijo et al. (2017), a indústria de compósitos de polímero na maioria das vezes utiliza termofixos para garantir excelente adesão, por exemplo resinas epóxis, porém elas não toleram temperaturas de operação maiores do que 100 °C, além disso oferecem menores rigidez e resistência à tração em comparação com os termoplásticos.

Nesse aspecto, a Anisoprint desenvolveu a produção de um filamento que trouxesse ambas as vantagens de cada polímero, obtendo um *CFRP* com ótima adesão e molhabilidade dos termofixos, mas também em um menor tempo de produção, sem a necessidade da aplicação



de pressão e sem a preocupação com às condições de armazenamento, alcançadas por meio dos termoplásticos (AZAROV et al., 2019).

Deste modo, a produção do filamento *CFRP* Anisoprint® é realizada por meio do enrolamento mecânico dos fios contínuos de fibra, misturando-se com a resina termofixa em uma cuba com catalisadores para ativar o início da reação de polimerização. Neste enrolamento dos fios há um raspador para remover o excesso de resina. Concluída esta fase o compósito se encontra em sua forma tradicional de utilização dos pré-impregnados, onde os produtos estão secos e podem ser armazenados, transportados sob ideais condições, curados e moldados (AZAROV et al., 2019).

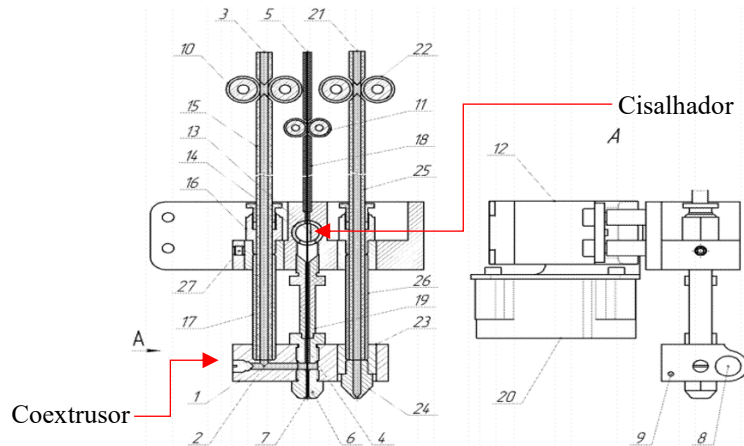
Entretanto, o objetivo é disponibilizar uma matéria-prima de aplicação à impressão 3D, desta forma o processo continua para a cura completa da matriz termofixa, onde percorre duas câmaras aquecidas, dispostas verticalmente, a fim de otimizar a distribuição uniforme da resina sobre as fibras; após a passagem pela primeira câmara (temperatura entre 70 °C e 130 °C) e a segunda câmara (temperatura entre 160 °C e 400 °C) o compósito está completamente curado, em uma fase sólida monolítica e incapaz de dissolver ou derreter. Posteriormente, o filamento é inserido em um aplicador de revestimento de termoplástico por fundição (com temperatura de fusão entre 50 °C a 400 °C), a aplicação pode ser na forma de filamento, fornecido por rolagens, ou pó e grânulos, fornecido através de “parafusos” (AZAROV et al., 2019).

O projeto do cabeçote extrusor *FFF*, representado na Figura 2.6, dessa nova modalidade de pré-impregnado bimatriz com termofixo contempla uma unidade de aquecimento (12) que possui dois canais de alimentação: um canal (5), que fornece o filamento *CFRP* bimatriz, disposto coaxialmente com o bocal de saída e, outro canal (3), que fornece o filamento de polímero termoplástico sem reforço; conectado dentro desta unidade ao canal de fornecimento do filamento reforçado com fibra contínua, para que possa revestir o pré-impregnado e assim coextrudar o novo compósito de bimatriz, denominado de termoplástico e termofixo reforçados com fibras contínuas (*CFRTSTP - continuous fiber-reinforced thermoset-thermoplast*) (AZAROV et al., 2020a).

Ainda nessa unidade de aquecimento estão presentes, termopar (8) e ventiladores (20), com a finalidade de auxiliar na manutenção da temperatura constante para fusão do termoplástico, em que ocorre apenas o amolecimento do termofixo e as fibras permaneçam distribuídas homogeneamente. Além disso, a coextrusão permite que ao reduzir a taxa de alimentação do polímero sem reforço no coextrusor é possível aumentar a  $V_f$  de fibras no compósito *FFF*, diferentemente, dos análogos divulgados anteriormente, onde a fração é

definida na fabricação do filamento *CFRP*, numa fase anterior à *AM FFF* (AZAROV et al., 2020a).

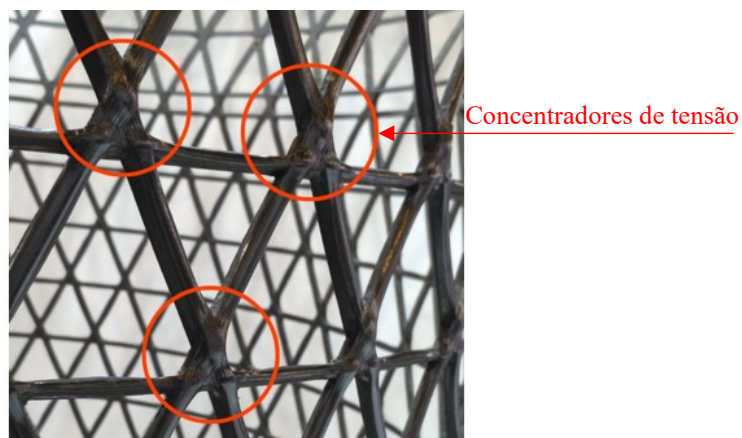
Figura 2.6 - Desenho esquemático da patente do cabeçote de coextrusão da Anisoprint® (US20200114578 A1 2020). A unidade de coextrusão é representada pelo item 1.



Fonte: adaptado de AZAROV et al., 2020a.

Segundo Azarov et al. (2020b), ao controlar a  $V_f$  no compósito impresso é possível realizar estruturas reticuladas reforçadas com fibras na mesma camada, ou seja, nas intersecções da rede a proporção de fibras será menor do que em regiões sem o cruzamento. Essa redução é promovida com a alteração da taxa de extrusão da matriz termoplástica. Caso não fosse controlada esta taxa surgiriam concentradores de tensões, como representados na Figura 2.7, nas regiões de intersecção, que ocasionam perda de resistência.

Figura 2.7 - Exemplos de concentradores de tensões em estruturas reticuladas por sobreposição das camadas consecutivas de compósito sem a variação da taxa de alimentação da matriz termoplástica.



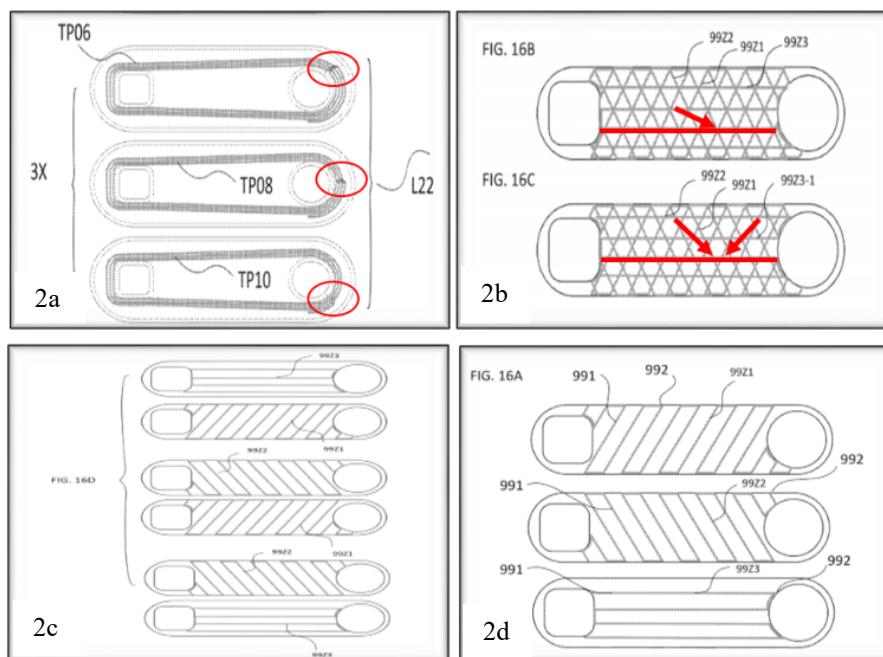
Fonte: adaptado de VIALVA, 2019.

Em cabeçotes de impressão que não ocorre a coextrusão, o processo se dá conforme mencionado por Mark et al. (2020), num padrão de preenchimento que houver intersecções com três filetes impressos de compósito na mesma camada, haverá altura dupla em cada intersecção. Assim, a próxima camada com o mesmo padrão de preenchimento deverá ser construída apenas com polímero, a fim de que este defeito não se propague.

Alternativamente, como demonstrado na Figura 2.8, existem possibilidades de contornar esta condição, por exemplo, reproduzir um padrão de preenchimento que haja apenas intersecções com dois filetes de compósito, representados pelos itens 99Z1, 99Z2 e 99Z3 (quadro superior direito), onde o padrão triangular (superior-2.8b) foi alterado para o padrão “estrela de Davi” (inferior-2.8b) (MARK et al., 2020).

Deste modo a próxima camada poderá novamente ser impressa de filamento compósito. Outra possibilidade está em reproduzir os padrões de preenchimento aos pares em camadas diferentes (2c - quadro inferior esquerdo), para que estas intersecções descrevam diferentes coordenadas entre camadas vizinhas e não acumulem os concentradores de tensões, por último, dividir o padrão de preenchimento em níveis de camadas diferentes (2.8d-quadro inferior direito) (MARK et al., 2020).

Figura 2.8 - Concentradores de tensões por sobreposição de camadas de compósito sem variar a taxa de extrusão de matriz polimérica.



Fonte: adaptado de MARK et al., 2020.

De igual modo os concentradores de tensões, onde inicia-se a deposição do filete, também ocorrerá um desalinhamento (L22), no plano horizontal da camada, entre os filetes paralelos (quadro superior esquerdo), onde o controlador da impressora permite reposicionar essa condição em regiões de menor solicitação mecânica, juntamente com o desvio do desalinhamento entre camadas adjacentes, para que não ocorra a sobreposição daquele (MARK et al., 2020).

O valor médio de 750 MPa foi obtido nos ensaios de tração dos corpos de prova *FFF* manufaturados na impressora *desktop*, de três GDL e sistema cartesiano, da tecnologia Anisoprint<sup>®</sup>, juntamente com a *V<sub>f</sub>* de fibras de 27 % (ADUMITROAIE et al., 2019). De acordo com o filamento *CFRP* bimatriz, fez-se necessário à avaliação da análise termogravimétrica da resina epóxi, concluiu-se que para uma significativa perda de massa do termofixo, ou seja, maior do que 4 % de massa, somente ocorreu em exposições de curto prazo à 350 °C, ou para exposições do *CFRP* bimatriz a longo prazo com temperaturas acima de 250 °C. O tempo de exposição durante a impressão no cabeçote coextrusor Anisoprint<sup>®</sup> foi estimado em 6 segundos, onde ocorre apenas o amolecimento da resina termofixa (ADUMITROAIE et al., 2019).

Os parâmetros de operação da impressora foram: temperatura do bocal de 210 °C e velocidade de impressão de 200 mm/min. Os materiais utilizados foram, termoplástico ácido polilático (*PLA*) com *T<sub>m</sub>* de 180 °C e resina epóxi modificada (propriedade da Anisoprint<sup>®</sup>) de temperatura *T<sub>g</sub>* de 67 °C como matriz no pré-impregnado com feixe de 1 000 fibras de carbono modelo T300 da TORAY<sup>®</sup> com módulo de elasticidade de 230 GPa. O padrão de preenchimento com 100 % da densidade e orientação unidirecional das fibras à carga aplicada (ADUMITROAIE et al., 2019).

### 2.2.3 Arevo<sup>®</sup>

As tecnologias associadas à extrusão de material com deposição do bocal à 90° em relação a plataforma de impressão, conceituado no método de impressão *FFF*, apresentaram grande parte dos defeitos nos compósitos *CFRP* devido à limitação dos três GDL e modelo do cabeçote extrusor. Então, a tecnologia Arevo<sup>®</sup> foi estudada e os resultados foram apresentados em uma conferência no ano de 2019 (ZHANG; RUDOLPH; WOYTOWITZ, 2019).

A presente tecnologia amparou nas ocorrências dos defeitos ocorridos nos sistemas cartesianos e desenvolveu um equipamento com outras características, adaptado para um braço robótico. O filamento compósito *CFRP* utilizado apresenta matriz polimérica de poli-éter-éter-



A fonte de energia térmica do feixe de laser fornece controle preciso em focar a energia na zona de deposição, ou seja, enquanto o filamento *CFRP* é fornecido em direção diagonal pelo sistema, sem alterar sua seção transversal e sem aquecimento, não ocorre a segregação entre as fases do compósito, desta forma a fusão ocorre após a deposição, onde a fonte térmica tem o foco preciso para amolecer parcialmente o filamento depositado, porção de até 50 % da seção transversal, concomitantemente, com a fusão da porção, também até 50 % da seção transversal do filete previamente depositado na camada anterior. Deste modo, há um significativo aprimoramento na ligação e adesão química entre as camadas, aumentando em geral as propriedades mecânica (ARMIJO et al., 2017).

O cabeçote de *AM* é configurado para que a deposição ocorra diretamente abaixo do rolo compressor, que aplica pressão sobre o filamento na porção não aquecida, para remodelar a seção do filamento, onde sua largura resultante é pelo menos cinco vezes maior que sua espessura. A seção final do *CFRP* quanto mais próxima de uma seção retangular, melhor serão as propriedades do compósito *AM*. O rolo compressor está acoplado em uma placa de suporte de tal maneira que tenha um grau livre de rotação em relação ao cabeçote e no sentido da movimentação de impressão, mas é rígido na vertical e na translação em relação ao cabeçote. O cisalhamento do *CFRP* ocorre ao final da deposição (ARMIJO et al., 2017).

No emprego de filamento *CFRP* com matriz de polímero de alta resistência e temperatura de fusão, como *PEEK* é necessário que a plataforma de construção seja apropriada para a manutenção de suporte das camadas impressas de *CFRP*, por exemplo, se a placa removível de impressão não for aquecida a camada inicial não terá adequada aderência, ou a camada inicial terá distorções à medida que perder calor e poderá se soltar. Além disso, o compósito poderá deslizar sobre a superfície ou permanecer grudado no bocal de deposição (REESE; BHEDA, 2017).

Deste modo, uma fina camada de alta aderência, por exemplo, Poliimida (PI), reveste a superfície da placa removível, podendo ser aplicado na forma pulverizada. O polímero PI também constitui de elevada *T<sub>m</sub>* e apresenta resiliência contra danos e tenacidade para a remoção da peça construída. A placa removível deve apresentar baixo coeficiente de expansão térmica, a fim de que não se produza uma superfície irregular enquanto a plataforma de construção é aquecida (REESE; BHEDA, 2017).

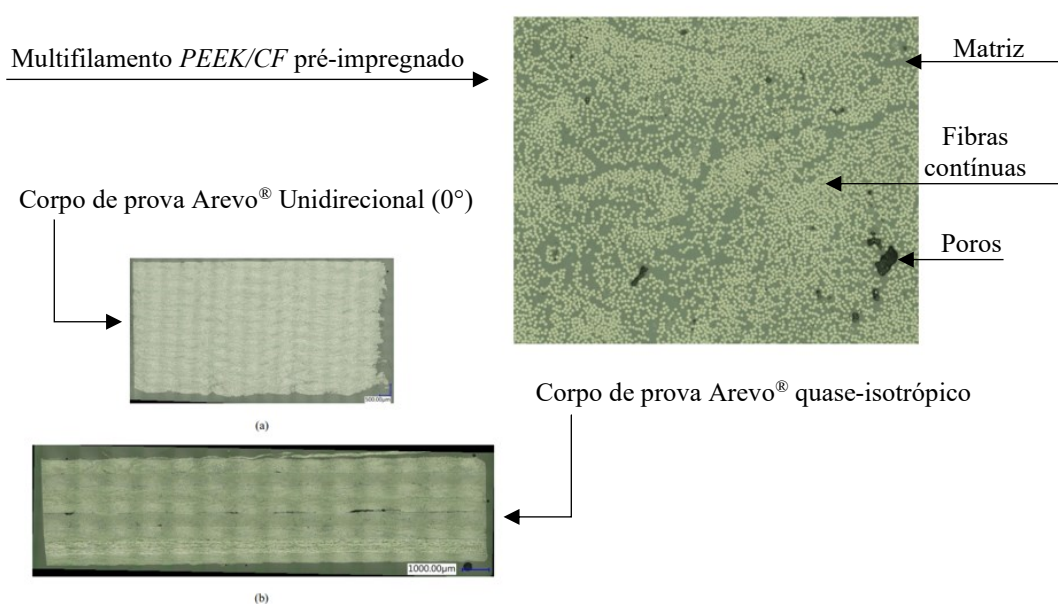
A escolha do polímero *PEEK* justifica-se por ser um polímero de engenharia com excelentes propriedades físicas e químicas, de estrutura semicristalina, alta resistência ao calor, à radiação, autolubrificante, boa estabilidade geométrica e excelentes propriedades elétricas, com destaque para a tenacidade à fratura e resistência à fluência e fadiga (LU et al., 2019).

A resistência média à tração para a tecnologia Arevo® com *CFRP* de *PEEK* reforçado com fibras de carbono, segundo Zhang, Rudolph e Woytowitz (2019) é 1 420 MPa para corpos de prova com 1,5 mm de espessura na configuração de 0° (unidirecional) na orientação de deposição das fibras à carga de aplicação e de 479 MPa para os corpos de prova com 4 mm de espessura na configuração quase isotrópica (QI), que representa uma deposição alternada das orientações das fibras às camadas, por exemplo, uma representação como  $[-45^\circ/90^\circ/45^\circ/0^\circ]$  das camadas adjacentes.

Essa resistência mecânica de menor intensidade apresentada revela a discrepância entre os resultados das duas configurações, que está associada ao fato de que para a configuração alternada QI houve um maior número de vazios correlacionados com a variação de desvios geométricos do filamento. Os vazios para os corpos de prova com configuração retangular unidirecional resultaram na ordem de 0,02 %, em volume, e nos corpos de prova de configuração QI na ordem de 0,63 %. Quanto maior o volume do objeto impresso, maior a probabilidade de defeitos acumulados (ZHANG; RUDOLPH; WOYTOWITZ, 2019).

Na Figura 2.10 são apresentadas imagens de microscopia óptica da comparação dos vazios entre as seções transversais do filamento *CFRP PEEK* reforçado com fibras de carbono e as amostras impressas nas duas configurações, unidirecional e QI. Os parâmetros de impressão não foram divulgados.

Figura 2.10 - Vazios do filamento *CFRP PEEK* reforçado com fibras de carbono em amostras impressas pela tecnologia Arevo®.

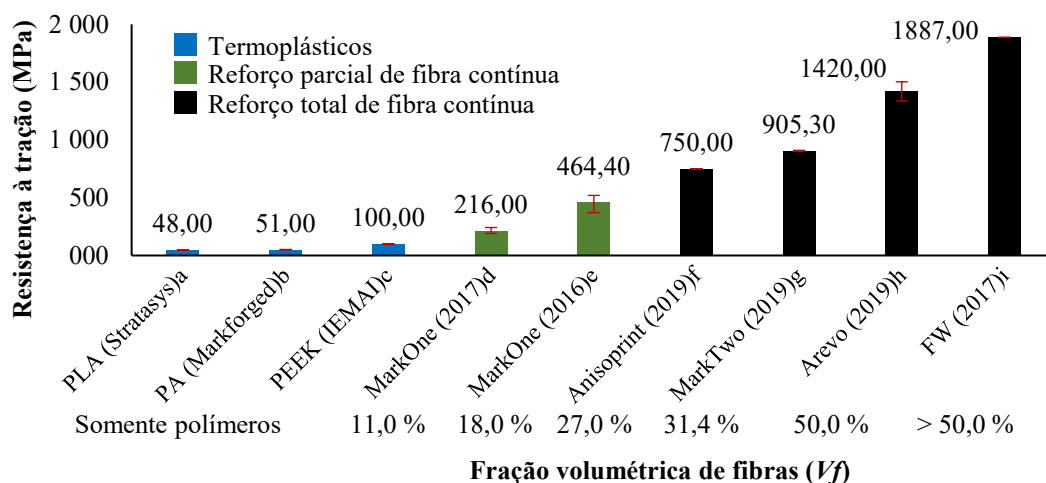


Fonte: adaptado de ZHANG; RUDOLPH; WOYTOWITZ, 2019.

### 2.2.4 Comparativo entre as tecnologias AM de CFRP apresentadas

Neste tópico a abordagem é investida em torno da Figura 2.11 que reúne os principais resultados dos artigos apresentados nesta revisão bibliográfica, representando a máxima tensão de tração. As barras verdes do histograma representam os corpos de prova que continham camadas de polímero puro, além das camadas CFRP. As barras pretas representam os corpos de prova que possuíam apenas camadas de compósito CFRP. O desvio padrão para as referências do PLA, Anisoprint e FW não foram divulgados.

Figura 2.11 - Comparativo da resistência à tração de peças fabricadas pelas tecnologias de manufatura aditiva Markforged®, Anisoprint®, Arevo® e Filament Winding. As barras em azul representam os corpos de prova com somente de camadas de termoplásticos, enquanto as barras pretas indicam que os corpos de prova foram fabricados com reforço total no preenchimento das camadas de compósito.



Nota: (a) Stratasys (2018); (b) Markforged (2019); (c) IEMAI (2020); (d) Dickson et al. (2017); (e) Van Der Klift et al. (2016); (f) Adumitroaie et al. (2019); (g) Iragi et al. (2019); (h) Zhang, Rudolph e Woytowitz (2019); (i) Minsch et al. (2017).

A resistência à tração do polímero PLA é referente ao *datasheet* da Stratasys® (STRATASYS, 2018).

O exemplo da técnica tradicional de compósitos FW utilizou corpos de prova produzidos com filamento de fibra Toray® T620SC-24000-50C e resina de polímero termofixo MGS LR 385 em mistura com endurecedor LH 386 da marca Hexion®. A pesquisa avaliou o processo da tecnologia com a adoção de dois braços robóticos e os corpos de prova foram produzidos com impregnação através de banho de resina em cuba e enrolamento total de dez voltas em torno de dois cilindros de alumínio com 44 mm de diâmetro e com distância entre eixos de 200 mm (MINSCH et al., 2017).



O ensaio para determinação da exata  $V_f$  de fibras do compósito não foi realizado e o filamento utilizado continha 24 000 fibras, compreende-se que a  $V_f$  de fibras fosse superior a 50 %.

A quantidade de fibra presente no compósito pré-impregnado representa a máxima  $V_f$  de fibras que este poderá apresentar em algum processo de manufatura, desde que não apresente defeitos e reproduza somente camadas *CFRP* (IRAGI et al., 2019). Partindo deste princípio da quantidade máxima de  $V_f$  de fibras no compósito pré-impregnado, Iragi et al. (2019) que avaliou a tecnologia MarkTwo® e Van Der Klift et al. (2016) e Dickson et al. (2017) a tecnologia MarkOne®, assim como Adumitroaie et al. (2019) da tecnologia Anisoprint®, todos verificaram que os filamentos continham 1 000 fibras e, Iragi et al. (2019) verificou por meio do ensaio de digestão de matriz que a  $V_f$  de fibras no filamento *CFRP* era de 34,0 %.

A escolha do filamento com 1 000 fibras está associada à flexibilidade do pré-impregnado, que é condição ideal para o armazenamento em rolos que são utilizados no fornecimento das impressoras FFF (ADUMITROAIE et al., 2019). Além desta condição é notório que para os defeitos produzidos pelas impressoras FFF com suprimento de matriz de polímero termoplástico com bocal aquecido, uma maior quantidade de fibras resultaria em maiores vazios, além disto, a atual compactação não é ideal e segundo Mark et al. (2020), para um maior esforço de compactação será exigido maior rigidez do equipamento.

Outra probabilidade de ocorrência com alta pressão de compactação seria maiores danos às fibras, o que ocorre com sua exposição na deposição à 90° devido ao alto fluxo de fusão da matriz no momento de saída do bocal. Estas relações de causa e efeito estão comprovadas Dickson et al. (2017) que observaram a partir de imagens microscópicas a maior presença de vazios estar acompanhada do reforço contínuo.

Outro fato interessante que pode ser observado é que na pesquisa de Iragi et al. (2019), tecnologia da MarkTwo, a porosidade após a impressão foi superior em relação à porosidade presente no filamento pré-impregnado. Por outro lado, sem divulgação da porosidade antes, ou após impressão, a tecnologia da impressora Anisoprint obteve quantidade de fibras no corpo de prova impresso menor que a encontrada na impressora MarkTwo, mesmo com todo desenvolvimento da coextrusão e compósito bimatriz que têm a finalidade de reduzir os defeitos da viscosidade e adesão dos termoplásticos.

De acordo com Adumitroaie et al. (2019), o que reduz a  $V_f$ , tanto quanto as propriedades mecânicas, é a inclusão da matriz de termoplástico, desta forma, o que se torna um desafio no aprimoramento da tecnologia Anisoprint é a redução da espessura da camada de termoplástico, com o objetivo de alcançar a faixa dos 35 % em volume de fibras, não somente a melhoria da

quantidade de fibras disponível na matéria-prima, mas também o avanço para o uso de termoplásticos especiais de alto desempenho, por exemplo *PEEK*.

Como visto, polímeros com alta temperatura de fusão demandam maior controle na manutenção térmica do ambiente e principalmente para a plataforma de construção (ARMIJO et al., 2017), segundo Adumitroaie et al. (2019), especificamente na tecnologia bimatriz da Anisoprint® seria necessário reformular as propriedades térmicas da resina termofixa de epóxi, pois a alta temperatura de fusão do polímero *PEEK* levaria a degradação da resina, ou utilizar outra resina de polímero termofixo com maior resistência a temperatura, por exemplo Bismaleimida.

A combinação entre *AM* e compósitos *CFRP* visa percorrer um sistema cíclico de tecnologia e desempenho, desenvolvendo impressoras 3D para *CFRP* e respectiva matéria-prima, avaliando e validando os produtos por meio do desempenho (ADUMITROAIE et al., 2019).

### **2.2.5 Aplicações das tecnologias de MA por extrusão de compósitos reforçados com fibras contínuas.**

Neste subtópico do referencial, após a breve discussão abordada sobre as empresas de destaque na MA de extrusão de compósitos com fibra contínua, apresenta-se uma aplicação de sucesso de cada tecnologia.

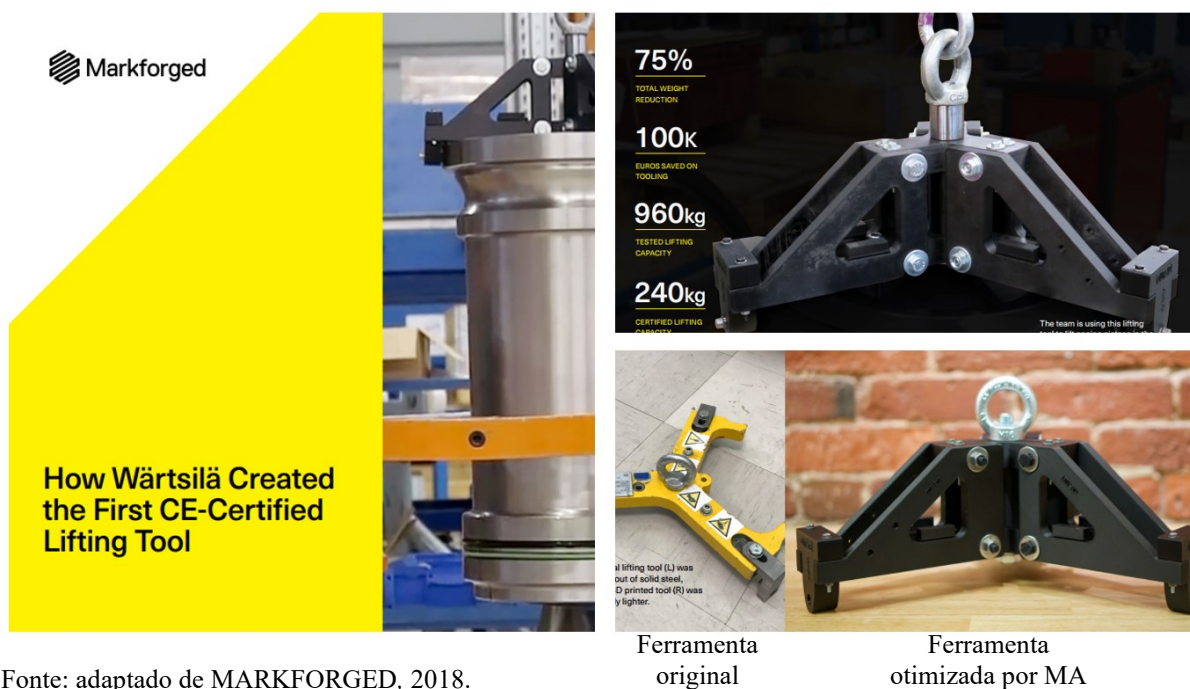
- Estudo de caso Markforged® e Wärtsilä Ltda.

A Wärtsilä®, situada na Finlândia e Itália, é uma companhia líder mundial de mercado na manutenção e fabricação de motores à combustão interna de grandes navios cargueiros e responsável por um terço de toda a produção mundial. Geralmente, são necessárias ferramentas no auxílio das atividades de chão de fábrica que normalmente demandam mão de obra terceirizada. O desafio foi substituir uma ferramenta de içamento dos pistões, que originalmente era usinada em aço. Essa ferramenta agregava alto valor, aumento do ciclo de operação devido sua elevada massa, além do tempo de espera no fornecimento por terceiros motivando, assim, o desenvolvimento de uma solução mais eficiente. Desta forma, em meados de 2018 engenheiros da companhia que já trabalhavam com a MA e a aplicavam em outras ferramentas decidiram adquirir e trabalhar com a solução das impressoras industriais de compósito com reforço contínuo da Markforged® (MARKFORGED, 2018).

O resultado foi o desenvolvimento do projeto de uma ferramenta otimizada para o içamento de pistões de 240 kg com capacidade de içar até 960 kg. A equipe, juntamente com a agência internacional de certificação Bureau Veritas realizaram a primeira certificação de ferramenta impressa por MA FFF em aplicações de içamento de carga, com um fator de segurança equivalente a quatro (MARKFORGED, 2018).

Segundo a equipe de excelência em manufatura da companhia, apenas em oito meses, com a substituição da ferramenta, conseguiram economizar cem mil euros com serviços de terceiros. Ademais, alcançou-se redução do ciclo de operação no chão de fábrica de seis semanas para poucos dias. Na Figura 2.12 a ferramenta original a fabricada por MA são apresentadas, com destaque para a redução de 75 % da massa da ferramenta (MARKFORGED, 2018).

Figura 2.12 - Ferramentas de içamento para montagem de peças da indústria naval com aplicação de tecnologia Markforged® de MA CFRP.



Fonte: adaptado de MARKFORGED, 2018.

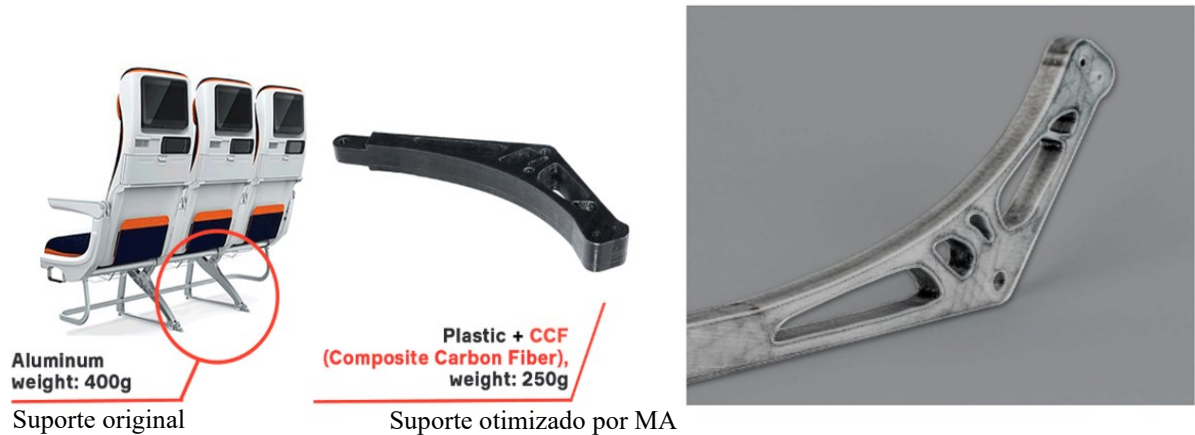
Nota: Primeira ferramenta de içamento fabricada por MA certificada.

- Projeto de aplicação desenvolvido pela Anisoprint®

O projeto do suporte de assento para aeronaves desenhado pela Anisoprint®, apresentado na Figura 2.13, é capaz de reduzir em 40 % a massa do suporte original fabricado em alumínio usinado. De acordo com os dados econômicos da aviação, cada quilograma demanda um custo de dois mil dólares por voo em um período de um ano. A utilização desse

novo suporte em uma aeronave padrão de voo comercial seria capaz de reduzir em aproximadamente 25 kg a massa total dos suportes, gerando economia anual de cinquenta mil dólares americanos por voo (ANISOPRINT, 2022).

Figura 2.13 - Suporte de assento de aeronaves comerciais com aplicação de tecnologia Anisoprint® de MA CFRP.



Fonte: adaptado de ANISOPRINT, 2022.

Nota: Massa do suporte de alumínio 400 g. Polímero mais fibra contínua de carbono, massa do suporte de compósito de fibra de carbono de 250 g.

- Aplicações Arevo® e Superstrata®

A parceria entre a Arevo® e Superstrata® deu vida as revolucionárias bicicletas, elétricas ou não, com um *design* inovador em impressão 3D, utilizando nobres materiais compósitos de alto desempenho com fibra de carbono. A estrutura do quadro da bicicleta é dita como o verdadeiro corpo único, dispensando conexões através de parafusos ou adesivo químico. A impressão de cada unidade é personalizada sob medida e estilo do cliente. O produto é detentor de dois prêmios de *design*. Na Figura 2.14 é contemplada com uma ilustração da bicicleta Superstrata® (AREVO, 2022).

Figura 2.14 - Bicicleta Superstrata® com aplicação de tecnologia Arevo® de MA CFRP.



Fonte: AREVO, 2022.

## 2.3 CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS

Neste tópico apresenta-se o estado da arte das principais técnicas de caracterização de materiais compósitos de polímeros e fibras.

### 2.3.1 Microtomografia computadorizada de raios-X aplicada em materiais compósitos de polímeros e fibras

A tomografia computadorizada (CT) teve início no século passado com a teoria de fatiamento de Fourier aplicada simultaneamente com o algoritmo de retroprojeção filtrado com algumas simplificações: feixe monocromático de fótons com comprimento de onda de acordo com o anteparo utilizado e incidente perfeitamente colimado com a reconstrução de imagens fatiadas desprezando interações fora da amostra, como possíveis fontes de contaminações no registro das imagens: ruídos no sistema detector, variações espaciais e temporais da intensidade do feixe incidente, heterogeneidade no cintilador e detector (STROBL et al., 2009).

Outros fatores relevantes para a reconstrução de imagens por tomografia de raios-X atenuados são: a amostra deve ser estável, menor do que a seção transversal do feixe em qualquer ângulo de projeção e o eixo de rotação deve estar perfeitamente alinhado com o detector. Portanto, resume-se em dois principais critérios interdependentes para reconstrução de imagens tridimensionais (3D) a partir de radiação iônica: resolução temporal e espacial limitadas pelos geradores, colimador e detector (STROBL et al., 2009).

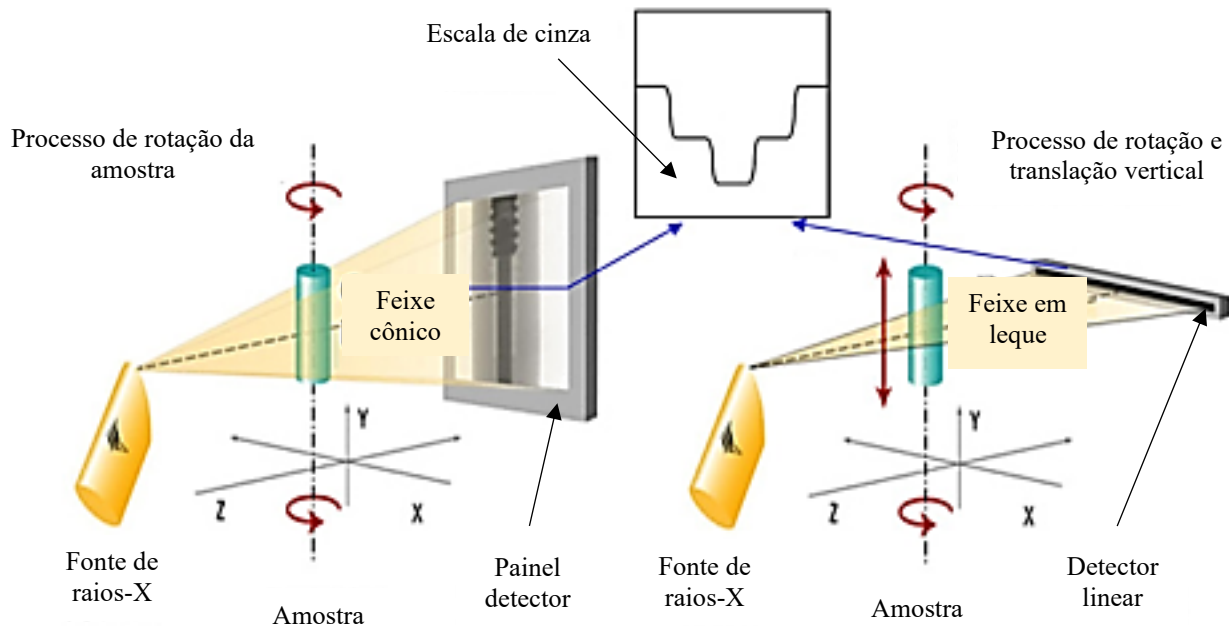
A característica fundamental dos fótons que justificam grande aplicação no campo de avaliações não destrutivas é a capacidade de penetração nos objetos, quando introduzidos, alguns são espalhados, outros absorvidos e demais atravessam sem alterações da energia. A aplicação mais comum de obtenção de imagens raios-X são aquelas obtidas por meio dos elétrons que ultrapassam o material, pois têm a capacidade de carregar informações volumétricas dos objetos (KARDJILOV et al., 2011).

Desde 1980 a tomografia computadorizada tornou-se popular em testes não destrutivos, por exemplo, para observar a estrutura interna de materiais como polímeros reforçados com fibras e detecção de defeitos do material. Outra grande vantagem da tecnologia é o controle de qualidade dimensional volumétrica da microestrutura simultaneamente (KARDJILOV et al., 2011).

Na Figura 2.15 é apresentada a configuração do sistema de tomografia industrial, onde a fonte geradora de radiação iônica faz com que um feixe incida sobre a amostra que está sobre

uma mesa rotativa. Quando a energia é atenuada conforme coeficiente de absorção de cada material constituinte da amostra, sua parcela remanescente alcança o detector que a transforma em um sinal elétrico correspondente a uma imagem bidimensional (2D) em uma escala de cinza de uma seção transversal da amostra gerada a partir de diferentes ângulos (KRUTH et al., 2011).

Figura 2.15 - Configuração e princípio de funcionamento da microtomografia computadorizada.



Fonte: adaptado de Kruth et al., 2011.

Na configuração é possível a adoção de detectores do tipo painel 2D ou lineares (1D). Detectores 1D absorvem mais energia, permitem o uso de colimadores uma vez que o feixe tem a forma de leque e resultam em melhor proporção entre sinal e ruído. Porém é necessária a movimentação vertical da amostra. Posteriormente as imagens são processadas na etapa de segmentação, onde algoritmos delimitam as interfaces de cada constituinte e reconstroem imagens ou modelos bidimensionais ou tridimensionais do objeto escaneado (KRUTH et al., 2011).

Os principais fatores que interferem na resolução espacial das reconstruções de tomografia, ou seja, no tamanho do *voxel*, são (a) o diâmetro do ponto focal da fonte de elétrons, (b) o desempenho do detector, (c) a ampliação, (d) o número de projeções, (e) algoritmos de reconstrução e de (f) pós-processamento de dados (CHIFFRE et al., 2014).

A resolução espacial é o parâmetro que determina a menor característica do material a ser observada. Outro importante parâmetro que interfere na resolução espacial é o tamanho da amostra. Por exemplo, para compósitos reforçados com fibras de carbono de diâmetro da ordem

de 6  $\mu\text{m}$  e considerando que normalmente a resolução é duas a três vezes o tamanho do *pixel* e de acordo com o comprimento de onda do material, se as fibras devem ser inspecionadas individualmente, então a amostra deve ter o tamanho da ordem de alguns milímetros (GARCEA; WANG; WITHERS, 2018).

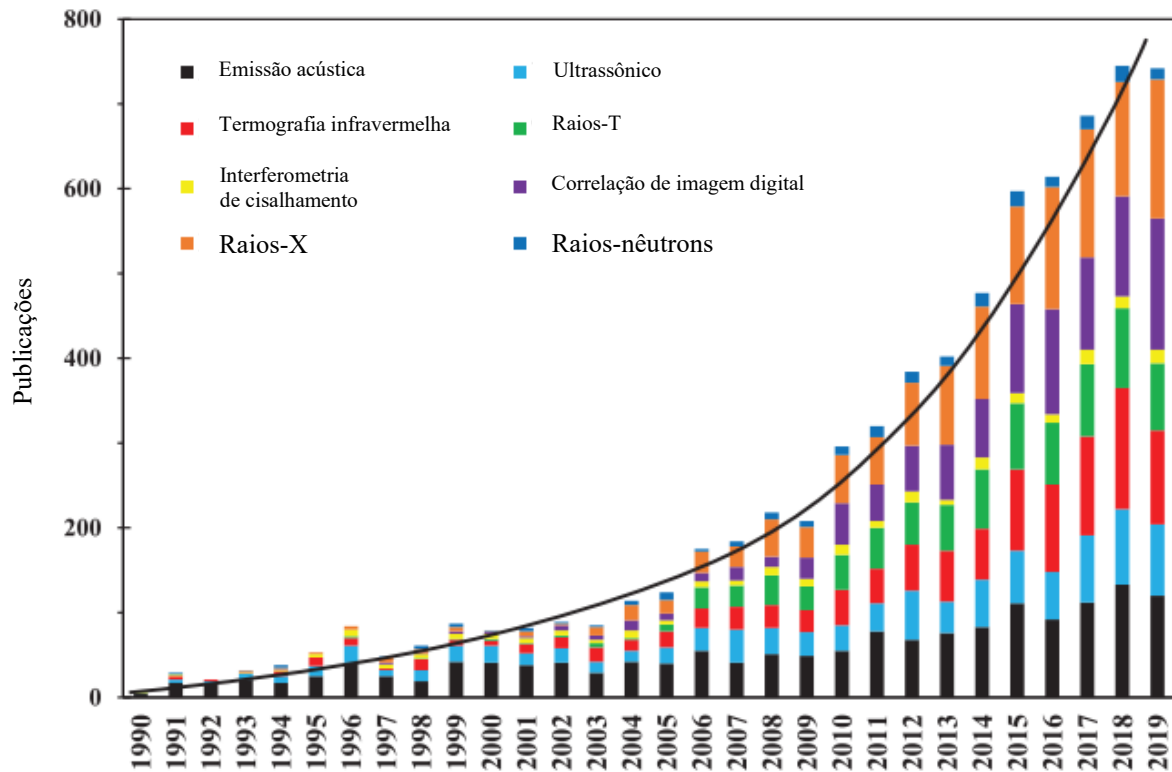
A qualidade de imagem reconstruída depende dos parâmetros de operação das fontes de raios-X, uma vez que o feixe de elétrons produzidos é policromático. Fótons de menor energia são atenuados em comparação aos fótons de maior energia, causando o defeito de qualidade de imagem denominado de artefatos, que são distorções e representam falsas características do objeto (SENCK et al., 2017).

A posição do objeto e a distância entre a fonte e o detector também influenciam na resolução e qualidade das imagens, quanto mais perto da fonte, melhores a resolução e a precisão. Ademais, quanto mais próxima a peça do detector mais nítidas serão as imagens (KRUTH et al., 2011).

Erros comuns das aquisições de imagens ocorrem devido ao feixe policromático de fontes de raios-X (*Beam-hardening*), como a má calibração do detector ou *pixels* defeituosos que geram círculos concêntricos claros ou escuros, distorções e cantos duplos provocados por movimentos do objeto e eixo de rotação variável (WANG; GARCEA; WITHERS, 2018).

Wang et al. (2020) analisaram o banco de dados eletrônico dos últimos 30 anos de artigos publicados em materiais compósitos a fim de rastrear as tendências no campo das diferentes técnicas de avaliações e testes não destrutivos, o resultado é apresentado na Figura 2.16.

Figura 2.16 - Aplicações de ensaios não destrutivos em materiais compósitos nos últimos 30 anos.



Fonte: adaptado de Wang et al., 2020

Uma limitação do uso de nêutrons em caracterizações não destrutivas está associada a obtenção de feixes com alta energia, pois são necessários reatores ou aceleradores de partículas de grande escala (KARDJILOV et al., 2011).

A caracterização de imagens através da atenuação dos nêutrons tem baixa resolução devido sua baixa energia do feixe de nêutrons absorvidos pelo cintilador, da ordem de 4 meV a 25 meV (denominados de nêutrons frios), em comparação com os raios-X, que são da ordem de 100 keV (KARDJILOV et al., 2011).

Em contrapartida, seu potencial está associado a capacidade de penetração em materiais densos, de alto número atômico. Além disso, existem novos avanços tecnológicos a partir das características físicas e químicas dos nêutrons para obtenção e avaliação de imagens no campo de avaliações não-destrutivas, como as imagens seletivas de energia, imagens interferométricas com grades de fase e imagens de nêutrons polarizados (KARDJILOV et al., 2011).

Os sistemas de tomografia de raios-X são frequentemente apresentados na forma de sistemas com fontes geradoras de raios-X de laboratório e/ou sincrotron (NSENIGIYUMVA et al., 2020). Em fontes ou aceleradores sincrotron os elétrons viajam quase à velocidade da luz e são desviados por campos eletromagnéticos para emitir fótons que tipicamente são caracterizados por um fluxo denso de alto brilho, monocromático e quase paralelo. Essas



características favorecem a resolução espacial que não é afetada pela distância entre a fonte e o objeto (WANG; GARCEA; WITHERS, 2018). As principais características de cada fonte de raios-X são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Principais características das fontes de raios-X

RAIOS-X DE ACELERADORES	RAIOS-X DE CANHÃO (LABORATÓRIO)
Resolução entre 20 $\mu\text{m}$ e 30 nm. Amostras entre 50 mm e 20 $\mu\text{m}$ . Alto fluxo, alto brilho, consequente rapidez de aquisição.	Resoluções espaciais entre 100 $\mu\text{m}$ e 0,05 $\mu\text{m}$ . Tamanhos dos objetos entre 300 mm e 50 $\mu\text{m}$ .
Ausência de <i>Beam-hardening</i> . Alta relação sinal/ruído, ideal para materiais de baixo número atômico (ex.: Fibras de carbono).	Maior tempo de aquisição. Ideal para experimentos de fadiga.
Apropriado para ensaios <i>in-situ</i> . Feixe quase-paralelo. Excelente <i>phase-contrast</i> .	Algumas fontes permitem melhor <i>phase-contrast</i> . Em fibras de vidro há melhor diferenciação entre as fases.
Limite para o tamanho do objeto. Não sofre influência da distância entre objeto e a fonte de raios-X.	Para maiores resoluções, objeto deve estar mais perto da fonte.

Fonte: Adaptado de WANG; GARCEA; WITHERS, 2018

Nota: *Beam-hardening*: distorção da imagem com enfoque de brilho no perímetro da imagem, onde a energia remanescente diminui a cada atenuação, desta forma, o centro se torna cada vez mais escuro na escala de cinza;

*Phase-contrast*: Contraste entre as fases constituintes do material compósito.

A técnica não destrutiva mais comumente utilizada em compósitos é o ultrassom de varredura-C, que geralmente é complementada com uma análise destrutiva para obtenção da distribuição tridimensional dos defeitos, pois o ultrassom de varreduras-C detecta danos ou defeitos superficiais. Portanto, esta técnica revela a área total superficial do dano ou defeito, enquanto análises de microtomógrafos permitem visualizar o volume e a distribuição destes no interior dos materiais, o que auxilia no desenvolvimento de modelos computacionais precisos e, consequentemente, reduz custos de testes em fase de produção (LU et al., 2020).

#### 2.3.1.1 Modos de obtenção de imagens em materiais compósitos com microtomografia computadorizada de raios-X (*Attenuation contrast – AC, Differential phase contrast – DPC e Dark field contrast – DFC*)

O contraste é o parâmetro mais importante para caracterização de materiais compósitos e existe uma particularidade para sua definição, pois as diferentes fases do material apresentam heterogeneidade dos coeficientes de atenuação. Deste modo, torna-se complexo a delimitação da arquitetura microestrutural, que é fundamental na compreensão da nucleação das descontinuidades e integridade do material. Então, existem estratégias no procedimento de

aquisição das imagens com raios-X, como o *Phase contrast* ou *Staining* (GARCEA; WANG; WITHERS, 2018).

O *Phase contrast* é aprimorado com o aumento da distância entre o objeto e o detector, ao contrário da resolução, em que esta condição beneficia o aumento da interferência dos padrões de refração nas interfaces dos diferentes constituintes da amostra. O alto brilho e coerência parcial de um feixe de raios-X de aceleradores permitem a detecção da parte real do índice de refração (holotomografia). A estrutura obtida com a holotomografia pode ser importada diretamente em modelos de elementos finitos usados para prever as propriedades efetivas do composto real. Em comparação com as reconstruções de absorção ou contraste de fase, a separação dos níveis de cinza das duas fases constituintes é muito maior (BANHART et al., 2010).

Outro modo de obter melhor contraste com a mudança de fase dos raios-X após serem transmitidos pelo objeto é a partir do uso de grades interferométricas. Pfeiffer et al. (2006) demonstraram uma abordagem alternativa usando uma configuração de contraste de fase diferencial baseado em grade, *Differential phase contrast (DPC)*, com eficiência em fontes de raios-X policromáticas de baixo brilho. A possibilidade do uso em fontes policromáticas surgiu em 2006 com a adoção de mais uma grade de absorção a frente do feixe, onde a grade é capaz de tornar o feixe coerente para energias semelhantes. O efeito de difração de campo próximo foi observado pela primeira vez por Henry Fox Talbot e usado para interferômetros de grade óptica por Ernst Lau (1948). Em 2002, o efeito Talbot-Lau foi utilizado pela primeira vez para imagens de raios-X usando radiação de aceleradores (SENCK et al., 2017).

Portanto, o método de grades interferométricas fornece três características complementares em uma única varredura, o modo tradicional de contraste atenuado (*AC*), contraste de fase diferencial, ou, refração (*DPC*) e contraste de campo escuro (*DFC*). O *DFC* reflete a quantidade total de radiação espalhada em pequenos ângulos causada pela heterogeneidade microscópica do material. Além disso, as imagens de campo escuro produzem um alto contraste e um forte sinal de interfaces facilitando a segmentação e a quantificação dos defeitos internos, por exemplo, microtrincas (SENCK et al., 2017).

Dentre essas soluções de aperfeiçoamento de contraste das interfaces dos materiais compósitos, ainda há outra opção, como mergulhar a amostra após o aparecimento das descontinuidades em uma solução de material de maior número atômico que possa beneficiar a atenuação dos raios-X (DUCHENE et al., 2018). Agentes de contraste como iodeto de zinco podem ser usados e este procedimento é adequado para feixes policromáticos. As principais limitações associadas ao uso de agentes de contraste são (a) penetração limitada a trincas

superficiais, (b) presença de manchas no corpo da amostra que podem causar artefatos que comprometem a qualidade da imagem e (c) há possibilidade de afetar o desempenho mecânico do compósito (GARCEA; WANG; WITHERS, 2018).

Djukic et al. (2009) concluíram que a eficiência de aprimoramento do contraste do feixe de fibras com revestimento de material de maior absorção dos raios-X é obtida quando o feixe é previamente revestido (antes da fabricação do tecido compósito polimérico reforçado com fibras). O revestimento que proporcionou melhor contraste foi o ouro por deposição física a vapor (*PVD*) por não interferir nas dimensões das fibras.

### 2.3.1.2 Microtomografia computadorizada de raios-X 4D

A nova era de aplicação dos microtomógrafos destina-se ao monitoramento da deformação mecânica da amostra. Os ensaios podem ser *in-situ* ou *ex-situ*, comumente denominados de  $\mu$ CT 4D. O *In-situ* ocorre durante o ensaio mecânico, com o desenvolvimento de projetos de câmaras de tomógrafos capazes de abrigar estágios de compressão ou tração. No *ex-situ* a amostra é escaneada em intervalos regulares com a interrupção do ensaio mecânico (DU PLESSIS et al., 2018).

O *in-situ* requer dispositivos de carregamentos compactos para que minimizem a interferência com o feixe de raios-X, resultando no afastamento entre a amostra e a fonte de radiação, consequentemente, ocasionando menor resolução na detecção das descontinuidades do material (GARCEA; WANG; WITHERS, 2018).

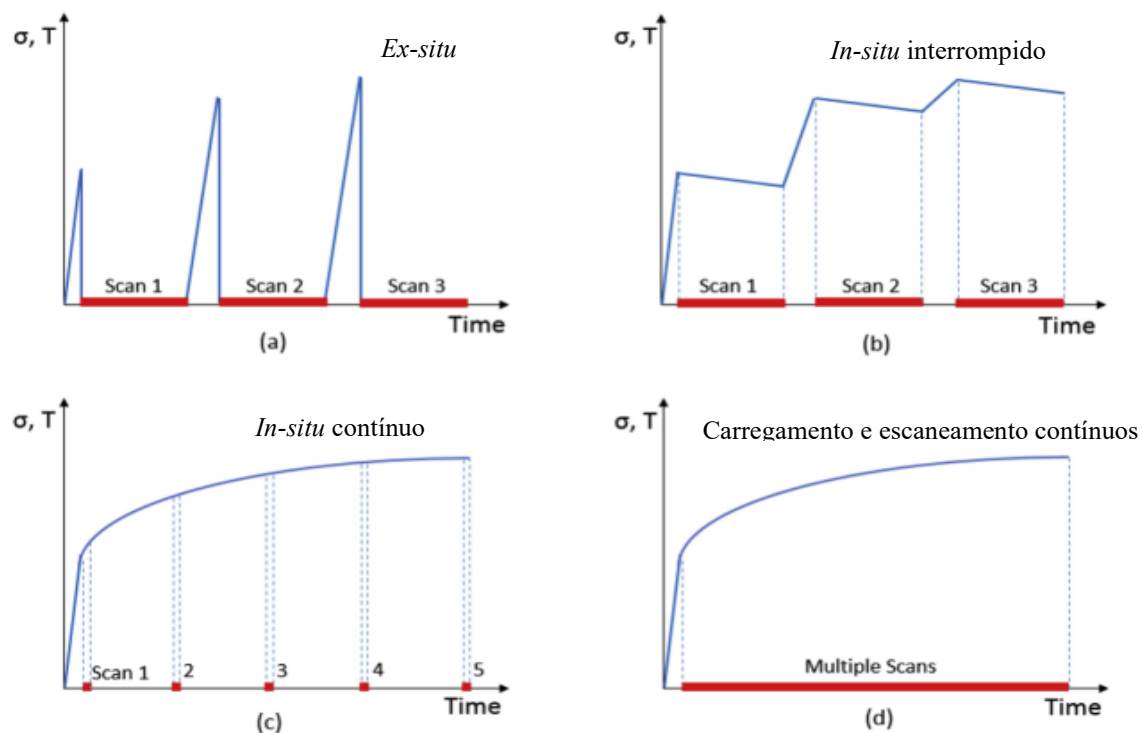
Segundo Garcea, Wang e Withers (2018), o  $\mu$ CT 4D possibilita (a) investigar os mecanismos de danos, (b) caracterizar o local de início e a propagação das microtrincas, resultante do esforço mecânico por meio da reconstrução 3D. Assim, permitindo a validação analítica ou estatística dos modelos de falha.

Quando o tempo para aquisição das imagens de tomografia é longo, o ensaio mecânico pode ser realizado de forma interrompida, por exemplo, nas configurações de ensaio *ex-situ* e *in-situ* interrompido. Para ensaio de degradação de matrizes poliméricas *in situ* se torna mais vantajoso pois ao retirar a amostra perde-se o estado de degradação por diferença de atmosfera. Outro exemplo são as trincas (*cracks*) transversais, que podem-se fechar, quando a amostra sofrer o descarregamento, nos casos de ensaio *ex-situ* ou *in situ* interrompido. Para o projeto de câmaras que abrigam equipamentos de ensaio mecânico é necessário a previsão de janelas que impeçam a atenuação dos raios-X, ou, na adoção de algoritmos de reconstrução que limitam o

ângulo das imagens adquiridas e que possam reduzir os efeitos que causam distorções das imagens.

Na Figura 2.16 os ensaios típicos de  $\mu$ CT 4D são apresentados e ilustrados quanto ao ciclo de carregamento e escaneamento em função do tempo.

Figura 2.17 - Modos de operação do ensaio microCT 4D. (a) *Ex-situ* com carregamentos aplicado conforme a curva azul e escaneamentos em intervalos conforme curva vermelha, (b) *In-situ* interrompido com escaneamentos aplicados durante intervalo de descarregamento, (c) *In-situ* sem descarregamento e escaneamento em diferentes estágios de carregamento e (d) *In-situ* de carregamento e escaneamento contínuos.



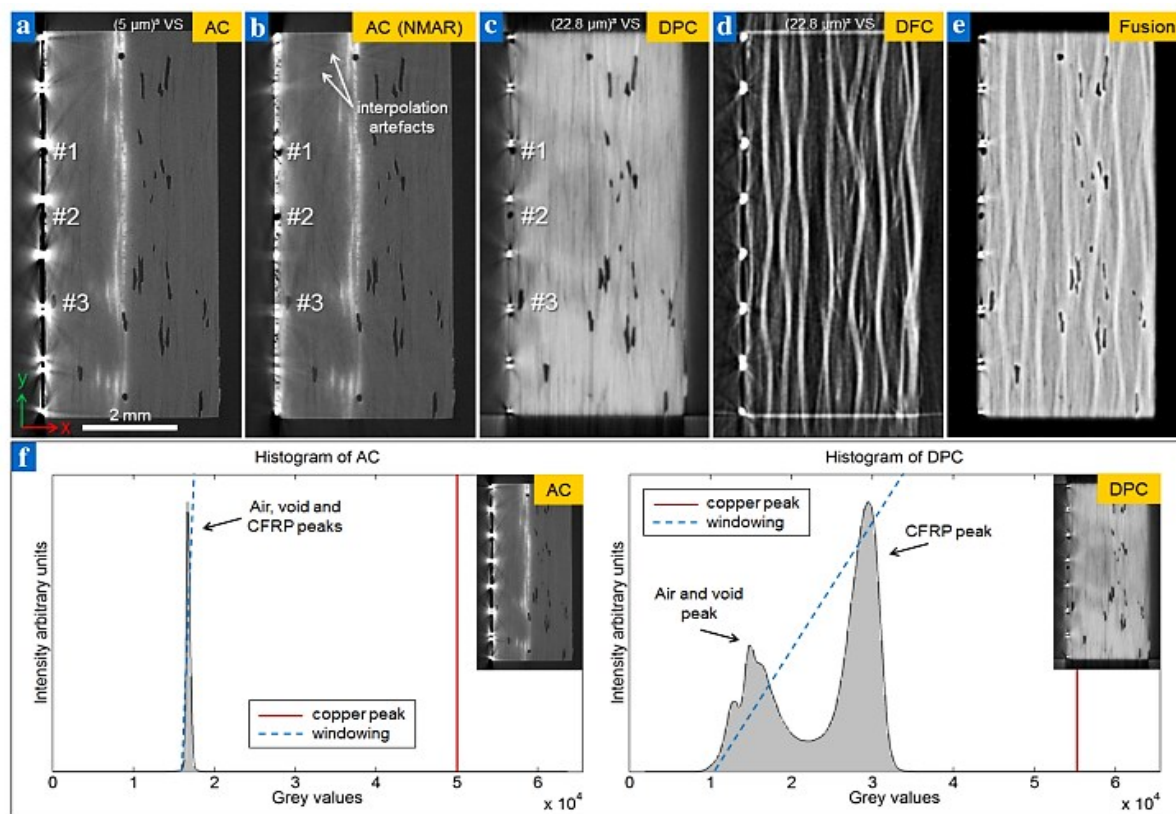
Fonte: adaptado de GARCEA; WANG; WITHERS, 2018.

### 2.3.1.3 Aplicações da microtomografia computadorizada de raios-X em materiais compósitos de polímeros e fibras

Neste capítulo são apresentados os principais trabalhos que utilizaram a  $\mu$ CT de raios-X para caracterização de descontinuidades internas de materiais compósitos.

Gusenbauer et al. (2018) avaliaram imagens multimodais nos modos *AC*, *DFC* e *DPC* em diferentes amostras reforçadas com fibras de carbono e fibras de vidro. Os equipamentos utilizados foram um sistema *Talbot-Lau Grating Interferometer (TLGI)*, modelo Skyscan 1294, e um microtomógrafo modelo Nanotom 180NF. Os resultados estão apresentados na Figura 2.18.

Figura 2.18 - Imagens  $\mu$ CT na microarquitetura e porosidade de compósito polimérico reforçado com fibras contínuas de carbono (CFRP) com diferentes modos de obtenção. Avaliação individual dos modos de obtenção microCT AC (*Attenuation Contrast*); DPC (*Differential Phase Contrast*) e DFC (*Dark Field Contrast*) e fusão dos três modos. Histograma de segmentação das fases do compósito.



Fonte: GUSENBAUER et al., 2018.

Para a amostra de polímero reforçado com fibra de carbono, conforme apresentado na Figura 2.17, as imagens *DPC*, quadro (c), apresentou quase nenhuma distorção, devido o revestimento de cobre próximo a superfície da amostra, pois o *DPC* não é dependente do coeficiente de atenuação e, portanto, menos propenso a efeitos artificiais em feixes policromáticos (GUSENBAUER et al., 2018).

O *DPC* também aumentou a distinção do contraste entre porosidade e matriz, quadro (f), o que beneficiou a segmentação na reconstrução dos dados das imagens, de acordo com o histograma na escala de cinza. Para as imagens de campo escuro, *DFC*, quadro (d), foi possível a identificação de feixes individuais de fibras de carbono, que ocorreram perpendicular ao eixo de rotação da amostra durante a varredura, esta orientação é dependente do arranjo das grades interferométricas (GUSENBAUER et al., 2018).

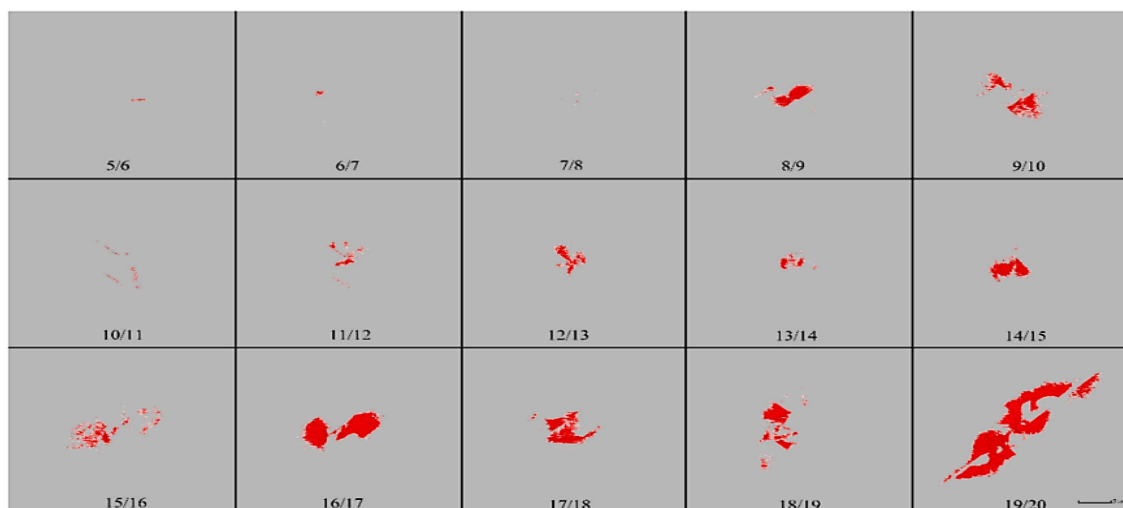
Ainda, a união dos dados dos diferentes modos de imagens possibilitou a identificação da posição dos poros correlacionados com a orientação e posição dos feixes de fibras, quadro (e). Para a quantificação de porosidade com as imagens *DPC* não foi necessário algoritmo de

correção dos artefatos, entretanto, o resultado demonstrou que poros de dimensões menores que o valor da resolução do sistema de medição não foram contabilizados (GUSENBAUER et al., 2018).

Lu et al. (2020) aplicaram a norma *ASTM D7136* para avaliação do efeito do impacto nas diferentes matrizes poliméricas, termoplástica e termofixa, adotadas. Ambos os corpos de prova apresentaram dimensões equivalentes e foram reforçados com fibra de carbono em *Vf* semelhante. O termoplástico foi o *PEEK* e o termofixo a resina epóxi, ambas amostras foram laminadas e fabricadas por moldagem sob pressão à quente. Os equipamentos utilizados na caracterização do dano foi um microtomógrafo *ZEISS X-ray Microscope* modelo *Xradia 520 Versa* com ampliação geométrica e óptica e um detector ultrassônico *phased-array GE Phasor XS*. Os autores encontraram que o reforço se adere melhor a matriz termoplástica, ou seja, maior resistência interlaminar do que a matriz termofixa, além de ser um material mais duro, maior grau de cristalização e, consequentemente, menor absorção da energia de impacto.

A avaliação singular das imagens radiográficas do modo *AC*, representado na Figura 2.19, nas condições de energia de impacto de 15 J permitiu concluir que a delaminação do termoplástico iniciou a partir da quinta camada e os maiores danos ocorreram na face oposta do impacto, últimas camadas, devido ao esforço de tração. Cada quadro da imagem representa uma interface entre as camadas do compósito laminado, as regiões vermelhas indicam a delaminação ocorrida nestas interfaces devido ao impacto. O maior dano foi encontrado na face oposta do impacto devido o esforço de tração às camadas (LU et al., 2020).

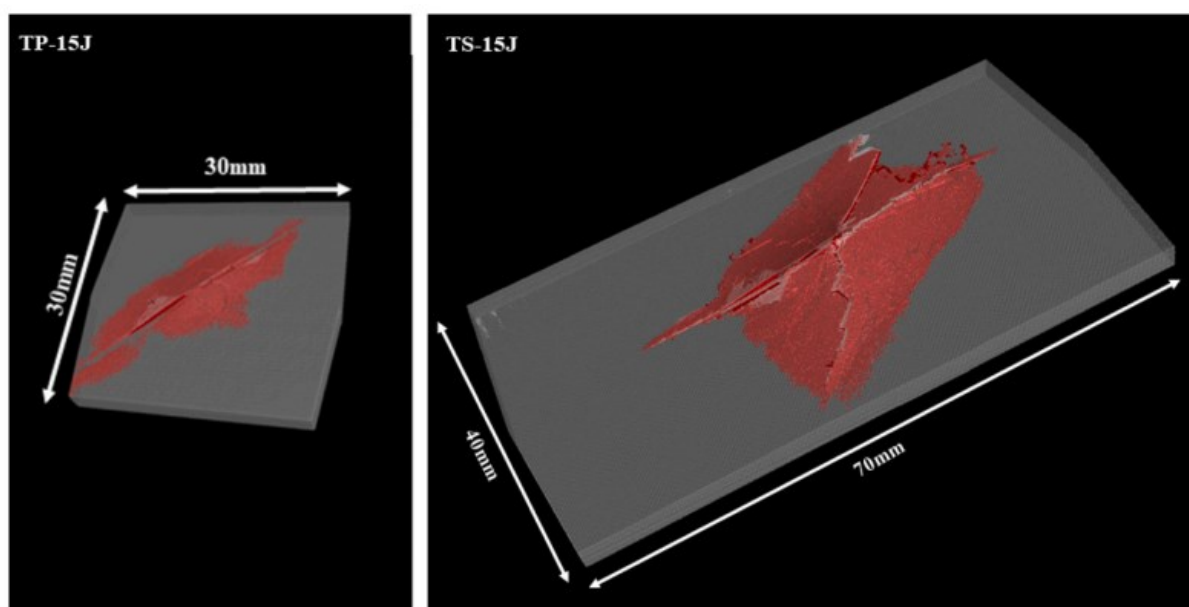
Figura 2.19 - Delaminação de termoplástico em ensaio de impacto com energia de 15 J. Cada quadro representa uma fatia da varredura de microtomografia, desde a superfície de impacto, com referência à interface das camadas 5 e 6 até a camada oposta (inferior) de interface 19/20, onde o dano foi maior.



Fonte: LU et al., 2020.

A fração volumétrica de delaminação do termoplástico, a partir da reconstrução 3D por  $\mu CT$ , apresentada na Figura 2.20, resultou em aproximadamente 9 % do dano obtido pelo termofixo, ao contrário do resultado com ultrassom *c-scan*, onde esta proporção foi de 54 %, deste modo, a ultrassonografia subestimou a diferença entre os danos volumétricos. A reconstrução à esquerda representa o laminado de matriz termoplástica após o impacto e a reconstrução à direita o laminado com matriz de termofixo, as dimensões foram reduzidas à escala dos danos provocados pelo impacto (LU et al., 2020).

Figura 2.20 - Reconstrução 3D do volume de delaminação das camadas sob impacto de 15 J por microtomografia computadorizada.



Fonte: LU et al., 2020.

Nota: TS representa o termofixo (*thermoset*).

TP representa o termoplástico (*thermoplastic*).

Senck et al. (2017) apresentaram uma avaliação do sistema *TLGI*, modelo Skyscan 1294, em comparação com um  $\mu CT$  AC de alta resolução, modelo GE NANOTON 180NF e ultrassom *c-scan* na obtenção da porosidade e surgimento de microtrincas após teste de impacto em baixas energias. Oito amostras de laminado de resina epóxi reforçada com fibras contínuas de carbono com dimensões de 1,78 mm de espessura, 50 mm de altura e 20 mm de largura foram submetidas a varredura do sistema *TLGI* e  $\mu CT$  AC.

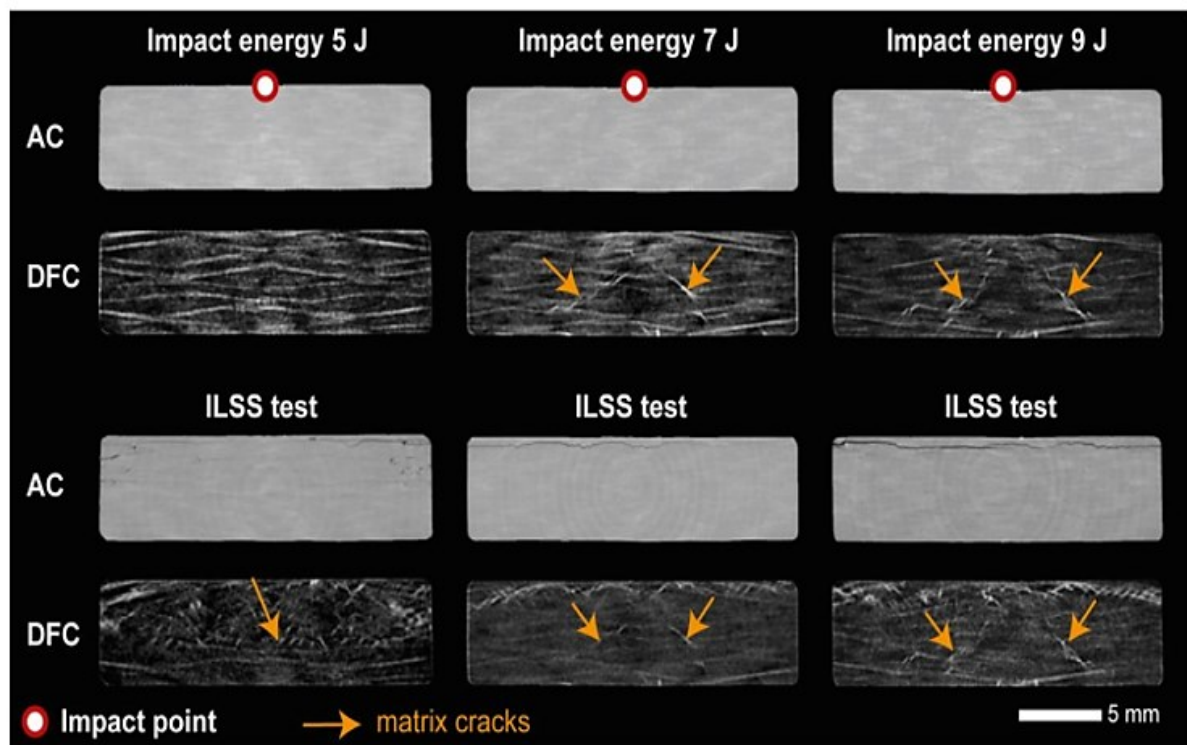
A determinação do limiar da escala de cinza para segmentação dos dados foi obtida através de um procedimento realizado em uma das oito amostras, o qual seguiu com a varredura de uma região de interesse (*ROI*), com resolução espacial de  $4,8 \mu m^3$  e limiar de segmentação ISO 50 que resultou em 4,86 % de porosidade para a região de interesse. Essa porosidade serviu

de referência para a determinação do limiar utilizado para a segmentação no tratamento das imagens da amostra em seu tamanho real, com um tamanho do *voxel* de  $12,5 \mu\text{m}^3$  e, resultou em um limiar *ISO 69.1*, que resultou em uma porosidade total da peça de 5,33 % (SENCK et al., 2017).

Na comparação dos dados de porosidade dessa amostra no sistema *TLGI* e  $\mu\text{CT AC}$  conclui-se que os dados *DFC* se correlacionam com os valores médios da escala de cinza, ou seja, ficam mais segmentados. Na outra avaliação de dano após o impacto e teste de resistência ao cisalhamento conforme a norma do Instituto Alemão de Normas (*DIN EM 2563*), seis amostras com 5,2 mm de espessura e matriz de resina epóxi reforçada com fibras de carbono foram submetidas ao impacto de energias de 5 J, 7 J e 9 J (SENCK et al., 2017).

Conclui-se que ao contrário das imagens *AC*, o modo *DFC* mostrou claramente o dano próximo do local de impacto para energias de 7 J e 9 J e o surgimento de microtrincas que não foram distinguidas no modo tradicional, mesmo após o ensaio de resistência ao cisalhamento, conforme apresentado na Figura 2.21 pelas setas alaranjadas (SENCK et al., 2017).

Figura 2.21 - Imagens  $\mu\text{CT}$  modo *DFC* e *AC* em ensaios de impacto de baixa energia em laminados de resina epóxi reforçado com fibras contínuas de carbono.



Fonte: SENCK et al., 2017.

Nota: *ILSS test*: teste de resistência ao cisalhamento interlaminar;

*Impact test*: teste de impacto

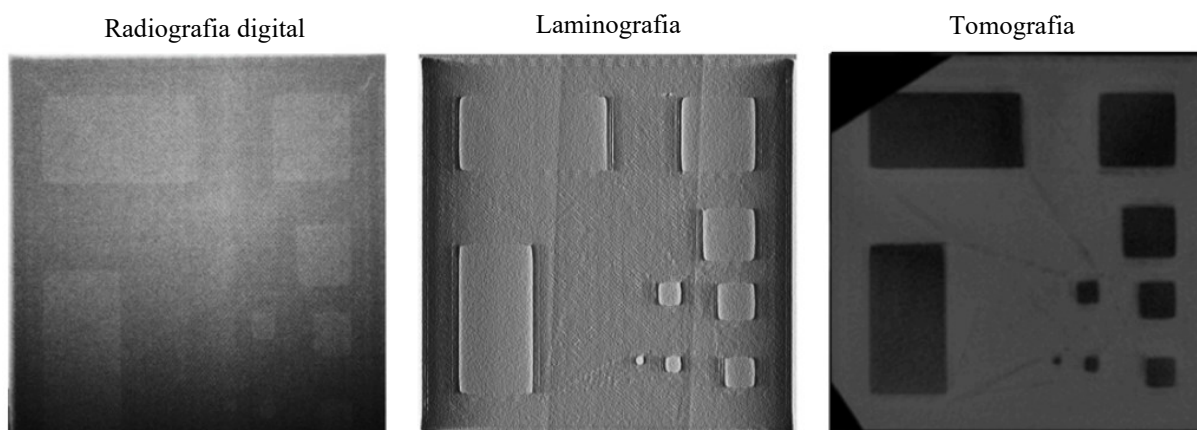
*Matrix cracks*: microtrincas da matriz.



Silva et al. (2021) apresentaram um estudo comparativo entre as técnicas de raios-X (a) radiografia digital (*DR*), (b) laminografia translacional coplanar (*CTL*) e (c)  $\mu CT$  com o objetivo de apresentar a viabilidade dessas técnicas na avaliação dos critérios da *ISO 14692-4*, que determina os limites de descontinuidades em juntas coladas. As amostras utilizadas foram tubos de compósitos laminados reforçados com fibra de vidro, *glass-fiber reinforced polymer (GRP)*.

Apenas o *CTL* e o  $\mu CT$  demonstraram capacidade de avaliação com adequado contraste de identificação e medição, além disso, o  $\mu CT$  demonstrou a melhor detecção das descontinuidades, conforme apresentado na Figura 2.22. Porém, apesar do melhor resultado do ensaio de  $\mu CT$ , em algumas situações de campo seu arranjo pode ser um fator limitante de operação, principalmente em plataformas do setor de óleo e gás (SILVA et al., 2021).

Figura 2.22 - Qualidade do contraste entre diferentes técnicas de raios-X.



Fonte: adaptado de SILVA et al., 2021.

As imagens de *CTL* não puderam ser binarizadas por apresentar falta de relação do contraste *versus* ruído e, portanto, não foi possível determinar a área de descontinuidade. Além disso, o ensaio de *CTL* requer um número mínimo de projeções, a fim de obter-se um nível mínimo de qualidade. Observou-se também que o aumento das projeções diminui a detecção da descontinuidade (SILVA et al., 2021).

Embora, diante destas avaliações, a laminografia apresenta-se como uma boa escolha (*trade-off*) entre a *DR* e  $\mu CT$  em termos de qualidade das imagens e custos operacionais. Ainda, o *CTL* requer manipulação mais simples e um número de projeções reduzido em comparação com  $\mu CT$  (SILVA et al., 2021).

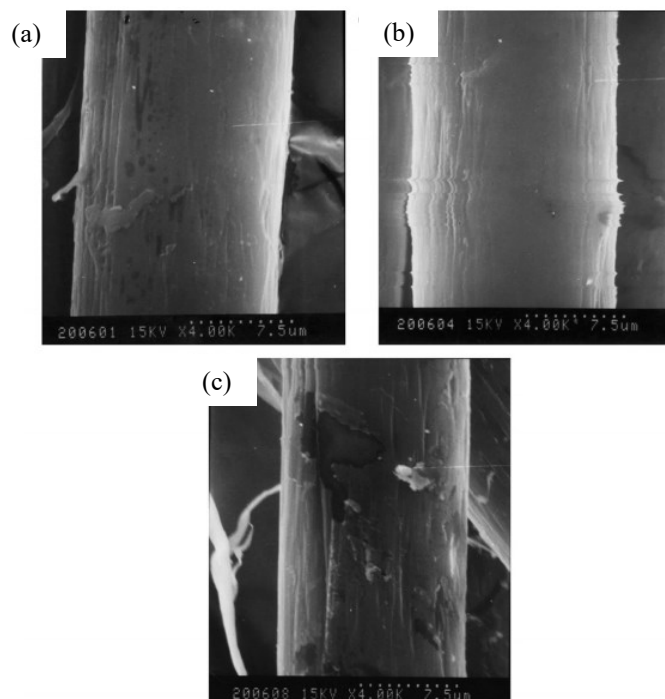
### 2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura aplicada em materiais compósitos

Liu et al. (2008) aplicaram as técnicas experimentais de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (*XPS*) junto a *SEM* com a finalidade de investigar o tratamento ultrassônico no aperfeiçoamento da adesão em filamentos compósitos, resina epóxi e fibras contínuas de aramida no processo de fabricação por *FW*.

A partir dos valores da resistência ao cisalhamento interlaminar verificou-se um expressivo aumento de 13 %, sem perda de resistência à tração, obtido através do ganho de adesão, que se justificaram pela ocorrência de cavitação ultrassônica na superfície da fibra, qual beneficiou a diminuição da tensão superficial e consequentemente aumento da molhabilidade com a resina, mas também, sua penetração coagida pela vibração de amplitude 30  $\mu\text{m}$  nas ranhuras e microfuros existentes na fibra (LIU et al., 2008).

Na Figura 2.23, *SEM* são representadas para elucidar a contribuição ultrassônica na adesão do compósito, pois, a fibra de aramida, constituída por fibrilas na superfície, implica fraca adesão, devido pequena superfície de contato, além de susceptíveis à abrasão por partículas duras.

Figura 2.23 - *SEM* da contribuição do tratamento ultrassônico na adesão de resina epóxi às fibras de aramida.



Fonte: adaptado de LIU et al., 2008.

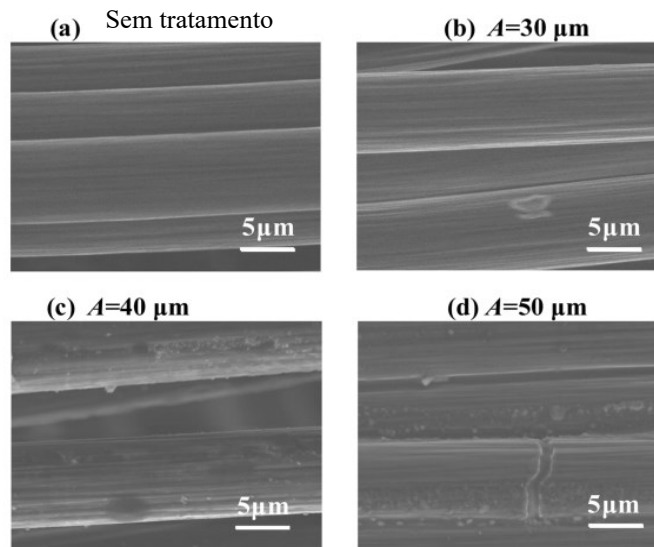
Na Figura 2.23 (a) registrou-se as ranhuras e microfuros da estrutura superficial das fibrilas de aramida; na (b) evidenciou-se a contribuição do tratamento ultrassônico na amplitude ótima, onde há o preenchimento das irregularidades pela resina, uma vez que os choques das ondas promovem a cavitação com remoção das impurezas e dos gases aprisionados e penetração da resina, evitando-se a formação de bolhas, ou vazios. Após a cura, a resina adsorvida beneficia o intertravamento mecânico junto a matriz; por último, a (c) denota-se os danos à fibra com uso do tratamento ultrassônico em maiores amplitudes, no caso de 50  $\mu\text{m}$ , onde a vibração passa a ter comportamento maléfico ao núcleo das fibras, gerando desgastes.

Qiao, Li e Li (2019) também estudaram a contribuição do processo ultrassônico no revestimento de fibras de carbono com o termoplástico *PLA* e avaliaram as propriedades mecânicas em amostras fabricadas por *FFF*, com o enfoque, sobretudo, na existência de transformações interfacial das fibras. Os autores ressaltaram a não evidência de trabalhos de mesmo cunho publicado anteriormente no âmbito da *AM*.

Ainda de acordo com Qiao, Li e Li (2019), em outros trabalhos, que também avaliaram este método em materiais compósitos, puderam concluir que a modificação superficial induzida no reforço aperfeiçoa não somente as condições para a molhabilidade, mas como a diminuição das interferências provocadas pelos processos de fabricação dos compósitos e a distribuição homogênea do reforço na matriz. Desta forma, a morfologia deu base à compreensão dos parâmetros ótimos ao processo ultrassônico realizado na pesquisa.

As *SEM* representadas na Figura 2.24 denotam o efeito do aumento da amplitude vibratória na textura superficial da fibra de carbono.

Figura 2.24 - SEM apresentando o efeito do pré-tratamento ultrassônico na textura das fibras de carbono. Amplitude vibratória (A).



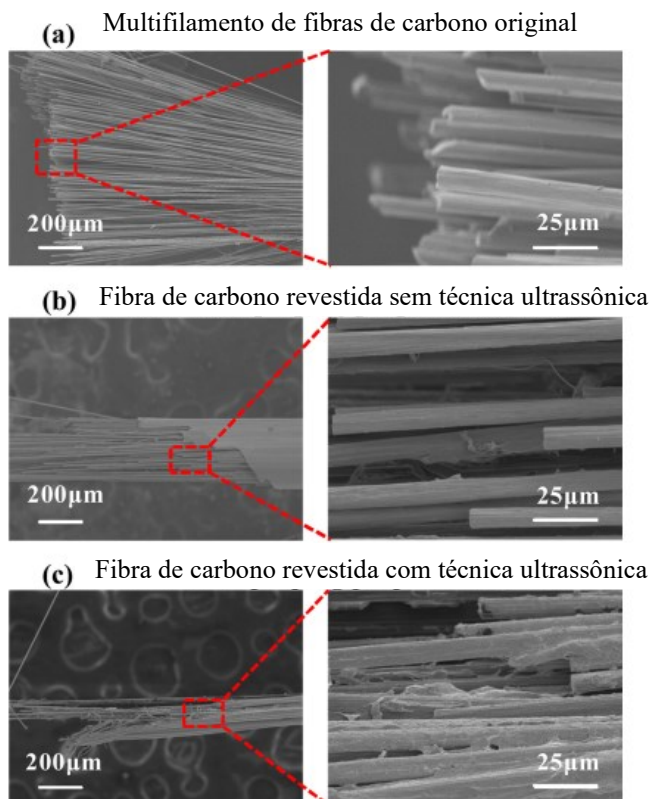
Fonte: adaptado de QIAO; LI; LI, 2019.

A imagem (a) configura, de forma alusiva, que a superfície das fibras de carbono é lisa com algumas ranhuras axiais, ressaltando que as fibras foram limpas apenas com solução de diclorometano e secas à 50 °C por 10 minutos; (b) o tratamento ultrassônico, em 30 μm de amplitude, começa a revelar o processo de corrosão na superfície das fibras, oriundo das ondas ultrassônicas; (c) em 40 μm de amplitude, o processo passa a ser mais evidente e inicia-se o crescimento de nódos; por último, (d) os concentradores de tensões tornam-se maiores, fazendo com que o parâmetro de rugosidade média ( $R_a$ ) seja maior (QIAO; LI; LI, 2019).

Conforme o aumento da amplitude ocorrem danos às fibras, como fraturas ocasionadas pelas colisões com as ondas ultrassônicas. Portanto, no ponto ótimo do parâmetro de tratamento ultrassônico, este aumento na rugosidade poderá servir de intertravamento mecânico na ligação interfacial do compósito, sem que haja perdas nas propriedades mecânicas (QIAO; LI; LI, 2019).

Ainda em Qiao, Li e Li (2019), o feixe de fibras de carbono sem tratamento ultrassônico, juntamente com o pré-impregnado com e sem o processo de funcionalização ultrassônico da superfície são representados na Figura 2.25.

Figura 2.25 - SEM apresentando o efeito do pré-tratamento ultrassônico no revestimento e adesão do termoplástico PLA à superfície da fibra de carbono.



Fonte: adaptado de QIAO; LI; LI, 2019.

Na Figura 2.24 (a) demonstra-se que o feixe de fibras de carbono puro possui monofilamentos soltos uns sobre os outros, com a existência de microlacunas, esta é uma das condições desfavoráveis ao método *FFF*, pois, durante o revestimento, o polímero fundido sob alta viscosidade, não consegue ser adsorvidos por todas às fibras; (b) o pré-impregnado sem tratamento ultrassônico foi ensaiado à tração e o resultado denota que as fibras são revestidas por uma fina camada de *PLA* e ainda permanecem lacunas que não foram preenchidas por matriz polimérica, justificando o arrancamento das fibras durante o ensaio (QIAO; LI; LI, 2019).

Qiao, Li e Li (2019) ainda enfatizaram o benefício do tratamento ultrassônico (c), onde as lacunas entre monofilamentos, antes existentes, foram preenchidos pelo termoplástico fundido, além dos indícios de fragmentos de resina esticadas sobre as fibras, indicando certo nível de adesão das ligações.

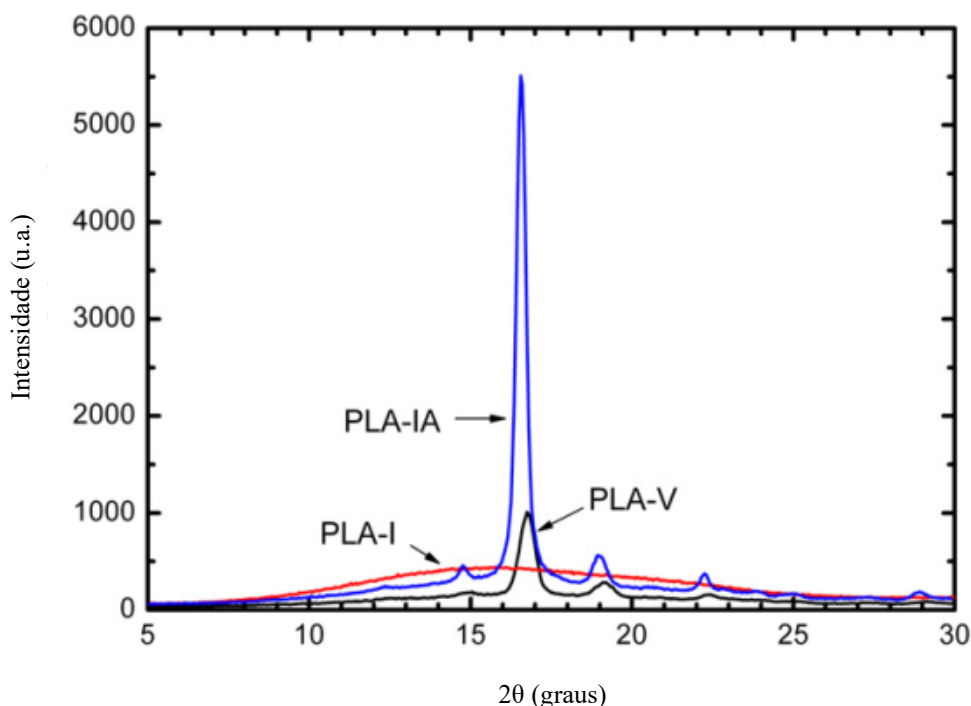
### 2.3.3 Difração de Raios-X em polímeros

A cristalinidade para os polímeros pode ser compreendida como a compactação das cadeias moleculares que produzam um arranjo atômico ordenado, de estrutura mais complexa do que aquelas encontradas nos metais e nas cerâmicas devido ao envolvimento das moléculas e não apenas de átomos ou íons como dos metais e cerâmicas. O grau de cristalinidade pode intensificar significativamente a resistência à tração dos polímeros, uma vez que a ordenação das cadeias principais seja extensa e compactas entre si, refletindo em benefícios para a ocorrências de interações intermoleculares (CALLISTER; RETHWISCH, 2021).

Carrasco et al. (2009) estudaram os processos de injeção por molde e extrusão na fabricação e simulação da reciclagem do *PLA* além de realizar tratamento de recozimento pós cura do polímero, com objetivo de verificar as possíveis influências destes, singulares ou em conjunto, na variação da estrutura química, propriedades mecânicas e degradação térmica.

Independente dos processos de fabricação, as amostras, que não foram recozidas, tinham aparência transparente, a condição oposta, apresentaram-se opacas, isto se deve ao grau de cristalinidade. As amostras que foram extrudadas, recortadas em pastilhas e injetadas novamente apresentaram uma cor amarelada, que segundo os autores, se deve ao fato da absorção ultravioleta e surgimento de grupo cromóforo (CARRASCO et al., 2009).

Na Figura 2.26 está representado um exemplo de difratograma para o polímero *PLA* (CARRASCO et al., 2009), onde denota-se que o processo de injeção por molde (*PLA-I*) provocou a perda de cristalinidade, associada a degradação térmica do material, devido à redução de massa molecular. Foi constatado através de cromatografia que o processo mais significativo à degradação foi a injeção, mas também, a extrusão tem uma considerável contribuição, pois há cisalhamento, além de degradação térmica.

Figura 2.26 - Exemplo de difratograma do *PLA*.

Fonte: adaptado de CARRASCO et al., 2009

Nota: PLA-IA: ácido polilático injetado e recozido (azul);

PLA-I: ácido polilático injetado (vermelho);

PLA-V: péletes com as condições originais do fabricante (preto).

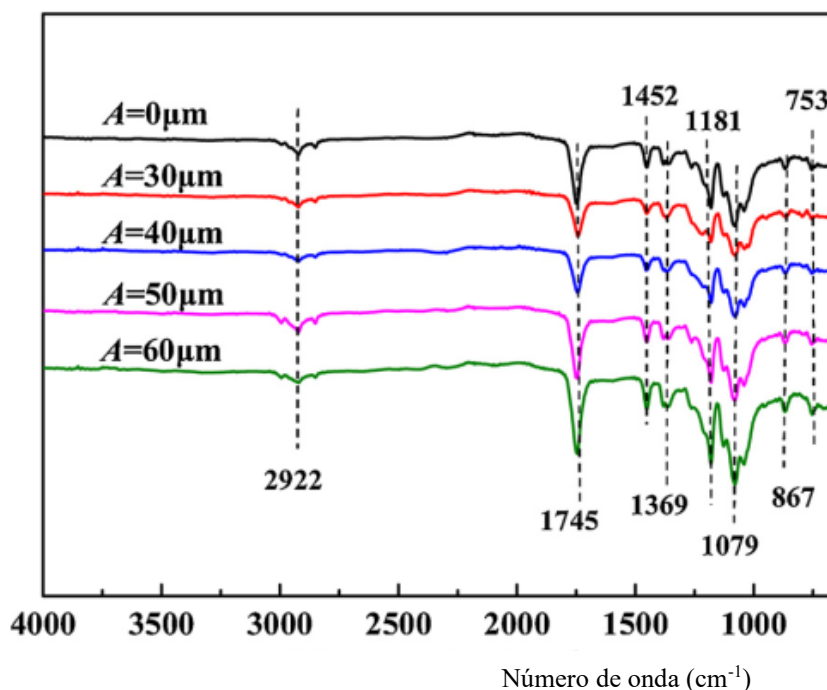
O resfriamento rápido após o processo de injeção por moldagem do polímero não permitiu que as cadeias se rearranjassem novamente em estrutura cristalina. Entretanto, o processo de recozimento demonstra um excelente processo na recuperação do grau de cristalinidade, devido ao alto grau de reordenamento e compactação das moléculas e recombinação das interações intermoleculares (*PLA-IA*) (CARRASCO et al., 2009).

#### 2.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (*FTIR*) aplicada em compósitos e polímeros

Qiao, Li e Li (2019) utilizaram a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, Figura 2.27, para investigar se a técnica de ultrassom no processo de revestimento das fibras contínuas de carbono com o termoplástico *PLA* sofreria alguma modificação na estrutura química. Desse modo, com a indexação do espectro, foi constatado que não houve significativas alterações no componente *PLA* e, uma vez que a fibra de carbono tende a espalhar a luz infravermelha, não havendo absorção da energia e vibrações. Portanto, o

processo mecânico de ultrassom com transdutor não foi suficiente para provocar reações químicas no compósito, que alterassem a estrutura dos grupos funcionais do *PLA*.

Figura 2.27 - Espectros no infravermelho para pré-impregnados de *PLA* reforçados com fibra contínua de carbono pós-tratamento ultrassônico no termoplástico durante a impregnação. Amplitude da vibração (*A*).



Fonte: adaptado de QIAO; LI; LI., 2019.

Osman et al. (2021) avaliaram a influência do processo de sonicação na dolomita como reforço na formação de biocompósito por matriz termoplástica de amido de milho. Com auxílio da espectroscopia no infravermelho puderam concluir que o tratamento de sonicação no mineral não provocou severas alterações em sua estrutura química, porém a intensidade das absorvâncias para os picos característicos do respectivo espectro, números de onda  $1\,418\text{ cm}^{-1}$ ,  $872\text{ cm}^{-1}$  e  $719\text{ cm}^{-1}$  foram mais intensos. Dessa forma, concluíram que o processo de sonicação do mineral tornou-o em partículas menores com maior área superficial, atribuindo maior concentração de moléculas que levaram a uma elevada interação com a luz infravermelha, consequentemente maior absorvância.

Além disso, a sonicação permitiu maior dispersão do reforço no termoplástico, com isto foi indicado que a partir da correlação entre os espectros do biocompósito e termoplástico, as ligações de hidrogênio foram mais efetivas, onde a banda característica da dolomita, números de onda  $1\,800\text{ cm}^{-1}$  a  $2\,500\text{ cm}^{-1}$ , mais precisamente associados ao grupo carbonila do carbonato de cálcio, sofreram um ligeiro alargamento e enfraquecimento do nível de absorvância,



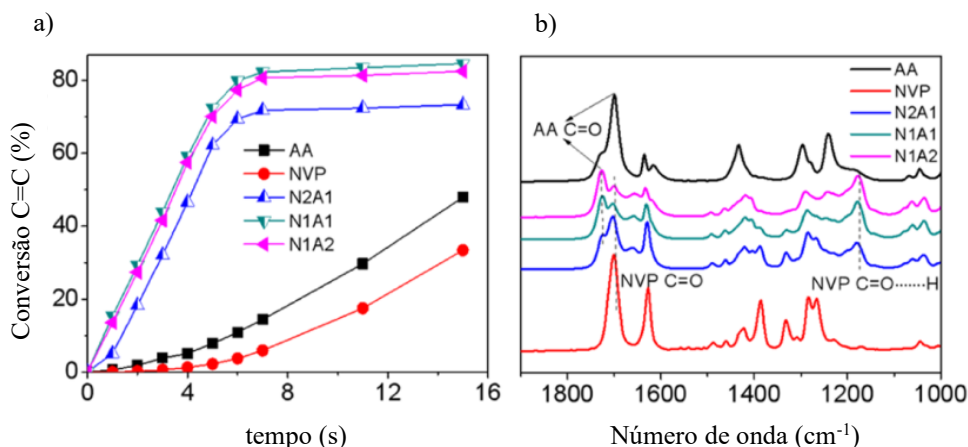
indicando positivos resultados no aprimoramento das resistências avaliadas (OSMAN et al., 2021).

Conforme Pavia et al. (2015), o método mais eficiente em espectrômetros, de sólidos ou líquidos, é com a disposição do acessório de *ATR*, pois não há necessidade de preparação prévia das amostras. O método *ATR* consiste em um cristal montado em partes de ângulos precisos com a finalidade de ocorrência das reflexões múltiplas, uma vez que o feixe de radiação infravermelha alcança o lado externo do cristal, sua vibração é atenuada pela absorção da amostra, obtendo o espectro com o módulo típico de transmitância.

Wu et al. (2021) utilizaram a espectroscopia no infravermelho por *FTIR* com um espectrômetro da BRUKER®, modelo Alpha II, com o acessório *ATR*. Foi avaliado a trabalhabilidade do biopolímero termoplástico a base de óleo de palma (*PO*), de baixo custo, para aplicação em *AM* por fotopolimerização em cuba. Este método de *AM* é mais abrangente por polímeros fotoendurecíveis, além disso a fotopolimerização em cuba apresenta a taxa de impressão mais rápida do que aquela no *FFF*. O biopolímero *PO*, ácido graxo-etil acrilamida, de cadeia alifática formada pelo monômero vinílico fotocurável por ultravioleta, apresenta os grupos funcionais polar amida secundária e éster.

A estratégia foi adotar diferentes composições e concentrações de monômeros fotocuráveis capazes de formar ligações de hidrogênio com o *PO*, a fim de demonstrar o comportamento dessas interações intermoleculares na contribuição à capacidade de acelerar a taxa de polimerização e diminuição da solubilidade da resina no líquido precursor da *AM*. O espectrômetro *ATR* permitiu avaliar em tempo real, Figura 2.27, a melhor concentração entre os monômeros que apresentou a máxima taxa de conversão das ligações dupla de carbonos ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) em ligações de hidrogênio ( $1800\text{ cm}^{-1}$ ) e respectivo abrandamento do pico  $1700\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo da carbonila (WU et al., 2021).

Figura 2.28 - (a) Conversão da ligação C=C na polimerização e (b) espectros no infravermelho para diferentes misturas entre monômeros fotocuráveis. Quebra da ligação dupla entre carbonos devido à presença da ligação de hidrogênio com a eletronegatividade do oxigênio presente, o polímero com maior rendimento foi com a mesma proporção molar entre os constituintes. Confirmação da ligação de hidrogênio pela diminuição da transmitância no número de onda próximo a  $1700\text{ cm}^{-1}$  e surgimento de vibração no número de onda próximo a  $1150\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: adaptado de WU et al., 2021.

Nota: a) Taxa de conversão da ligação dupla na reação entre monômeros;

b) Espectros no infravermelho dos monômeros AA, NVP e diferentes proporções de mistura;

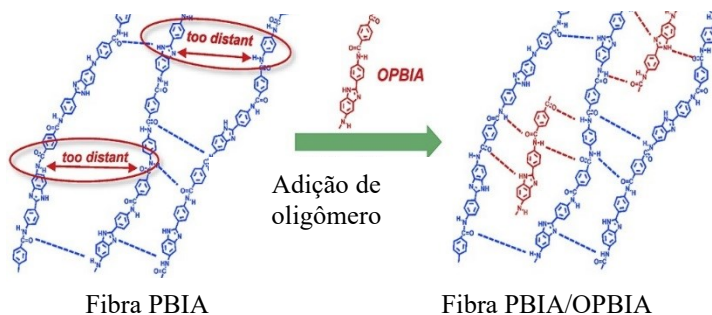
c) AA – ácido acrílico; NVP – N-vinil-2-pirrolidiona; N2A1 equivale proporção molar 2 NVP:1 AA; N1A1 equivale 1 NVP:1 AA; N1A2 equivale 1 NVP:2 AA.

De acordo com Yang et al. (2019), macromoléculas rígidas de fibras sintéticas possuem excelentes propriedades mecânicas por densidade relativa, especialmente aramidas de cadeia heterocíclica que possuem frações de imidazol, por formarem possíveis fortes ligações de hidrogênio. Entretanto, ao comparar sua cadeia de fraca mobilidade com os polímeros flexíveis, ainda há a presença de radicais sem a formação destas interações intermoleculares devido à distância entre as cadeias alifáticas, conforme ilustrado na Figura 2.28.

Figura 2.29 - Formação de ligações de hidrogênio por meio de oligômeros heterocíclicos de OPBIA em fibra de aramida sintética de PBIA.

Sítios passíveis de pontos de hidrogênio.

Ponte de hidrogênio por meio de oligômeros.

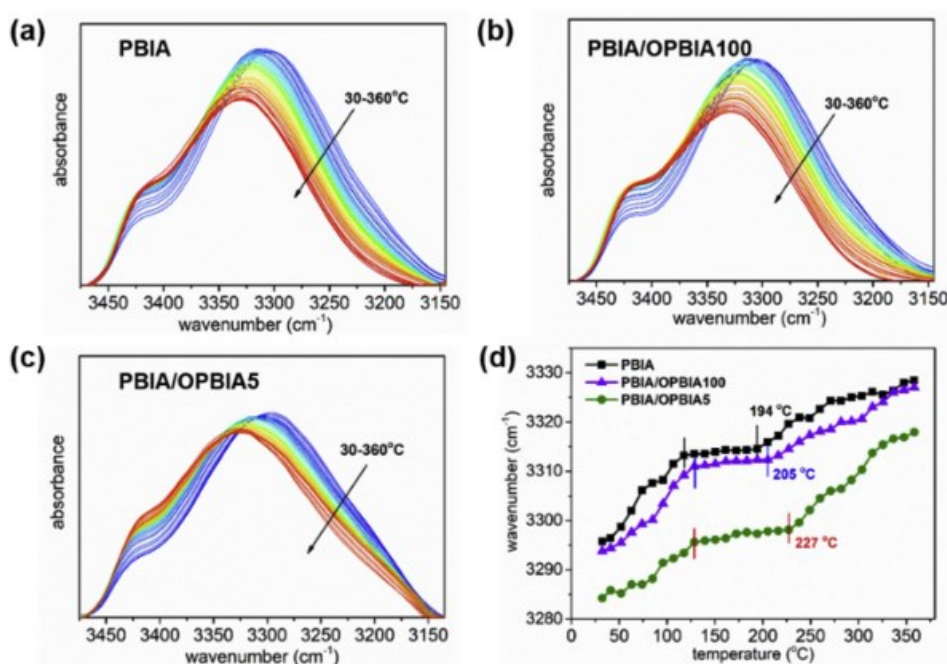


- ✓ Ponte de hidrogênio
- ✓ Elevada resistência à tração
- ✓ Elevada resistência à compressão

Fonte: adaptado de YANG et al., 2019.

Deste modo, Yang et al. (2019) desenvolveram uma fibra de aramida heterocíclica (*PBIA*) e avaliaram o desempenho da formação de ligações de hidrogênio através da análise da espectroscopia no infravermelho, Figura 2.29, em função da variação da temperatura na faixa de 30 °C a 360 °C, juntamente com a adição de oligômeros à fibra em dois diferentes graus de polimerização 5 e 100, respectivamente, *OPBIA5* e *OPBIA100*.

Figura 2.30 - Variação do espectro em função da temperatura e indício da formação de ligação de hidrogênio com adição de oligômero *OPBIA*: (a) Fibra sintética *PBIA*, (b) Adição de *OPBIA100*, (c) Adição de *OPBIA5* e (d) estabilidade térmica da fibra, *PBIA/OPBIA100* e *PBIA/OPBIA5*.



Fonte: adaptado de YANG et al., 2019.

Segundo Yang et al. (2019) quatro diferentes tipos de ligação de hidrogênio podem ocorrer com a adição do oligômero heterocíclico, sendo uma delas observada na região do número de onda entre 3 300 cm<sup>-1</sup> a 3 325 cm<sup>-1</sup>, correspondente ao estiramento da ponte de hidrogênio com a amida secundária.

O deslocamento dos picos de estiramento em função do aumento da temperatura, observados nos espectros obtidos em absorbância na Figura 2.30, denota um ponto de inflexão (d) referente a estabilidade térmica da fibra. Dentre os oligômeros avaliados, o *OPBIA5* apresentou a maior estabilidade alcançada, equivalente a 227 °C (YANG et al., 2019).

Além disso, a razão entre o pico de estiramento do grupo funcional amida (~ 3 425 cm<sup>-1</sup>) pelo pico de estiramento das ligações de hidrogênio é maior na fibra *PBIA* e *PBIA/OPBIA100*, demonstrando uma menor eficiência na formação das interações

intermoleculares. Por outro lado, observou-se também que o efeito da plasticidade provocado à fibra com a adição do *OPBIA5* beneficia a mobilidade da cadeia por meio das interações intermoleculares, ocorrendo a redução da  $T_g$  (YANG et al., 2019).

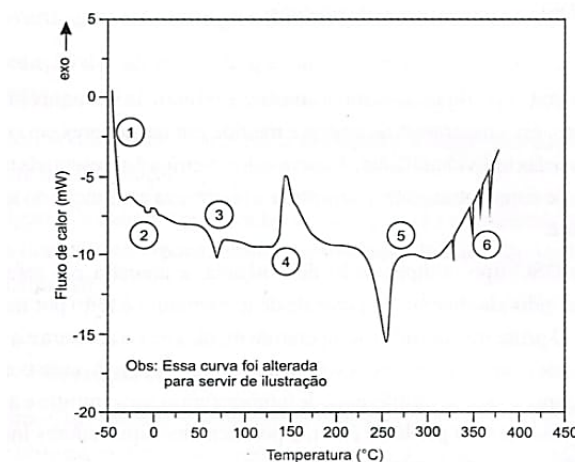
### 2.3.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise térmica de calorimetria exploratória diferencial caracteriza-se por dois diferentes equipamentos, os quais são definidos por fluxo de calor ou compensação de potência. A distinção entre as técnicas consiste no aquecimento da amostra e da câmara de referência, mas coincidem na manutenção isotérmica das duas câmaras (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

No fluxo de calor, o aquecimento é realizado pelo mesmo reservatório térmico, enquanto a temperatura é aferida individualmente por termopares, deste modo, a curva calorimétrica representa a diferença de temperatura entre a amostra e a referência. No modo de compensação de potência, cada câmara é aquecida de forma individual, o equipamento parametriza o aquecimento a partir de dois mecanismos, no qual um está responsável por controlar a média da diferença de temperatura entre as câmaras e no outro o ajuste de potência de cada aquecedor, assim determinando a curva calorimétrica (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

A curva calorimétrica hipotética, representada na Figura 2.31, demonstra os possíveis eventos e transições que podem ocorrer durante as análises devido aos fatores específicos de cada material, como densidade, calor específico e impurezas, assim como os parâmetros instrumentais, por exemplo, o porta-amostra e taxa de aquecimento. Na curva estão presentes seis hipóteses (eventos).

Figura 2.31 - Curva calorimétrica hipotética de DSC



Fonte: MOTHÉ; AZEVEDO, 2009.

O primeiro evento indica um decréscimo expressivo da linha de base, comumente decorrido do contraste entre o calor específico da amostra e do cadinho (porta amostra) de referência, nesse caso recomenda-se o uso de um cadinho de referência com uma massa equivalente a 110 % da massa da amostra (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

O segundo evento está associado a umidade presente na amostra, ou quando erroneamente a amostra é inserida com a câmara em temperatura inferior a 0°, permitindo a condensação de umidade presente no ar (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

O terceiro evento indica a  $T_g$  ou pico endotérmico que denota o alívio de tensões das tensões concentradas, originadas na fabricação, ou decorrentes do histórico térmico de um material amorfo ou semicristalino. Nesta transição de fase, de uma condição rígida a um estado flexível, ocorre a mobilidade da região amorfa (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

A transição de número quatro refere-se ao pico exotérmico de formação dos cristais, quando se refere a um termoplástico semicristalino, ou ainda, no caso dos termofixos, representa a fase de cura. Mudanças no nível da linha de base após picos endotérmicos ou exotérmicos podem representar problemas com a variação de massa, razão de aquecimento/resfriamento, além da possível alteração do calor específico da amostra, condição indicada pelo evento de número cinco (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

O último ponto hipotético da curva calorimétrica, indicado pelo número seis, resulta em geral das condições experimentais, por exemplo, o desprendimento de gases do cadinho, o que acarretam picos endotérmicos agudos durante uma reação exotérmica (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

## 2.4 TERMOPLÁSTICOS, FIBRAS SINTÉTICAS, FUNCIONALIZAÇÃO E IMPREGNAÇÃO

Neste tópico são apresentadas pesquisas sobre tratamento superficial (funcionalização) das fibras e métodos de impregnação de polímeros em fibras.

As fibras nada mais são do que polímeros altamente cristalinos que sofreram um pós-processamento de estiramento, o qual lhes dão a razão de proporção 100:1 entre o comprimento e o diâmetro, respectivamente. Devem apresentar alto peso molecular para que possam suportar às tensões de pré-deformação por estiramento. Além disso, durante a conformação, a ordenação das cadeias lineares simétricas, juntamente com os grupos polares que contribuem com forças intermoleculares entre aquelas, resultam em um expressivo aumento da resistência à tração, assim como sua cristalinidade (CALLISTER; RETHWISCH, 2021).

De acordo com Tang e Kardos (1997 apud QIAO; LI; LI, 2019), as interfaces entre os constituintes do compósito estão sujeitas ao mecanismo de transferência dos esforços da matriz para o reforço. Desse modo, fibras com superfícies lisas devem receber algum tratamento eficaz que aprimore a molhabilidade entre os constituintes e assim possam alcançar máxima adesão mecânica e química.

Segundo Lv et al. (2021), devido a estrutura laminar dos compósitos de polímeros reforçados com fibras, as propriedades mecânicas gerais são diretamente afetadas pela resistência ao cisalhamento interfacial entre matriz e reforço, assim como a tenacidade ao cisalhamento (Modo III de abertura de trinca) na interface.

Dessa forma, com foco em aprimorar a adesão, diversas pesquisas como Dong et al. (2019), Yamamoto et al. (2019), Sun et al. (2017), Oldham et al. (2019), Xing et al. (2015), Mader et al. (2007), Cheng et al. (2018) e Eyckens et al. (2019) relataram a estratégia de modificação superficial do reforço (fibra). Dentre as técnicas citadas na literatura encontram-se a (a) aplicação de ligantes, (b) tratamentos de ataque à plasma, (c) aplicação de raios gama, (d) aplicação de luz UV e (e) enxerto químico (LV et al., 2021).

#### **2.4.1 Biopolímero termoplástico Ácido polilático (PLA)**

O *PLA* é um polímero termoplástico de cadeia alifática (linear) de grupo funcional ésteres oriundos de fontes renováveis e biodegradáveis, o que o torna uma excelente opção perante os polímeros derivados do petróleo. Sua formação a partir de fontes renováveis provém da polimerização de abertura dos anéis lácteos e os monômeros a partir da fermentação dos açúcares (LUNT, 1998 apud CARRASCO, 2009, p. 116). Como derivado de biomassa, a produção do bioplástico *PLA* compreende três etapas: fermentação, separação e polimerização (BALLA et al., 2021).

O composto ácido lático é um isômero quiral que se apresenta de duas formas, ácido L-lático e ácido D-lático, a essência de suas particularidades está associada com o plano de polarização da luz, levogira e dextrogira, respectivamente. O ácido lático proveniente do petróleo apresenta 50 % de cada isômero, para aqueles originados pela fermentação predomina-se o ácido L-lático. Essa composição determina a cinética de cristalização, que por sua vez influencia a *T<sub>m</sub>* do polímero (LUNT, 1998).

A forma dextrogira apresenta *T<sub>m</sub>* em torno de 180 °C. A cristalinidade pode ser desenvolvida por agentes de nucleação, porém é mais eficaz com uma indução de tensão

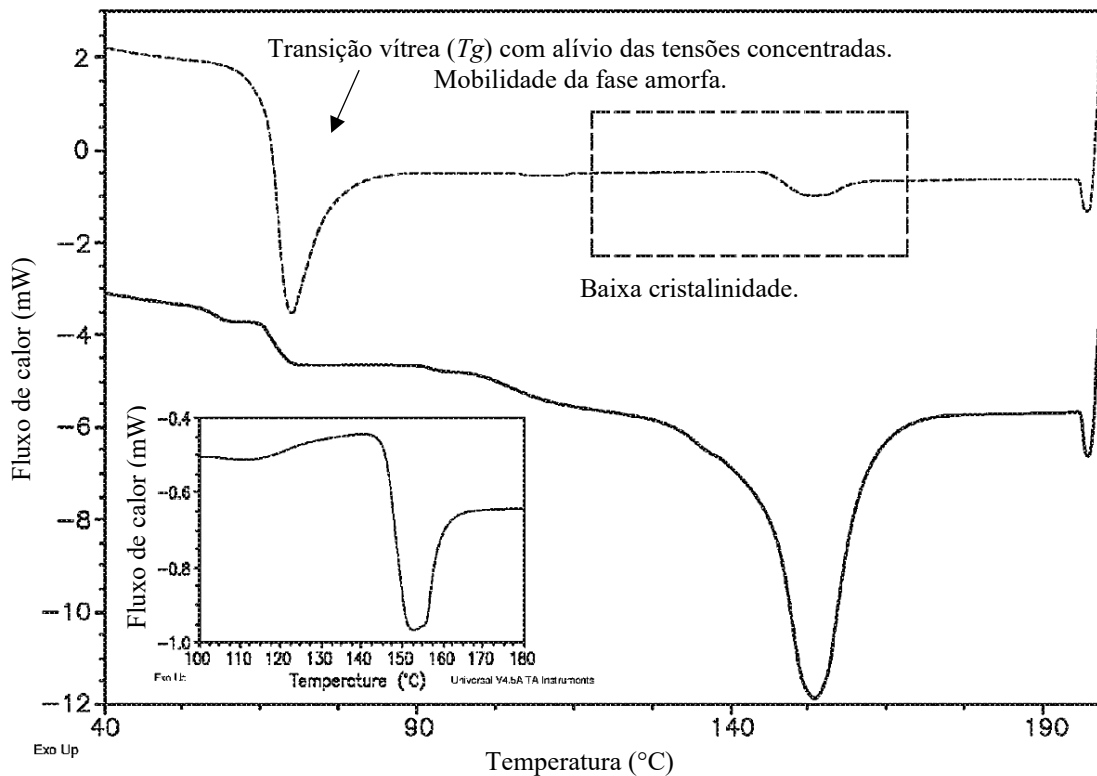
mecânica durante a polimerização a 10 °C acima da  $T_g$  seguida de aquecimento. O processo assemelha-se a fiação de fibras (LUNT, 1998).

Existem diversos polímeros termoplásticos aplicados ao *FFF* sendo os mais utilizados o Acrilonitrila-butadieno-estireno (*ABS*) e o *PLA*. O polímero *ABS* apresenta vantagem às propriedades mecânicas, em geral, comparado com o *PLA*, todavia, o polímero *ABS* apresenta a desvantagem ao liberar gases tóxicos de forte odor na degradação durante a impressão e maior retração volumétrica. Desta forma, o *PLA* tem sido o material mais utilizado nas impressoras de mesa (LUO; PEI, 2017).

Embora o *PLA* tenha se destacado no método *FFF* devido a fase amórfica do biopolímero, presente na maioria dos filamentos convencionais, mais precisamente quando o isômero dextrogiro exceda 15 % do volume, a  $T_g$  é baixa, em torno de 55 °C a 65 °C e sua tendência a cristalização é pequena. Esses fatores levam ao amolecimento precoce do filamento dentro do tubo guia do extrusor, uma vez que este atinge a  $T_g$  por condução, provocando a má qualidade da peça impressa e o entupimento do extrusor (LUO; PEI, 2017).

De acordo com a patente de Luo e Pei (2017) propuseram um método de pós-processamento nos filamentos de *PLA* que fosse capaz de atingir altos graus de cristalinidade. O método é descrito como um tratamento térmico de recozimento no filamento enrolado em um carretel, após o processo de extrusão por fusão, com temperatura dentro da faixa da  $T_g$ , por um tempo suficiente prologando capaz de cristalizar o *PLA*. O filamento final pode apresentar grau de cristalinidade entre 5 % e 40 %. A cristalinidade pode ser determinada pela integração da curva *DSC*.

Na Figura 2.32 a curva calorimétrica obtida por Luo e Pei (2017) é apresentada, onde os filamentos sem (linha tracejada) e com (linha sólida) tratamento térmico são comparados.

Figura 2.32 - Curva DSC para filamentos de *PLA* com e sem tratamento térmico de recozimento.

Fonte: adaptado de LUO; PEI, 2017.

Segundo Luo e Pei (2017) a principal diferença está no comportamento de fusão. Acredita-se que para o filamento com maior  $T_g$  e grau de cristalinidade, o objeto impresso alcançará resistência apropriada mais rapidamente.

Conforme Callister e Rethwisch (2021, p. 470), o pós-processamento de recozimento dos polímeros proporciona o aumento do grau de cristalinidade, além da ordenação das cadeias, consequentemente, leva ao aumento do limite de tração e limite de escoamento, porém ocasiona a redução da ductilidade. Denota-se que esta resposta ao recozimento é antagônica aos metais.

Entretanto, no caso das fibras poliméricas que sofreram o processo de fiação e deformação por estiramento, o recozimento se torna uma desvantagem, pois o aumento da temperatura irá provocar perda das orientações das cadeias e grau de cristalinidade.

Segundo Carrasco et al. (2009), o *PLA* se destaca entre outros polímeros com suas propriedades mecânicas, porém destaca-se sua fragilidade à estabilidade térmica. Santana et al. (2018) avaliaram através de caracterizações químicas, térmicas e mecânicas o biopolímero *PLA* processado pelos métodos de injeção e impressão 3D. Desse modo, o *PLA* demonstrou fragilidade a estabilidade térmica à degradação térmica, principalmente no processo de fabricação por injeção.

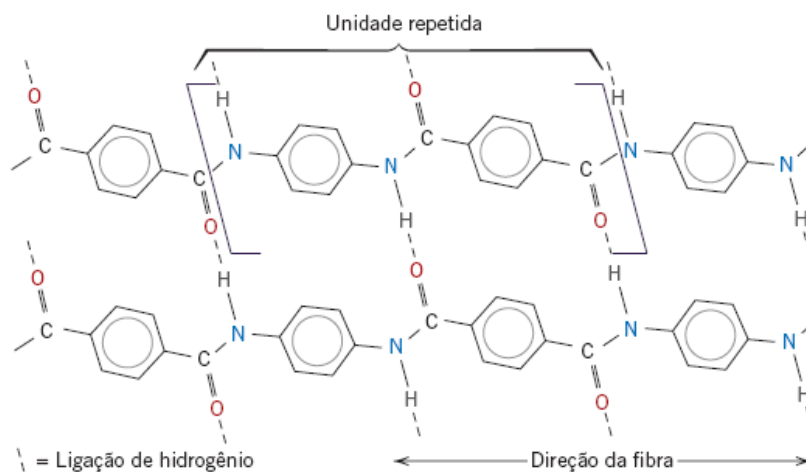


De acordo com Carrasco et al. (2009), considerável desumidificação do polímero impossibilita a degradação do polímero por hidrólise, tal fato, justifica-se pela ausência de picos no espectro infravermelho correspondentes a novos grupos de hidroxila, provenientes de ácidos carboxílicos ou álcoois, caracterizando produtos da esterificação.

#### 2.4.2 Fibras de Kevlar®

As fibras de Kevlar® foram criadas por volta da década de 1970 e chamara a atenção pela elevada relação resistência mecânica por densidade relativa. Sua estrutura química é denominada de poli (parafenileno tereftalamida) e está representada na Figura 2.33. Comercialmente são denominadas de Kevlar ou Nomex (CALLISTER; RETHWISCH, 2021).

Figura 2.33 - Estrutura química da fibra de Kevlar®



Fonte: CALLISTER; RETHWISCH, 2021.

As fibras são relativamente frágeis à compressão, entretanto, desempenham bem quanto a tenacidade ao impacto, fluência, fadiga e resistência à combustão, mesmo sendo uma fibra termoplástica. Sua faixa de temperatura estável e sem perda de resistência mecânica está compreendida na faixa de  $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . As fibras sofrem com ataque químico e são solúveis em ácidos e, ou bases fortes (CALLISTER; RETHWISCH, 2021).

Algumas das aplicações do Kevlar® são: coletes balísticos, vasos de pressão, artigos esportivos e revestimento de embreagens. Na Figura 2.33 são enfatizadas as ligações intermoleculares, ligações de hidrogênio e dos grupos polares carbonila responsáveis pelo alto grau de cristalinidade (CALLISTER; RETHWISCH, 2021).

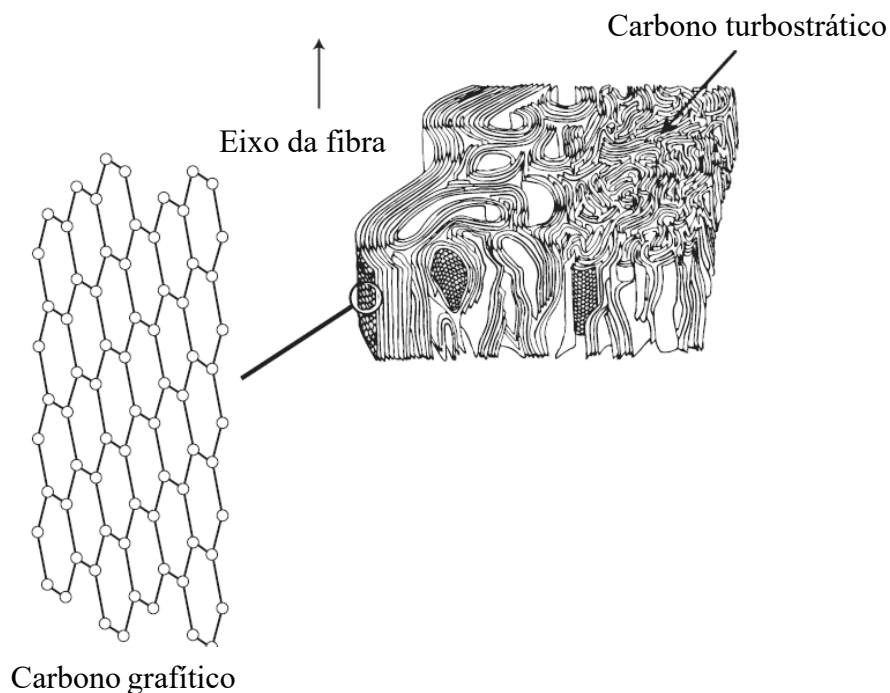
### 2.4.3 Fibras de carbono

As fibras de carbono possuem diâmetros típicos de 4  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ . São classificadas em quatro níveis em ordem crescente do módulo elástico ( $E$ ): (a) padrão, (b) intermediário, (c) alto e (d) ultra-alto. Além disso, detêm a capacidade de manter suas propriedades mecânicas em elevada temperatura, da ordem de 500  $^{\circ}\text{C}$  (CALLISTER; RETHWISCH, 2021).

São formadas a partir de arranjos estruturais de camadas de grafeno, que dependendo do tratamento térmico e precursor orgânico (raiom, poliacrilonitrila e piche), podem apresentar-se em estruturas ordenada ou desordenada, respectivamente, grafitica e turbostrática, ou ainda, com os dois arranjos na forma híbrida (CALLISTER; RETHWISCH, 2021).

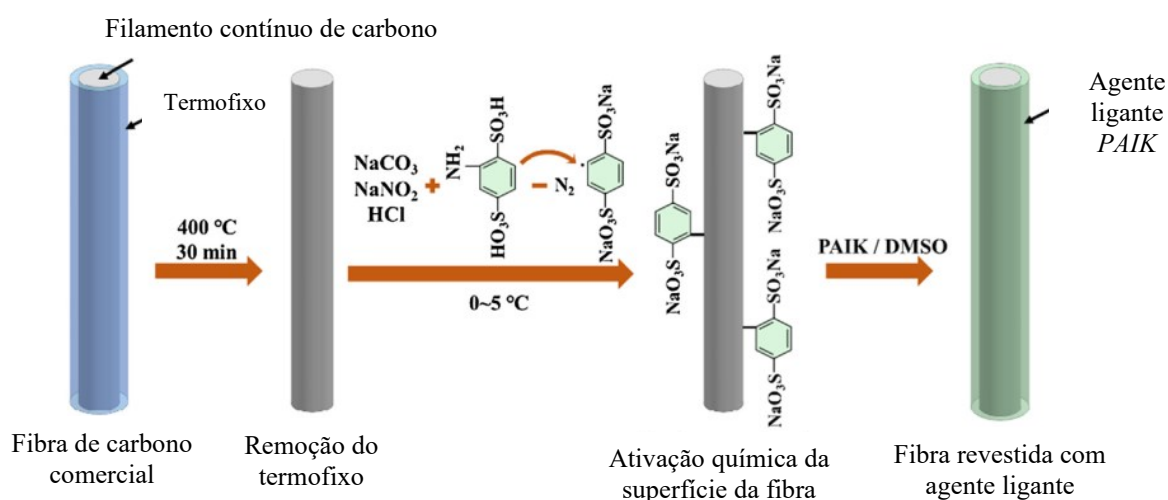
Na Figura 2.34 é representado o esquema de uma fibra de carbono híbrida. No carbono grafitico, o arranjo ordenado para as camadas de grafeno está sob a estrutura da grafita, onde os planos paralelos são constituídos por forças de *Van der Waals*, resultando em maior  $E$ . No modo turbostrático, as camadas de grafenos estão contorcidas entre si e resulta em maior resistência mecânica. Comercialmente, essas fibras são revestidas por resina epóxi que dão proteção e eventualmente conferem melhor adesão à matriz. Aplicações extensivas desse reforço em materiais compósitos tem sido fabricado por *FW* nos setores, por exemplo, esportivos, vasos de pressões e estruturas de aeronaves (CALLISTER; RETHWISCH, 2021).

Figura 2.34 - Representação esquemática da estrutura química da fibra de carbono híbrida.



Wang et al. (2020b) afirmam que as fibras de carbono são quimicamente inertes e não formam facilmente ligações químicas com grupos polares de outras moléculas, então, necessitam de dois pré-requisitos para que possam ter melhor adesão à matriz polimérica: ativação superficial e revestimento de um agente ligante. A funcionalização da superfície da fibra de carbono com agente ligante *PAIK* para o revestimento de matriz *PEEK* é representada na Figura 2.35.

Figura 2.35 - Funcionalização da superfície da fibra de carbono com agente ligante *PAIK* para o revestimento de matriz *PEEK*.



Fonte: adaptado de WANG et al., 2020.

O aprimoramento da adesão na interface do reforço com a matriz de termoplástico *PEEK* a partir do revestimento da fibra de carbono com polímero heterocíclico derivado da matriz, Poli(aril-indol cetona) (*PAIK*), ocorre pelo processo de ativação superficial da fibra com o precursor sulfonato de sódio. A vantagem do *PAIK* é sua temperatura de degradação térmica acima de 500 °C, semelhante ao *PEEK*, na qual a  $T_m$  da matriz para produção do compósito é da ordem de 400 °C (WANG et al., 2020).

O agente ligante original da fibra é a resina epóxi que tem degradação térmica em 200 °C, dessa forma, durante a *AM FFF* com termoplásticos de fusão superior a 200 °C, sua degradação leva ao aprisionamento de vazios. O ganho de adesão na interface *PEEK* com a fibra provém da interação cátion- $\pi$  com a ativação do polímero *PAIK* na superfície da fibra, que também elevou a rugosidade, aprimorando no intertravamento mecânico (WANG et al., 2020).

Ainda que a maioria dos mecanismos de ativação superficial das fibras de carbono possam produzir ligações de hidrogênio, análises de *XPS* demonstraram por meio da

quantificação de energia que a melhor adesão na interface do compósito está associada a interações do tipo cátion- $\pi$  (WANG et al., 2020).

Song et al. (2010) estudaram a contribuição do aumento da rugosidade da fibra de carbono na adesão da interface com resina epóxi, por meio de intertravamento mecânico e melhoria da molhabilidade das fibras. A superfície da fibra foi modificada através de amônia aquosa. Quanto maior a exposição à amônia, maior a rugosidade, porém constatou-se que acima de 48 horas a resistência à tração das fibras foi reduzida devido o maior efeito da corrosão.

A molhabilidade foi avaliada em dois parâmetros: o ângulo de contato e a energia superficial das fibras. Por meio dos resultados comparativos, para o ângulo de contato, entre um componente polar, água deionizada, e outro apolar, etilenoglicol, percebe-se a diminuição do ângulo de contato, enquanto aumenta o tempo de exposição à amônia, sem que nenhum grupo ativo fosse introduzido neste processo (SONG et al., 2010).

O ângulo de contato do etilenoglicol é muito menor, quando comparado a água deionizada para ambas as fibras, com e sem exposição, ou seja, comprovando que a superfície da fibra tem baixa polaridade. A energia superficial também aumenta proporcionalmente com aumento da exposição, indicando que o aumento da rugosidade confere capacidade de superação da tensão superficial (SONG et al., 2010).

As moléculas presentes na superfície da fibra foram analisadas através da técnica de *XPS* e a partir dos espectros semelhantes das amostras com e sem exposição à amônia, constatou-se que não houve alteração química com a ativação da superfície, inferindo que apenas a mudança física na rugosidade foi responsável pela melhoria na interface do compósito (SONG et al., 2010).

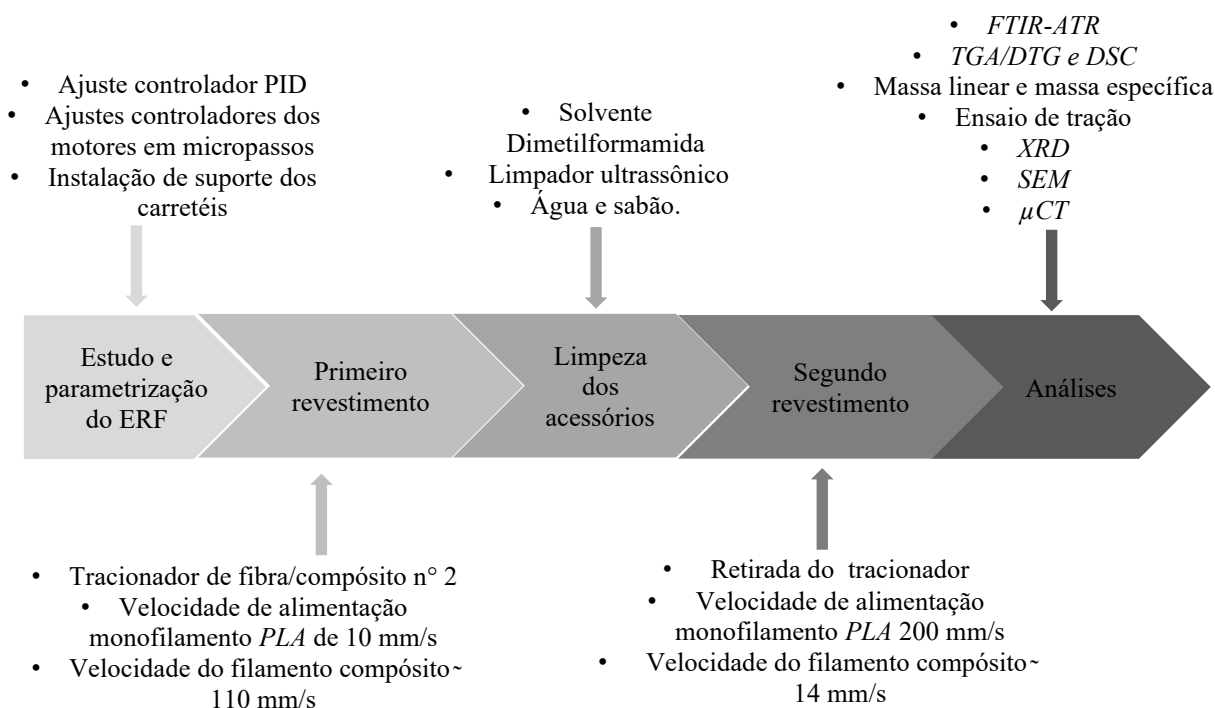
### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Para que o ERF fosse estudado na busca pela manufatura de filamentos compósitos com reforço, principalmente, por fibras contínuas foram selecionados o monofilamento termoplástico *PLA* com carga de fibras curtas de carbono e o multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29. Para isso dois processos de revestimento foram avaliados. Ensaio de caracterização da matéria-prima e do filamento compósito foram executados para avaliação do revestimento.

Os trabalhos concentraram-se na análise do filamento compósito obtido pela formação das fases matriz termoplástica reforçada com fibras curtas de carbono e do reforço contínuo de Kevlar29, mediante a investigação de adesão química, porosidade e resistência mecânica de tração. A adesão química foi avaliada através da identificação da estrutura molecular dos componentes e alteração nas transições térmicas de primeira e segunda ordem para o termoplástico. A porosidade foi estudada para compreender os efeitos durante o revestimento. O ensaio de resistência de tração foi realizado para caracterizar os comportamentos mecânicos, limite de resistência e módulos de elasticidade. No ERF foram estudados dois diferentes processos de revestimento com alteração de alguns dos principais componentes e variação das velocidades de revestimento.

Na Figura 3.1 está apresentado, de forma esquemática, a sequência do processo de manufatura do filamento compósito híbrido de fibras curtas e contínuas desta pesquisa de mestrado.

Figura 3.1 - Etapas e características da manufatura do filamento compósito híbrido de fibras curtas e contínuas.

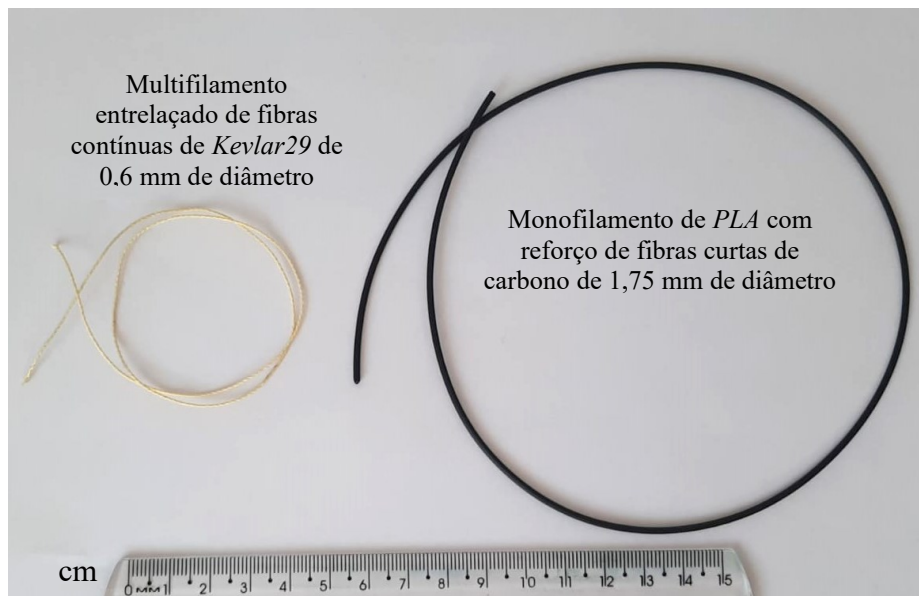


O ERF, esquematizado na Figura 3.3, que permitiu a manufatura do filamento compósito com reforço híbrido de fibras curtas de carbono e contínua de Kevlar29 foi desenvolvido e construído pelo Professor Dr. Arthur Alves Fiocchi e está disposto no Laboratório de Ensino e Pesquisa em Usinagem (LEPU), no Bloco 10 da Universidade Federal de Uberlândia, especialmente para pesquisas na área de fabricação de matéria-prima de compósitos reforçados com fibras contínuas revestidas com matriz polimérica.

A matéria-prima selecionada para a manufatura do filamento compósito de reforço híbrido foram o monofilamento de polímero termoplástico *PLA* de 1,75 mm de diâmetro com carga de fibras curtas de carbono, da fabricante GTMax3D® e o multifilamento de quatro feixes de fibras contínuas entrelaçadas de Kevlar29 *type* 956 da fabricante DuPont™, com 0,60 mm de diâmetro, adquirido do fornecedor 9KM-DWLIFE®.

O monofilamento termoplástico de *PLA* com carga de fibras curtas de carbono foi adotado para a formação do compósito de reforço híbrido de fibras curtas e contínuas. O multifilamento de Kevlar29 utilizado foi devido condições de acesso e diâmetro apropriado para o bocal de extrusão de material da futura aplicação na *AM*. As matéria-prima são apresentadas na Figura 3.2.

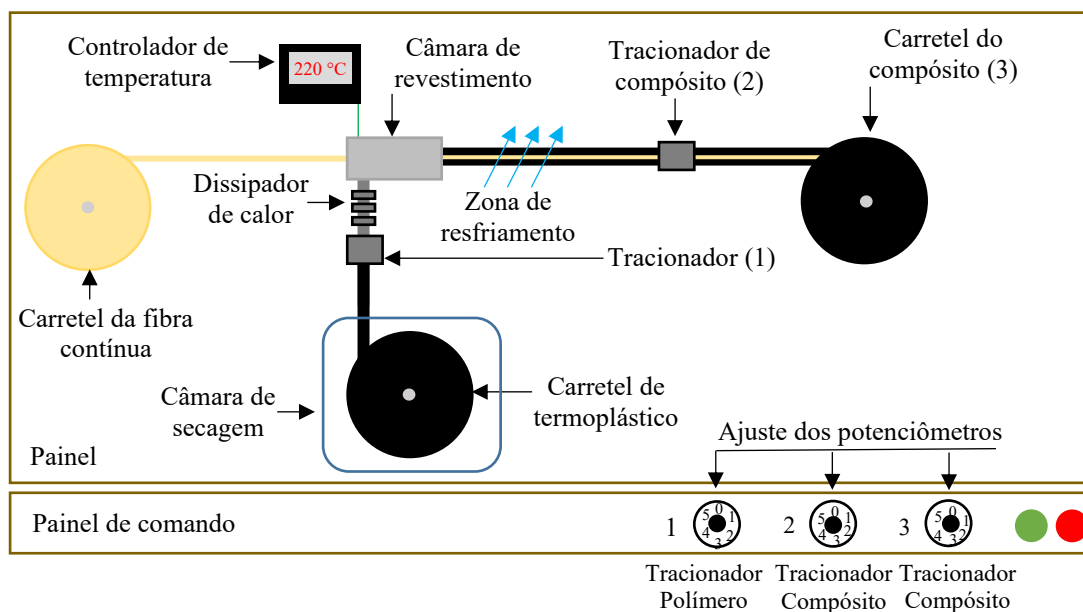
Figura 3.2 - Matéria-prima para a fabricação do filamento pré-impregnado *CFRP*: monofilamento de *PLA* com reforço de fibras curtas de carbono e multifilamento de Kevlar29.



### 3.1 PROCESSOS DE REVESTIMENTOS DA FIBRA CONTÍNUA DE KEVLAR29

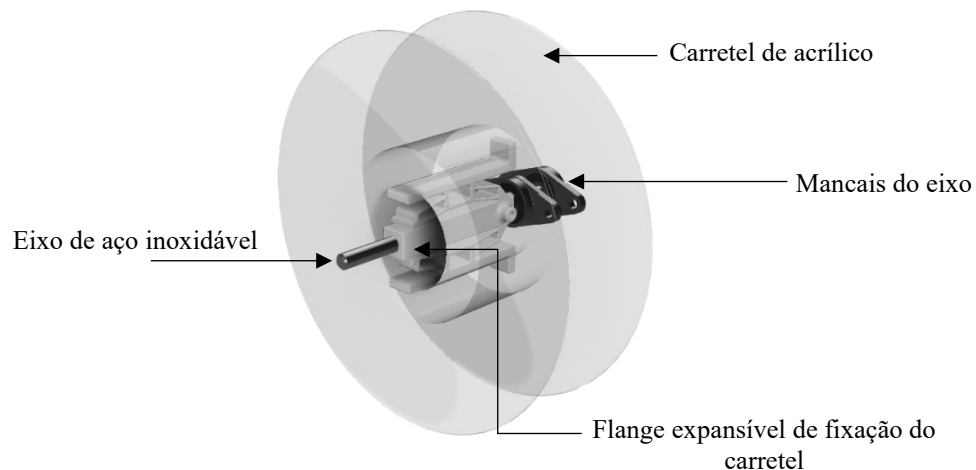
Neste tópico são apresentados dois processos de revestimento da fibra contínua com termoplástico, sendo designados de primeiro e segundo revestimento. Também são apresentados na Figura 3.3 os principais componentes do ERF desenvolvida para revestimento polimérico de fibras contínuas.

Figura 3.3 - Representação esquemática do processo de revestimento de fibra contínua com termoplástico em bancada experimental para fabricação de matéria-prima compósita para *AM*.



O carretel do multifilamento de fibra contínua de Kevlar29 foi acoplado ao flange expansível manufactured por *AM FFF* com termoplástico *ABS* fixado em um eixo de rotação livre, conforme esquematizado na Figura 3.4.

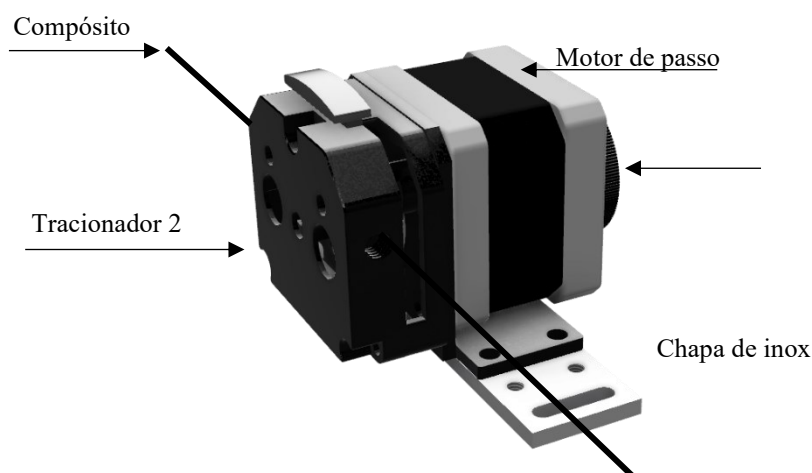
Figura 3.4 - Carretel de acrílico para suporte da fibra no revestimento e recolhimento de compósito.



Uma vez o multifilamento de Kevlar29 transpassado pela câmara de revestimento e movimentador de compósito fez-se o seu alinhamento e nivelamento em todo o percurso do ERF, desde o carretel de fibra contínua até o carretel de compósito. Este ajuste do multifilamento ao ERF foi realizado pelo controle manual de posição da câmara de revestimento por meio dos parafusos M4 de aço inoxidável no flange com furos oblongos e do movimentador de compósito fixo em uma chapa de aço inox, representado pela Figura 3.5, capaz de regular o alinhamento horizontal e vertical do filamento em relação ao bocal de saída da câmara.



Figura 3.5 - Perspectiva isométrica do tracionador 2 da fibra contínua revestida montada sobre a chapa de aço inox responsável pelo alinhamento e nivelamento.



A fibra foi tracionada na entrada do tracionador (2) e empurrada na saída do mesmo, o potenciômetro do tracionador de compósito (2) foi responsável pelo ajuste de velocidade de translação. O conjunto do tracionador(2), responsável pelo tracionamento da fibra/compósito, detém de dois rolamentos, cada um inserido ao eixo de uma engrenagem, que recebeu o torque na proporção 3:1 por intermédio do trabalho do eixo do motor de passo modelo NEMA 17. O filamento percorreu sobre a curvatura destes rolamentos.

O multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29, por sua vez, foi responsável pelo arrastamento do termoplástico fundido internamente à câmara de fundição, deste modo o revestimento ocorreu paralelamente ao sentido de translação da fibra e moldado conforme o diâmetro do orifício do bocal de saída.

A câmara de revestimento é um paralelepípedo da liga metálica de cobre, que recebeu uma fina camada de níquel por deposição eletroquímica no sentido de atribuir maior resistência a oxidação e atuar como barreira térmica por radiação. A fusão do termoplástico ocorreu pelo aquecimento da câmara através da transferência de calor de resistências cerâmicas e a temperatura foi por um termopar tipo K em malha fechada e controlada por meio de um controlador PID.

O controlador PID de temperatura auxiliou a mantê-la na  $T_m$ . O segmento de refrigeração decorre pela troca de calor com a vizinhança dentro de um canal, sendo o fluido ar.

O carretel de monofilamento da matriz de termoplástico *PLA* permaneceu em uma estufa de filamentos, com objetivo de mantê-lo seco e em temperatura constante de  $55\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Os bocais utilizados na câmara de revestimento foram acessórios de impressoras 3D produzidos em latão com orifícios de 0,80 mm de diâmetro interno. O ajuste de vedação da câmara foi limitado pela fabricação de arruelas de aço inoxidável inseridas nos bocais.

O monofilamento termoplástico de *PLA* foi inserido no canal de poli-tetra-flúor-etileno (*PTFE*) até o extrusor número 1 que empurrou o material até o interior da câmara de revestimento.

### 3.1.1 Processo do primeiro revestimento no Equipamento de revestimento de fibras

No primeiro revestimento fez-se o uso do tracionador de compósito (2) de fibra/compósito, o carretel de alimentação da fibra (reforço contínuo) não dispunha de um sistema de embreagem para manter a velocidade angular do eixo constante. Para a determinação da velocidade de revestimento (velocidade do multifilamento de Kevlar29), adotou-se o equacionamento da conservação de vazões mássicas de alimentação e extrusão, representado pela Equação 3.1. Na entrada da câmara de revestimento considerou-se as vazões de alimentação do multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 e do monofilamento termoplástico de *PLA* e, na saída adotou-se a vazão do filamento compósito.

$$Q_{\text{fibra}} + Q_{\text{polímero}} = Q_{\text{compósito}} \quad (3.1)$$

Em que:

- $Q_{\text{fibra}}$ ,  $Q_{\text{polímero}}$  e  $Q_{\text{compósito}}$  = vazões volumétricas ( $\text{mm}^3/\text{s}$ ).

Considerando que as velocidades lineares de alimentação da fibra e de extrusão do compósito são iguais, pois o tracionador de compósito (2) quem determina a velocidade angular do carretel de alimentação da fibra, convencionou-se e fixou a velocidade linear com a qual o polímero deve ser adicionado à câmara de revestimento em 10 mm/s, para isto com o potenciômetro (1) foi posicionado no nível 4 e, após obter matematicamente a taxa de revestimento do compósito através da Equação 3.2, resultante do desenvolvimento da equação

da conservação de massa, a velocidade de recolhimento do compósito tracionado foi de 109,54 mm/s, para isto o ajuste do potenciômetro (2) foi estabelecido entre os níveis 8 e 9.

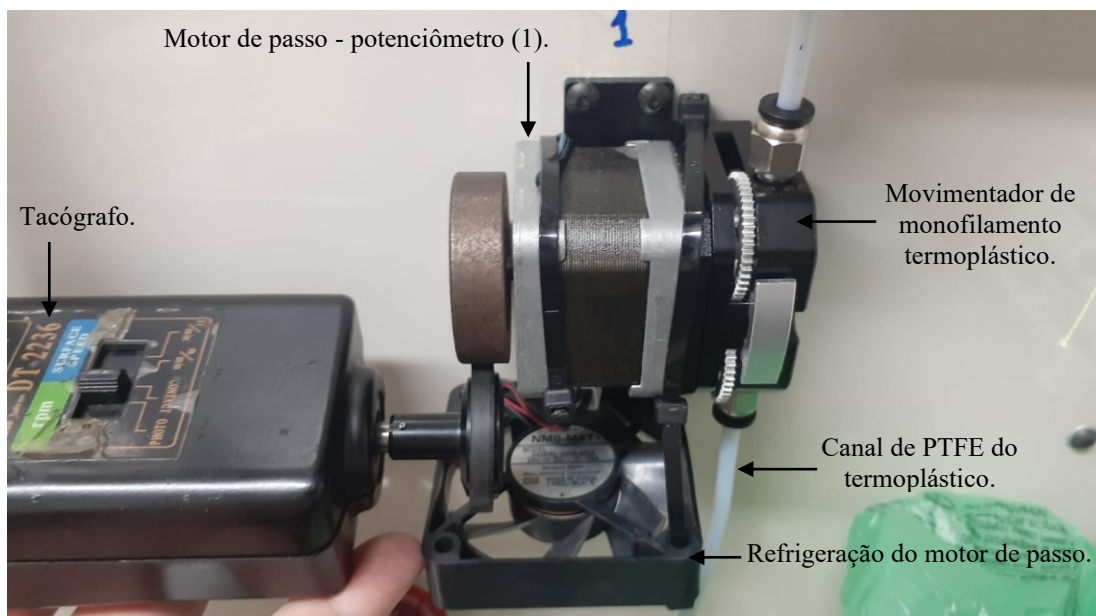
Com a velocidade do compósito, assim como a velocidade de alimentação do *TP* pré-estabelecida, ambas foram ajustadas com auxílio de um tacógrafo digital, Lutron DT-2236, por intermédio dos respectivos potenciômetros de cada motor de passo. A etapa do procedimento de parametrização das velocidades nos potenciômetros está ilustrada na Figura 3.6. A temperatura da câmara de revestimento foi mantida em 220 °C no controlador PID durante o revestimento e a taxa de resfriamento foi subordinada apenas à troca de calor por convecção forçada com o ar ambiente no interior do canal de refrigeração.

$$V_{\text{fibra}} = \frac{V_{\text{polímero}} \cdot A_{\text{polímero}}}{(A_{\text{compósito}} - A_{\text{fibra}})} \quad (3.2)$$

Em que:

- $V_{\text{fibra}}$  = taxa de revestimento (mm/s), ajustada pelo tracionador de compósito (2)
- $V_{\text{polímero}}$  = velocidade de alimentação do polímero termoplástico.
- $A_{\text{polímero}}$  = área da seção transversal do monofilamento PLA.
- $A_{\text{fibra}}$  = área da seção transversal do multifilamento de fibra.
- $A_{\text{compósito}}$  = área da seção transversal do compósito conforme bocal.

Figura 3.6 - Procedimento de análise das velocidades de alimentação de monofilamento termoplástico e tracionamento/revestimento de multifilamento fibra contínua e compósito.



### 3.1.2 Processo do segundo revestimento com adaptação ao ERF

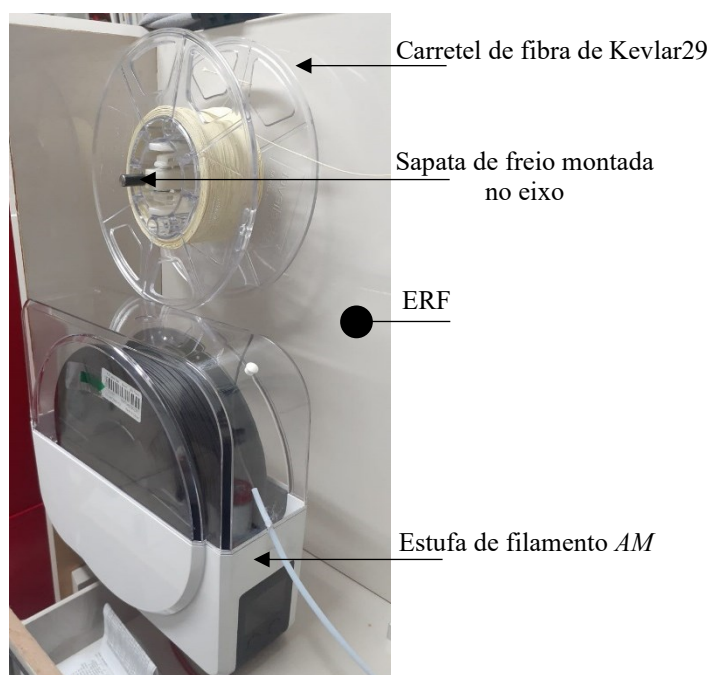
No segundo processo de revestimento o compósito foi tracionado diretamente pelo carretel recolhedor do filamento revestido, regulado pelo potenciômetro (3) indicado na Figura 3.1, o qual é controlado por um motor de passo NEMA 23, de maior torque.

O ajuste de velocidade desta vez foi estabelecido com o potenciômetro (1) de alimentação do filamento termoplástico fixado no nível dez, que resultou em uma velocidade de alimentação da matriz de aproximadamente 200 mm/s e o potenciômetro (3) do recolhedor de filamento compósito fixado no nível 4, que resultou em uma velocidade de revestimento e recolhimento do compósito de aproximadamente 14 mm/s.

Quanto ao carretel de alimentação da fibra serviu-se de um novo recurso que designou a função semelhante a um sistema de embreagem no controle da rotação, permitindo uma velocidade angular constante durante o processo do segundo revestimento.

Na Figura 3.7 apresenta-se a região onde o sistema adotado como embreagem do carretel de alimentação da fibra contínua foi montado, o qual foram utilizados uma presilha de *PA* em contato com o eixo que pôde criar um atrito dinâmico constante, considerando, um mecanismo de sapata de freio montada sobre o eixo. A temperatura da câmara foi mantida em 220 °C e o resfriamento também se deu com a circulação e temperatura do ar ambiente, porém, desta vez com o filamento compósito percorrendo o trecho externamente ao canal.

Figura 3.7 - Sistema de embreagem do carretel de alimentação do multifilamento de fibra contínua.



### 3.1.3 Limpeza dos acessórios e técnica de transpasse da fibra à câmara de revestimento

O procedimento de limpeza seguiu as seguintes etapas: primeiro passo foi deixar os componentes mergulhados no solvente puro de Dimetilformamida ( $C_3H_7NO$ ), da fabricante VETEC em um béquer por 24 horas.

O segundo passo foi levar este recipiente com os componentes e solvente ao limpador ultrassônico KONDORTECH<sup>®</sup>, modelo CD-4820 160W de frequência 42 kHz, por 120 s, assim as menores partículas de termoplástico encrustadas na câmara foram removidas mecanicamente.

O terceiro e último estágio da limpeza foi lavar com esponja e sabão neutro, enxaguar e secar as peças com papel toalha. Após todo o processo as peças foram novamente instaladas ao ERF.

Para facilitar o transpasse do filamento na entrada da câmara foi aplicada cera de abelha para não deixar o multifilamento de Kevlar29 abrir, alterando o diâmetro externo do feixe. O comprimento adotado para aplicação da cera foi de aproximadamente 70 mm.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Com o objetivo de caracterizar os materiais nas diversas etapas do desenvolvimento desta pesquisa, foram empregadas as seguintes análises, apresentadas nos seguintes subcapítulos: 3.2.1 Análise química, 3.2.2 Análises térmica, 3.2.3 Resistência a tração, 3.2.4 Análises microestrutural.

### 3.2.1 Análise química

A análise química foi compreendida pela técnica de investigação da estrutura molecular da matéria-prima para manufatura do filamento compósito por meio da *FTIR-ATR*.

#### 3.2.1.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR)

O espectroscópio de absorção na região do infravermelho utilizado corresponde ao modelo FTIR-ATR Cary 630 da fabricante AGILENT, disposto no Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, localizado no *campus* Pontal, bloco CT-Infra III, da UFU.

A espectroscopia FTIR-ATR foi desenvolvida para avaliar e identificar os principais grupos funcionais de cada material analisado, com o objetivo de compreender alterações no espectro.

Os materiais analisados foram o monofilamento termoplástico de PLA com carga de fibras curtas de carbono, multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 e o filamento compósito de matriz termoplástica de *PLA* com reforço híbrido de fibras curtas de carbono e contínuas de Kevlar29 do segundo processo de revestimento no ERF.

Os espectros foram avaliados por transmitância, com remoção do espectro de fundo, no intervalo de números de onda entre  $500\text{ cm}^{-1}$  a  $4\,000\text{ cm}^{-1}$  e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  com 128 varreduras.

O suporte onde a amostra foi apoiada foi desinfetado com álcool isopropílico. O modelo ATR permitiu a simplificação da preparação das amostras, bastando apenas cortar pequenos filamentos e pressioná-los com a agulha do espectrômetro.

### 3.2.2 Análises térmica

As análises térmicas foram compreendidas entre as técnicas de investigação da estabilidade térmica com relação a perda de massa, *TGA*, e a definição dos pontos característicos da cinética química da matéria-prima de manufatura do filamento compósito.

#### 3.2.2.1 Análise termogravimétrica (*TGA*) e Termogravimetria derivada (*DTG*)

Os ensaios de *TGA* deram condições de avaliar a estabilidade térmica em atmosfera inerte, gás de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e atmosfera de ar sintético, além da porcentagem em massa de fibra no compósito. A Termogravimetria derivada (*DTG*) auxiliou na determinação da quantidade de massa perdida a cada evento ocorrido durante o aquecimento.

A mistura de gases da atmosfera de ar sintético é mimética ao ar atmosférico, ou seja, compõem-se de aproximadamente de 20 % de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) em  $\text{N}_2$  como balanço.

O analisador termogravimétrico TGA55 da série *DISCOVERY* do fabricante TA INSTRUMENTS® foi utilizado nos ensaios de *TGA* e *DTG*. Está instalado no Laboratório de equipamentos multiusuários (LEMUP) do *campus* Pontal, bloco CT-Infra III, da UFU, sob responsabilidade da professora Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção.

Os ensaios em atmosfera de ar sintético foram realizados para verificar a existência de degradação dos materiais próxima às condições de revestimento da fibra.

Os materiais avaliados foram o monofilamento de *PLA*, multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 e o filamento compósito de termoplástico *PLA* com reforço híbrido de fibras curtas de carbono e contínuas de Kevlar29 do segundo processo de revestimento no ERF.

O resumo dos parâmetros de cada ensaio é apresentado na Tabela 3.1. O início de todos os ensaios ocorreu à temperatura ambiente. A integral da área correspondente ao pico da curva de *DTG* foi utilizada para determinar a massa perdida do respectivo evento registrado. A temperatura do evento em que ocorre a máxima perda de massa também foi registrada.

Tabela 3.1 - Parâmetros de termogravimetria *TGA* e *DTG*.

Amostra	Massa (mg)	Taxa aquecimento	Varredura	Atmosfera
Monofilamento de <i>PLA</i> com carbono	4,457	10 °C/min	até 600 °C	Inerte
	15,654			Ar sintético
Multifilamento de Kevlar29	5,142	10 °C/min	até 600 °C	Inerte
	6,026			Ar sintético
Compósito de reforço híbrido do 2º revestimento	12,229	10 °C/min	até 600 °C	Inerte
	11,871			Ar sintético

### 3.2.2.2 Calorimetria de varredura diferencial (*DSC*)

Os ensaios de *DSC* foram empregados para caracterização dos materiais de partida (*PLA*, fibra de carbono, KEVLAR29) e dos compósitos quanto a processos de transição de fase, mudanças na linha de base associados a determinação da *Tg* do *PLA* e possíveis alterações desta na produção dos compósitos. Estes ensaios foram também realizados para investigar as interações entre o polímero e as fibras presentes no compósito produzido.

Para a realização dos ensaios de *DSC*, a faixa de temperatura de análise foi escolhida com base nos resultados dos ensaios de *TGA*, considerando temperaturas inferiores a temperatura de decomposição do polímero, evitando que este processo ocorra no ensaio de *DSC*. O Calorímetro exploratório diferencial da marca TA INSTRUMENTS®, série *DISCOVERY* e modelo DSC25 foi empregado, situado no LEMUPUFU.

As análises foram realizadas nas amostras do monofilamento de *PLA* com carga de fibras curtas de carbono, multifilamento de fibra contínua de Kevlar29 e ao filamento compósito do segundo processo de revestimento no ERF. Todas as propriedades mencionadas foram obtidas conforme a recomendação normativa da *ASTM D3418-21 Standard Test Method for*

*Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry.*

O porta-amostra utilizado foi o cadinho hermético de alumínio, tanto para a amostra, quanto para a célula de referência. As razões de aquecimento e resfriamento adotada nos ensaios foram de 20 °C/min, com vazão de gás de purga de 50 mL/min em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. A cada ensaio fez-se duas corridas de aquecimento com uma corrida intermediária de resfriamento. O primeiro ciclo de aquecimento teve por objetivo o conhecimento e a anulação do histórico térmico, além de remover as impurezas. O cálculo das entalpias foi realizado com a curva calorimétrica da segunda corrida de aquecimento.

A Equação 3.3 foi utilizada na determinação da cristalinidade do polímero na primeira e na segunda corrida de aquecimento e a Equação 3.4 na determinação da cristalinidade do compósito. O resumo dos parâmetros aplicado a cada ensaio está contido na Tabela 3.2.

$$\chi_{\%} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^{\infty}} \cdot 100 \quad (3.3)$$

$$\chi_{\%} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{(1-\varphi) \cdot \Delta H_m^{\infty}} \cdot 100 \quad (3.4)$$

Em que:

- $\chi_{\%}$  = Grau de cristalinidade;
- $\Delta H_m$  = Entalpia de fusão; (J.g<sup>-1</sup>)
- $\Delta H_c$  = Entalpia de cristalização; (J.g<sup>-1</sup>)
- $\varphi$  = Porcentagem de massa da fibra no compósito;
- $\Delta H_m^{\infty}$  = Entalpia de fusão teórica do PLA 100 % cristalino, 93,64 J.g<sup>-1</sup> (PAPON; HAQUE; SPEAR, 2020).

Tabela 3.2 - Configuração das análises de DSC.

Amostra	Massa (mg)	Razão de aquecimento/resfriamento	Faixa de análise
Monofilamento PLA com carbono	7,86	20 °C/min	20 °C a 250 °C
Multifilamento de Fibra de Kevlar29	4,65	20 °C/min	20 °C a 350 °C
Compósito de reforço híbrido do 2° revestimento	6,26	20 °C/min	20 °C a 250 °C





O comportamento mecânico de cada amostra primeiramente foi obtido pelo diagrama força por deformação relativa e, posteriormente, o diagrama tensão por deformação relativa foi obtido com a conversão da força em cada estágio de deformação pela Equação 3.5, especificada conforme a norma *ASTM D4018-17 Standard Test Methods for Properties of Continuous Filament Carbon and Graphite Fiber Tows*.

$$\sigma = \frac{P \cdot \rho_f}{M_{linear}} \text{ (MPa)}. \quad (3.5)$$

Em que:

- $P$  = carga do teste (N).
- $\rho_f$  = massa específica (g/cm<sup>3</sup>).
- $M_{linear}$  = massa linear (g/m).

O módulo de elasticidade (E) foi determinado pelo coeficiente angular da regressão linear do comportamento mecânico na fase elástica com a repetição de cinco ensaios e média aritmética dos cinco corpos de prova ensaiados para cada filamento.

#### 3.2.3.1 Massa linear

A massa linear dos materiais foi mensurada conforme orientação da norma *ASTM D4018-17*, onde cinco corpos de prova de cada material foram preparados com o comprimento de  $1 \text{ m} \pm 2 \text{ mm}$ . Os materiais foram esticados e medidos com uma trena metálica Starrett com resolução de 0,5 mm. Cada filamento foi enrolado e inserido em uma balança analítica de resolução de 0,0001 g da fabricante BEL Engineering, modelo MARK M214A, situada no bloco 5T dos Laboratórios de química e física, *campus* Santa Mônica da UFU.

#### 3.2.3.2 Massa específica em picnômetro de gás Hélio

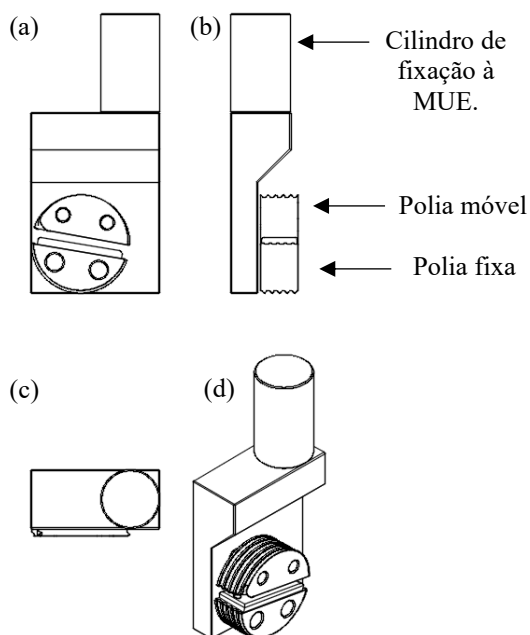
A norma *ASTM D4018-17* orienta adotar a norma *ASTM D5550-14* para determinação da massa específica em picnômetro de gás. O picnômetro a gás Hélio da marca MICROMERITICS e modelo AccuPyc 1330 com precisão de 0,03 %, situado no bloco 5K, Faculdade de Engenharia Química, *campus* Santa Mônica da UFU foi empregado seguindo as orientações da respectiva norma.

O equipamento foi programado para realizar automaticamente cinco leituras de cada material. Os porta-amstras empregados foram cápsulas em diferentes tamanhos com volumes entre  $0,5 \text{ cm}^3$  a  $100 \text{ cm}^3$ . Fez-se o levantamento da massa específica apenas dos materiais ensaiados à tração, ou seja, o multifilamento de Kevlar29, o monofilamento de *PLA* com reforço de fibras curtas de carbono e o filamento compósito manufaturado no segundo processo de revestimento. Todas as amostras foram previamente condicionadas em um ciclo térmico a  $55 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$  por 24 horas na estufa de secagem de filamentos para a *AM*, ilustrada na Figura 3.8.

### 3.2.3.3 Projeto da garra autotravante e procedimento do ensaio mecânico de tração do monofilamento de *PLA*, multifilamento de Kevlar29 e filamento compósito de reforço híbrido

A norma ASTM D4018-17 não especifica a garra ideal, somente menciona que as mais usuais são de garras pneumáticas ou hidráulicas. Deste modo, projetou-se e fabricou-se um par de garras para a realização dos ensaios mecânicos. O material utilizado na fabricação foi o aço inoxidável *AISI 420*. Na Figura 3.9 apresenta-se o desenho técnico das vistas (a) frontal, (b) lateral esquerda, (c) superior e (d) isométrica da garra autotravante para os testes de tração.

Figura 3.9 - Garra autotravante para ensaio de tração de filamentos.



De acordo com o projeto da garra, o filamento foi inserido entre e enrolado às polias, a polia móvel exerce pressão contra o segmento de filamento que está entre as polias, quando o filamento está submetido ao esforço de tração. O filamento tem a saída tangencial a polia e coaxial ao eixo do cilindro de fixação.

Conforme a representação esquemática de instalação dos corpos de prova à garra, indicada na Figura 3.10, o multifilamento de Kevlar29 foi inicialmente enrolado pela polia superior, inserindo a ponta da fibra entre as polias e sobre a sapata (quadro 1); ao final do enrolamento na polia superior foi inserido um anel elastomérico sobre o corpo de prova de forma a mantê-lo fixo em cada canal da polia (quadros 2,3 e 4). O enrolamento na garra inferior foi realizado com a mesma sequência.

Na Figura 3.11 é apresentada a configuração final da instalação dos corpos de prova ao par de garras autotravantes.

Figura 3.10 - Procedimento de instalação do multifilamento de Kevlar29 à garra de ensaio de tração.

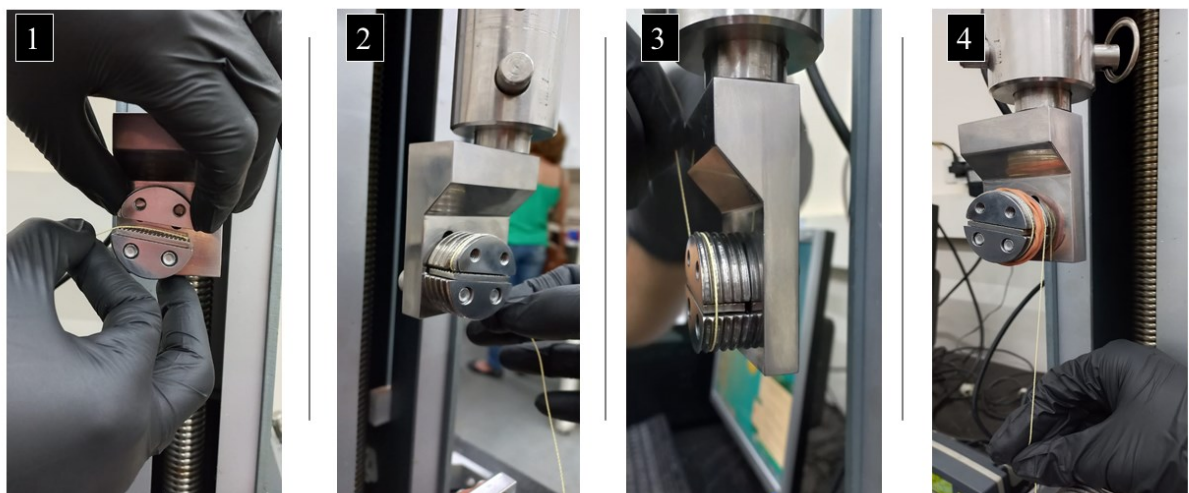


Figura 3.11 - Configuração final dos corpos de prova de filamentos no ensaio mecânico de tração.



Os resultados foram apresentados conforme diagramas tensão por deformação.

### 3.2.4 Análises microestrutural

O tópico de análise microestrutural foi subdividido entre as técnicas que foram utilizadas para quantificar fase cristalina, alteração da microestrutura da matriz ou do reforço na formação do compósito, mas também análises qualitativas de distribuição de fibras, porosidade, impregnação e mecanismos de falha nos corpos de prova ensaiados mecanicamente.

#### 3.2.4.1 Difração de raios-X

O Difratorômetro utilizado foi da marca SHIMADZU modelo LabX XRD 6000, presente no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ), *campus* Santa Mônica, Bloco 1Q, da UFU.

As condições de análises empregadas no Difratorômetro foram: Cobre  $K\alpha_1$  de comprimento de onda  $\lambda$  igual a 1,5405 Å, técnica de rotação  $\theta$ -2 $\theta$ , tensão elétrica de 40,0 kV e corrente elétrica de 30,0 mA, intervalo entre 4° e 80° com taxa de escaneamento de 1°/min.

Os planos de cada pico do difratograma foram indexados a partir de resultados Di Lorenzo, Cocca e Malinconico (2011), Lian et al., (2014) e Songfeng et al., (2020). Os parâmetros de rede foram estimados da relação da lei de Bragg, de acordo com a Equação 3.6, juntamente com a Equação 3.7, referente a relação dos parâmetros de rede, planos e o espaçamento interplanar de uma célula unitária ortorrômbica de acordo com o proposto por (NASCIMENTO, 2015).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (3.7)$$

Em que:

- $n$  = Um número inteiro.
- $\lambda$  = Comprimento de onda do Cu K $\alpha$ 1. [Å]
- $d_{hkl}$  = Espaçamento interplanar.[Å]
- $\theta$  = Ângulo de Bragg.[°]
- $h, k$  e  $l$  = Índices do plano cristalográfico.
- $a, b$  e  $c$  = Parâmetros de rede da estrutura ortorrômbica. [Å]

A Equação 3.8 foi aplicada na quantificação de fase cristalina das amostras a partir da integração das áreas dos picos difratados e do halo amorfo.

$$\chi\% = \frac{A_{cristalina}}{A_{cristalina} + A_{amorfo}} \cdot 100 \quad (3.8)$$

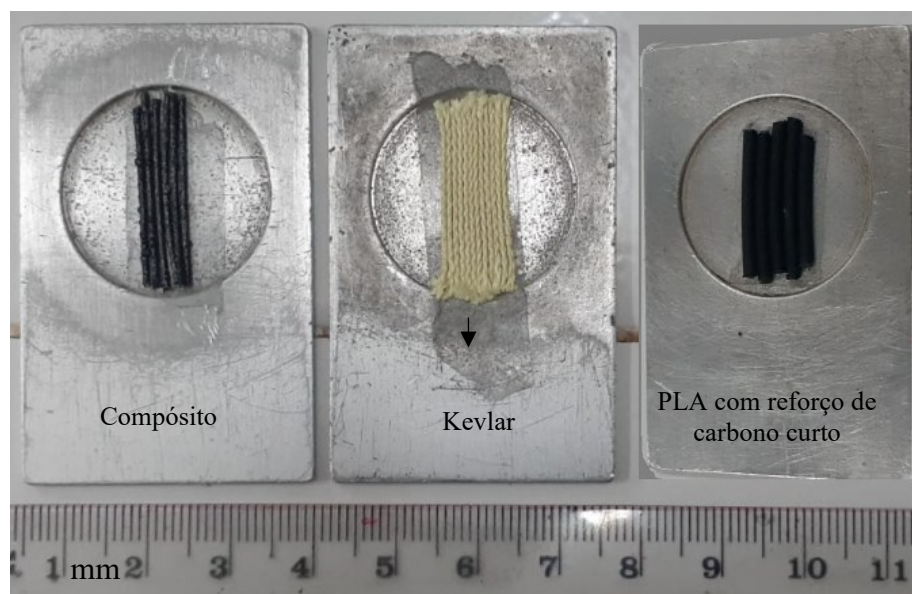
Em que:

- $\chi\%$  = Grau de cristalinidade;
- $A_{cristalina}$  = Área sob os picos dos planos difratados;
- $A_{amorfo}$  = Área do halo amorfo.

A separação dessas áreas foi efetuada no *software* OriginPro 2018, sendo o ajuste das áreas de pico por meio da análise de picos com criação de linha de base do halo amorfo. Para a

área total fez-se a integração de toda a curva do gráfico. O método adotado, na preparação dos filamentos, no porta-amostra de alumínio está demonstrado na Figura 3.12.

Figura 3.12 - Preparação das matérias-primas e do filamento composto de reforço híbrido na análise de difração de raios-X com fixação das amostras com fita dupla face transparente de papel ADERE®.



O difratograma da fita dupla face utilizada na fixação das amostras foi apresentado no Apêndice A. O mesmo foi apresentado para verificar possíveis similaridades de difração de planos cristalinos entre os materiais de estudo.

#### 3.2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

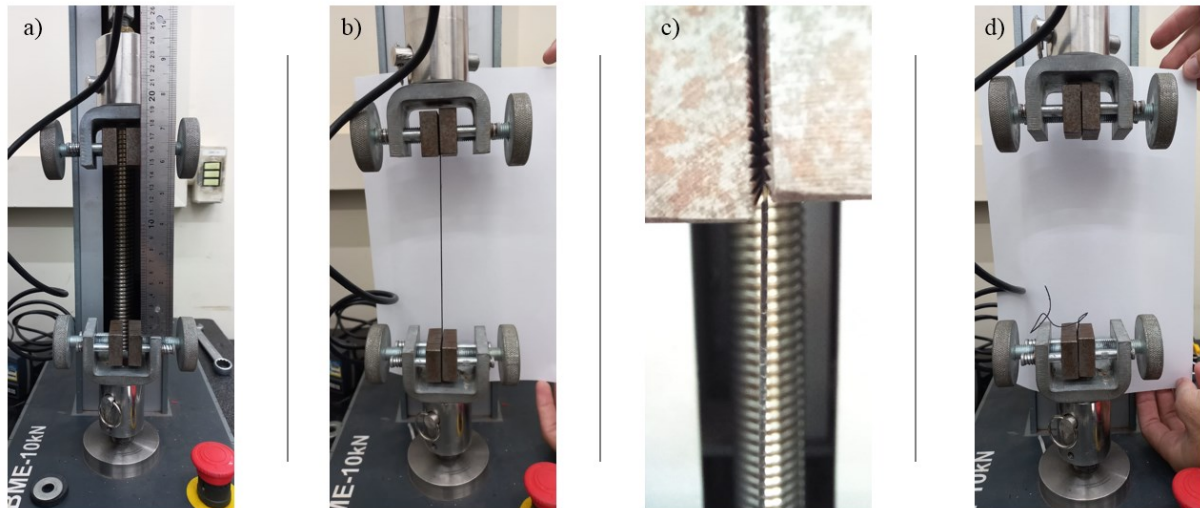
O Microscópio Eletrônico de Varredura (*SEM*) utilizado na pesquisa é referente ao modelo VEGA3 LMU fabricado pela empresa TESCAN, presente no laboratório de química de materiais no bloco 1Q do *campus* Santa Mônica da UFU, pertencente à rede de laboratórios multiusuários (RELAM). O equipamento foi configurado para trabalho com tensão em 20,0 kV, imagens formadas por meio da detecção dos elétrons secundários, sigla *SE* do inglês *secondary electrons* e a distância de trabalho indicada pela sigla *WD* (*work distance*) na legenda de cada imagem, assim como a largura do campo de visão (*Field of View*), escala e data de realização do ensaio.

A técnica de análise microestrutural *SEM* foi empregada na avaliação da morfologia superficial da fratura dos materiais por um ensaio de tração, divergente do anterior e conforme



procedimento descrito na Figura 3.13, onde as garras são de prensa manual e a fixação por atrito entre as faces e a amostra.

Figura 3.13 - Procedimento de ensaios de arrancamento das fibras contínuas de Kevlar29 do compósito híbrido.



A técnica de *SEM* também foi realizada na avaliação da textura das fibras de Kevlar29 antes e depois do revestimento. A análise de *SEM* também discorreu na investigação qualitativa da adesão na interface entre a matriz de *PLA* com fibras curtas de carbono e o reforço de fibras contínuas de Kevlar29, a partir do arrancamento das fibras contínuas por tração no compósito híbrido.

A avaliação ainda contou com o objetivo de determinar qualitativamente a presença de vazios, indícios de impregnação de matriz nas fibras contínuas e respectiva possibilidade da alteração na topografia superficial.

#### 3.2.4.3 Microtomografia computadorizada de raios-X ( $\mu CT$ )

A  $\mu CT$  visou determinar a quantidade de fios individuais e a orientação angular do feixe de fibra Kevlar29 em coordenadas cilíndricas, a morfologia da porosidade, de forma qualitativa e quantitativa, do filamento compósito de reforço híbrido, posteriormente, ao processo do segundo revestimento, a distribuição e orientação das fibras curtas de carbono na região de estricção do filamento termoplástico de *PLA* e, por fim, a avaliação do comportamento mecânico do filamento compósito de reforço híbrido após o ensaio mecânico de tração.

O microtomógrafo *Skyscan 1272* da fabricante *BRUKER*, com capacidade de operação da fonte de raios-X de até 90 kV de tensão e 279  $\mu A$  de corrente elétrica, foi utilizado para o



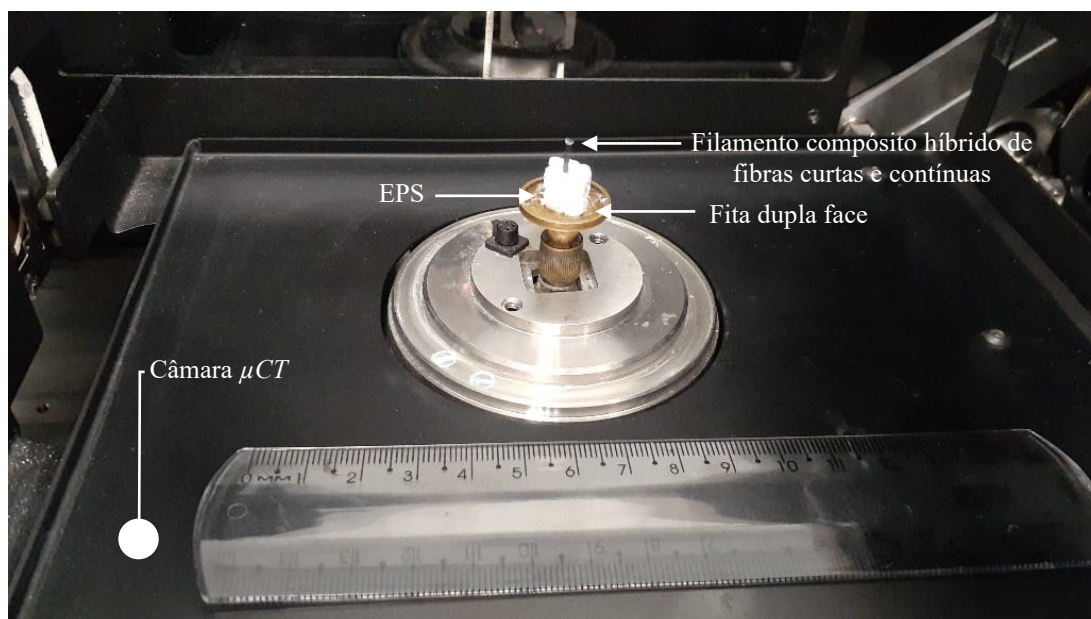
escaneamento das amostras. A reconstrução 3D de cada amostra foi assistida pelo *software* nRecon versão 1.7.4.2 da BRUKER. O *software* Dataviewer versão 1.6.0.0 serviu para análise de integridade da reconstrução. O processo de segmentação, juntamente com a análise quantitativa, foi realizado por meio do *software* CTAn versão 1.20.8.0+ da BRUKER. Por fim, uma representação gráfica tridimensional da morfologia do compósito e da fibra pôde ser realizada por meio do *software* CTvox versão 3.3.1.

O  $\mu$ CT está presente no Centro de Pesquisas Odontológico Biomecânica, Biomateriais e Biologia celular (CPbio) da Faculdade de Odontologia (FO-UFU), no *campus* Umuarama, da UFU, sob coordenação da professor Dr. Carlos José Soares

- Preparação das amostras.

As amostras do multifilamento de fibra contínua de Kevlar29, do filamento compósito de reforço híbrido e do monofilamento de termoplástico *PLA* com reforço de fibras curtas de carbono, foram embutidas em blocos de poliestireno expandido (*EPS*), com a finalidade de suporte e para a fixação das amostras no  $\mu$ CT. As amostras foram preparadas com um comprimento aproximado de 10 mm. Na Figura 3.14 está representado o procedimento de preparação com a amostra do filamento compósito de reforço híbrido. O corte dos blocos de *EPS* foram realizados com auxílio de um estilete, o corte dos filamentos foi realizado com alicate de corte e o embutimento foi feito com auxílio de uma pinça.

Figura 3.14 - Fixação da amostra no  $\mu$ CT de raios-X.



- Parâmetros de escaneamento: modo de absorção *AC* (*Attenuation Contrast*).

Para a amostra do filamento compósito de reforço híbrido do segundo processo de revestimento fez-se um escaneamento com resolução de *pixel* de 4  $\mu\text{m}$ , com área do campo de visão (*Field of View - FOV*) de 1 224 *pixels* x 820 *pixels*, rotação de 360° com passo de 0,6°, fonte de raios-X com tensão elétrica de 50 kV e corrente elétrica de 200  $\mu\text{A}$ , sem filtro, *WD* de 37,17 mm e intervalo de ensaio de 28 min e 30 s.

Quanto à amostra do multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29, fez-se um escaneamento com resolução do *pixel* de 1,5  $\mu\text{m}$ , campo de visão de 4 904 *pixels* x 3 280 *pixels*, rotação de 360° com passo de 0,6°, fonte de raios-X com tensão elétrica de 50 kV e 200  $\mu\text{A}$  de corrente elétrica, sem filtro, *WD* até a fonte de 55,75 mm e intervalo de ensaio de 1 h, 2 min e 13 s.

Após o ensaio mecânico de tração da amostra do monofilamento *TP* de *PLA* com reforço de fibras curtas de carbono, especificamente, no local de estricção, fez-se um escaneamento com resolução do *pixel* em 4,0  $\mu\text{m}$ , campo de visão de 4 904 *pixels* x 3 280 *pixels*, rotação de 360° com passo de 0,6°, fonte de raios-X com tensão elétrica de 50 kV e 200  $\mu\text{A}$  de corrente elétrica, sem filtro, *WD* até a fonte de 94,57 mm e intervalo de ensaio de 1 h, 2 min e 3 s.

Para o filamento compósito de reforço híbrido ensaiado mecanicamente à tração, os parâmetros foram semelhantes, exceto para a resolução, equivalente a 2,0  $\mu\text{m}$ , *WD* até a fonte de 60,82 mm e duração de 24 min e 2 s.

- Reconstrução, segmentação e análises da orientação e quantidade de fios individuais do multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29.

Na reconstrução do multifilamento de Kevlar29 considerou-se uma parte equivalente a aproximadamente 1,70 mm de comprimento, que corresponderam a 1 139 fotos da seção transversal da amostra. A análise de orientação do feixe de fibra em relação ao eixo Z, ao longo do filamento, foi realizada de acordo com a nota de método (BRUKER, 2022).

O procedimento de segmentação para a análise da quantidade e orientação dos fios contínuos individuais de Kevlar29 foi realizada por meio do processamento personalizado do *software* CTAn versão 1.20.8.0+, conforme etapa descrita:

- *Thresholding, Mode Global*, transformou as imagens das fotos da escala de cinza com 256 cores para uma escala binarizadas, somente com os *pixels* entre os limiares da escala de cinza no nível inferior igual a 155 e superior a 255;
  - *Despeckle, Remove White speckles (2D Space)*, esta ferramenta eliminou os pontos brancos restantes após o limiar aplicado, que permaneceram com tamanho menor do que 9 *pixels*;
  - *Morphological Operations, Watershed separation (3D Space)*, este *plug-in* auxiliou na divisão dos fios que se tocam;
  - *Individual Object Analysis, Orientation Theta (3D Space)*, esta ferramenta foi utilizada para determinar a orientação angular das fibras trançadas que formam o feixe em relação ao eixo “Z” (Paralelo ao comprimento dos fios de fibra).
- Reconstrução, segmentação e análise morfológica da porosidade do filamento compósito de reforço híbrido.

Na reconstrução da amostra do filamento compósito considerou-se uma parte equivalente a aproximadamente 3,00 mm de comprimento, que corresponderam a 767 fotos da seção transversal da amostra. O tratamento de imagens na análise morfológica, qualitativa e quantitativa, da porosidade seguiu os procedimentos das notas de método (BRUKER, 2012 e 2014).

Duas diferentes análises foram atribuídas, sendo uma voltada a análise dos poros, região preta que não está completamente envolvida por uma região branca, ou seja, a estrutura do compósito. Esta porosidade é denominada como a separação da estrutura. A segunda forma de análise da porosidade foi distinguir os poros conectados e os poros não conectados (completamente envoltos por pontos brancos), ambos distribuídos ao longo do volume avaliado do filamento compósito.

Logo abaixo são descritos os passos que foram utilizados nestes procedimentos, conforme os recursos oferecidos pelo *software* CTAn 1.20.8.0 +.

- *Thresholding, Mode Global*, transformou as imagens das fotos da escala de cinza com 256 cores para uma escala binarizadas, somente com os *pixels* entre os limiares da escala de cinza no nível inferior igual a 70 e superior em 255;

- *3D Analysis*, esta ferramenta realizou a separação da estrutura (Distribuição do tamanho dos poros conectados);
- *Bitwise Operations, Image = Region of Interest XOR Image*, esta ferramenta inverteu os pixels brancos com os pretos;
- *Primitive ROI, Bottom edge (Infimum)*, este recurso mantém a imagem apenas da superfície inferior na vista ROI, criando um retângulo preto nas demais seções;
- *ROI shrink-wrap, Adaptive (3D Space)*, este *plug-in* insere os poros conectados nas seções transversais da vista *Region of Interest (ROI)*;
- *Bitwise Operations, Clipboard = Image SUB Region of Interest*, nesta etapa as imagens são salvas na vista *Clipboard*, excetuando os poros não conectados;
- *Save Bitmaps*, por fim este recurso armazenou as imagens do interior da *ROI* e da vista *Clipboard*, que equivalem a porosidade conectada e poros não conectados, respectivamente.

Resumidamente, a primeira análise tratou da investigação no multifilamento de fibras contínuas de *Kevlar29*, onde foram quantificados os fios individuais de fibra contidos no feixe, além da orientação destes fios em relação ao eixo longitudinal do filamento (eixo Z), referente ao comprimento do filamento.

A segunda análise foi destinada a investigação morfológica da porosidade contida no filamento compósito de reforço híbrido obtido no segundo processo de revestimento no ERF.

A terceira análise tratou da investigação para o estudo e compreensão do comportamento mecânico de resistência à ruptura na região de estrição do monofilamento termoplástico de PLA com carga de fibras curtas de carbono.

A quarta análise também se concentrou na investigação do comportamento mecânico do filamento compósito de reforço híbrido obtido no diagrama tensão por deformação relativa.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões da pesquisa organizados nos itens 4.1 que trata do equipamento e procedimento de revestimento da fibra contínua, 4.2 espectroscopia no infravermelho, 4.3 análises térmicas, 4.4 resistência à tração com avaliação da densidade linear e massa específica e, por último, 4.5 análises microestrutural por meio de *XRD*, *SEM* e  $\mu CT$

### 4.1 FILAMENTOS COMPÓSITO DOS PROCESSOS DO PRIMEIRO E SEGUNDO REVESTIMENTO

Quanto a montagem do ERF especialmente desenvolvido para esta pesquisa, destacam-se os principais resultados favoráveis e desfavoráveis. Os aspectos positivos foram atribuídos ao funcionamento do sistema eletrônico, juntamente com todos os acessórios de fixação dos materiais, que deram suporte ao controle das velocidades; ao controlador PID e termopar para ajuste da temperatura adequada à fundição do termoplástico *PLA*; e a câmara de revestimento de cobre e seu revestimento eletroquímico de níquel.

Os aspectos negativos foram correlacionados a zona de resfriamento, por não apresentar um controle da taxa de resfriamento, conforme a cinética de cristalização do *TP* e a não adoção de um sistema para a pré-secagem do multifilamento de *Kevlar29*.

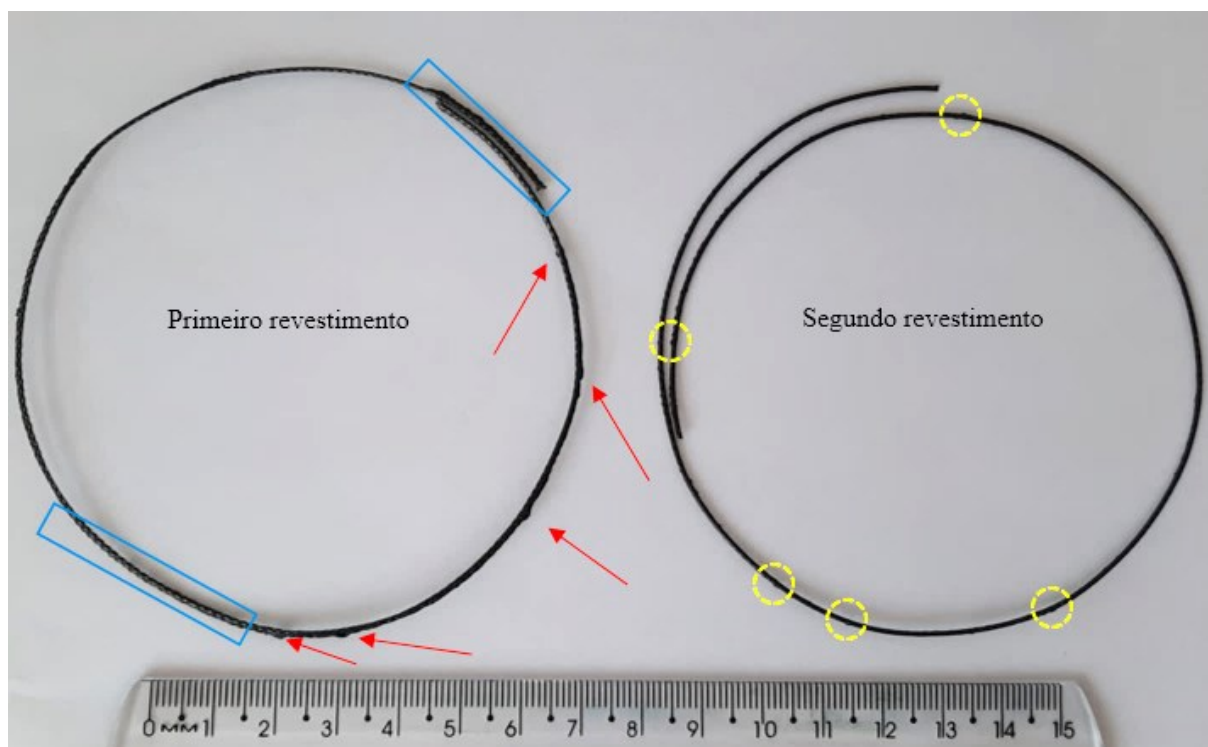
Quanto ao processo de revestimento do multifilamento de fibras contínuas de *Kevlar29*, os principais desafios foram a limpeza da câmara e o transpasse da fibra ao canal de revestimento. Ao término do primeiro revestimento, o polímero solidificado na câmara impossibilitou que a nova fibra fosse transpassada.

Foi necessário, portanto, desmontar a câmara para a remoção do termoplástico. A solução encontrada envolveu a imersão da câmara juntamente com seus acessórios no solvente DMF. A técnica evitou a remoção mecânica do *PLA* por usinagem e, consequentemente, o desgaste prematuro e o comprometimento do acabamento interno da câmara, que dificultariam ou aprisionariam o fluxo plástico nas reentrâncias e levariam a degradação e formação de subprodutos do *PLA*, alterando também os ajustes dimensionais que resultariam em variação dimensional do compósito (por exemplo quanto ao bocal de saída).

Posteriormente, a introdução manual do multifilamento de fibras contínuas tornou-se novamente possível e direta entre os bocais. O uso da cera de abelha enrijeceu o multifilamento, facilitando o seu transpasse à câmara.

Um comparativo entre os filamentos compósitos dos processos do primeiro e segundo revestimentos pode ser observado na Figura 4.1. As setas vermelhas indicam as irregularidades ocorridas no processo do primeiro revestimento devido à variação não desejada da velocidade de tracionamento do multifilamento de fibra contínua através da câmara de revestimento. Os retângulos azuis indicam a falha de revestimento e na consequente exposição da fibra.

Figura 4.1 - Amostra dos filamentos compósito de reforço híbrido dos processos do primeiro e segundo revestimentos manufacturados pelo ERF.



A redução da velocidade da fibra promoveu sobre-revestimento no filamento que provocou o aumento do diâmetro médio do compósito. Quando a velocidade de tracionamento foi momentaneamente aumentada ocorreu o sub-revestimento, evitando o completo revestimento e promovendo a exposição da fase de reforço contínuo.

A oscilação da velocidade foi devida à incapacidade do tracionador de compósito (2) manter contato inicialmente com a fibra e posteriormente com o compósito. O filamento compósito não foi adequadamente comprimido pelas engrenagens, devido à variação do diâmetro médio provocada pela mudança de velocidade de tracionamento no multifilamento, o que acarretou no seu deslizamento no interior do tracionador de compósito (2).

Quanto a segunda técnica de tracionamento empregada, os resultados foram mais homogêneos e a velocidade de tracionamento constante. Entretanto, apesar do processo do

segundo revestimento ter apresentado melhor homogeneidade externa de matriz envolto às fibras, houve o aprisionamento de gases no núcleo do multifilamento de fibras contínuas que sofreram expansão pelo aquecimento e formaram bolhas internas e externas no compósito, indicadas pelos círculos amarelos de linha tracejada na Figura 4.1.

Quando comparadas as vazões de revestimento entre o primeiro e segundo processos de revestimento, respectivamente, 55 mm<sup>3</sup>/s e 7 mm<sup>3</sup>/s, confirmou-se que o parâmetro da velocidade de tracionamento provocou à falha do subrevestimento no filamento compósito. Considerando que as vazões de alimentação do termoplástico à câmara foram de 24 mm<sup>3</sup>/s no primeiro processo, ou seja, menor do que 50 % a vazão de revestimento e, 480 mm<sup>3</sup>/s de alimentação do termoplástico no segundo processo, quase 65 vezes superior a vazão de revestimento. Consequentemente, fornecendo e preenchendo à câmara de revestimento com maior volume de polímero.

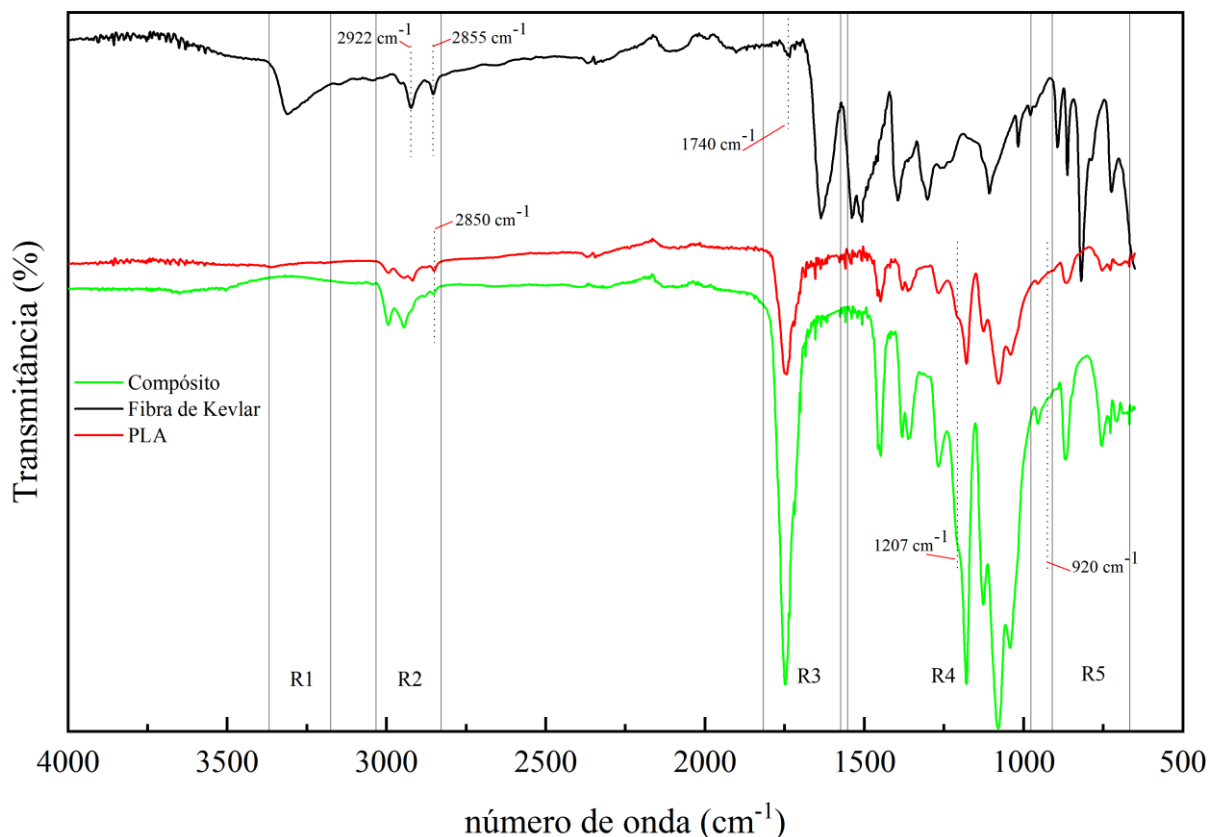
## 4.2 ANÁLISE QUÍMICA

A análise química *FTIR-ATR* imprimiu os espectros de identidade da matriz termoplástica de *PLA* e do reforço de multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29, que juntamente ao espectro do compósito avaliou-se o surgimento de interações intermoleculares por meio da identificação de alteração ou surgimento de picos de transmitância de grupos funcionais característicos, correspondendo a adesão química.

### 4.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada *FTIR-ATR*

Os *FTIR-ATR* do *PLA* com reforço de fibras curtas de carbono, do multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 e do compósito de reforço híbrido do segundo experimento são representados na Figura 4.2. Os picos delineados pelas linhas pontilhadas, nos números de onda 2 922 cm<sup>-1</sup>, 2 855 cm<sup>-1</sup> e 1 740 cm<sup>-1</sup>, demarcam evidências da fotólise e degradação na presença de água para o Kevlar29, também observadas por Nascimento (2015). Os demais picos característicos de cada material foram separados por regiões, caracterizados pelo modo vibracional e descritos na Tabela 4.1.

Figura 4.2 - Sobreposição de espectroscopia absorção na região do infravermelho do monofilamento termoplástico de *PLA* reforçado com fibras curtas de carbono, multifilamento de Kevlar29 e do filamento compósito de reforço híbrido de fibras curtas de carbono e contínuas de Kevlar29. Modo vibracional em transmitância com resolução de número de onda  $4\text{ cm}^{-1}$  e 128 escaneamentos. As regiões características de grupos funcionais foram demarcadas por R1, R2, R3, R4 e R5 e foram descritas e identificadas para cada material na Tabela 4.1.



A partir da sobreposição dos espectros observou-se que não ocorreram interações químicas entre o Kevlar29 e a matriz de *PLA* por intermédio de interações intermoleculares, pois o espectro do filamento compósito demonstrou-se substancialmente o mesmo para o monofilamento termoplástico de *PLA*. Deste modo, os parâmetros de velocidade, pressão e temperatura não foram eficazes para promover interações moleculares para os materiais avaliados.

Uma possível indicação de atuação da ligação de hidrogênio no espectro infravermelho seria o deslocamento da banda do grupo carbonila presente no composto éster do ácido polilático para frequências mais baixas, devido a diminuição da constante elástica da ligação provocada pelo distanciamento do  $O_2$  com maior eletronegatividade, conforme relatado por Pavia et al. (2015). Conforme demarcado pela região R3, essa evidência não ocorreu no *FTIR-ATR* do filamento compósito de reforço híbrido, permanecendo o grupo carbonila próximo ao mesmo número de onda  $1750\text{ cm}^{-1}$ , também encontrado para o monofilamento de *PLA*.



Tabela 4.1 - Picos de bandas (Regiões R1, R2, R3, R4 e R5) características dos grupos funcionais nos espectros do infravermelho da matéria-prima empregada na produção do filamento compósito de reforço híbrido. Grupos funcionais relacionados ao modo e intensidade vibracional no infravermelho.

Material	Grupo funcional	Composto	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Região
Kevlar29 <sup>1,5</sup>	(v, m) N-H	Amida secundária	3 315	1
	(v, m) C-H	Amida secundária	2 922 e 2 855	2
		Aldeídos		
		Ésteres		
	(v, f) C=O	Aldeídos	1 740	3
		Ésteres		
	(v, F) C=O	Amida secundária	1 636	3
	(δ, F) N-H	Amida secundária	1 539	4
	(δ, F) C-H	Anel aromático	1 508	4
			1 396	
	(v, F) C-N	Amida secundária	1 303	4
	(δ, F) N-H			
	(δ, F) C-H	Anel aromático	820	5
PLA <sup>2,3,4,5</sup>	(v, f) C-H	Éster	2 996	2
			2 946	
			2 850	
	(v, F) C=O	Éster	1 746	3
	(δ, m) C-H	Éster	1 450	4
			1 380	
			1 364	
	(v, F) C-O	Éster	1 268 a 1 043	4
Compósito <sup>2,3,4,5</sup>	(v, f) C-H	Éster	2 994	2
			2 946	
			2 850	
	(v, F) C=O	Éster	1 749	3
	(δ, m) C-H	Éster	1 449	4
			1 380	
			1 361	
	(v, F) C-O	Éster	1 268 a 1 043	4
	(δ, f) C-COO	Éster	870	5
	(δ, f) C-H	Éster	756	
	(v, f) C-H	Éster	2 994	2
			2 946	
			2 850	
	(v, F) C=O	Éster	1 749	3
	(δ, m) C-H	Éster	1 449	4
			1 380	
			1 361	
	(v, F) C-O	Éster	1 268 a 1 043	4
	(δ, f) C-COO	Éster	870	5
	(δ, f) C-H	Éster	755	

v = estiramento; δ = deformação; f = fraca; m = média; F = forte. <sup>1</sup>(NASCIMENTO et al., 2020). <sup>2</sup>(PAPON; HAQUE; SPEAR, 2020). <sup>3</sup>(SANTANA et al., 2018). <sup>4</sup>(QIAO; LI; LI, 2019). <sup>5</sup>(PAVIA et al., 2015).

De acordo com Papon, Haque e Spear (2020), a adição de reforço de carbono sem tratamento superficial das fibras não garante a interação química com a matriz de PLA, ou seja,

nenhuma modificação na intensidade ou números de onda do *FTIR-ATR* (*fingerprint*) do polímero foi encontrada. Entretanto, os pesquisadores remetem ao surgimento do pico no número de onda  $2\,850\text{ cm}^{-1}$  a funcionalização da superfície do carbono com o tratamento oxidativo.

Ainda, segundo Papon, Haque e Spear (2020) a presença dos picos nos números de onda  $1\,207\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento da cadeia alquil-éster e,  $920\text{ cm}^{-1}$  ao dobramento do grupo alquila ( $\text{CH}_3$ ) caracterizam a cristalinidade do polímero.

A fibra de carbono apresenta considerado efeito de dispersão à luz infravermelha, suas moléculas não absorvem nessa faixa do espectro de luz, portanto, não interferem nos picos de transmitância para o *FTIR-ATR* do monofilamento termoplástico de PLA (QIAO; LI; LI, 2019).

O surgimento das bandas correspondentes aos números de onda  $1\,739\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\,815\text{ cm}^{-1}$  e  $2\,915\text{ cm}^{-1}$ , no multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29, indicam a degradação por exposição a luz ultravioleta, correspondentes ao estiramento da carbonila ( $\text{C=O}$ ) e  $\text{CH}$  para os aldeídos e ésteres. São moléculas isoladas da estrutura principal do Kevlar29 que surgiram após a oxidação do grupo amida. Esta degradação por fotólise seguida de fotoxidação compromete a estrutura cristalina do Kevlar e contribui com a redução do peso molecular (NASCIMENTO et al., 2020).

Portanto, a degradação por fotólise da fibra de Kevlar contribuiu para que não houvesse a interação química, onde a quebra da cadeia principal influenciou na liberação dos radicais livres de amida e ácido carboxílico, vindo, posteriormente, a sofrer a oxidação, transformando-se em aldeídos e ésteres, o que provavelmente impossibilitou às ligações de hidrogênio com a matriz de *PLA*. Além disso, as bandas definidas como a indicação da cristalinidade do termoplástico não se demonstraram bem definidas, fazendo-se jus a baixa cristalinidade obtida por DRX, ou seja, o não ordenamento das cadeias de ácido polilático pôde também dificultar na interação dos radicais, devido à distância maior entre as macromoléculas.

#### 4.3 ANÁLISES TÉRMICA

A discussão dos ensaios de análises térmicas foi dividida nos subtópicos de análise termogravimétrica e análise de calorimetria diferencial (*TGA* e *DSC*). Os ensaios de análise térmica, empregados aos materiais, deram as devidas condições na compreensão da estabilidade térmica, níveis de degradação ou decomposição, histórico térmico, além da definição da curva

calorimétrica dos materiais empregados à pesquisa, quanto no aquecimento e no resfriamento de cada amostra.

#### 4.3.1 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)

As análises *TGA* e *DTG* da fibra de Kevlar29 em atmosfera de ar sintético e inerte estão representadas na Figura 4.3 e Figura 4.4, respectivamente.

Figura 4.3 - *TGA* e *DTG* do multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 em atmosfera de ar sintético. O eixo vertical da esquerda corresponde a porcentagem da perda de massa em função da temperatura e a direita, a derivada dos eventos de perda de massa em função do tempo.

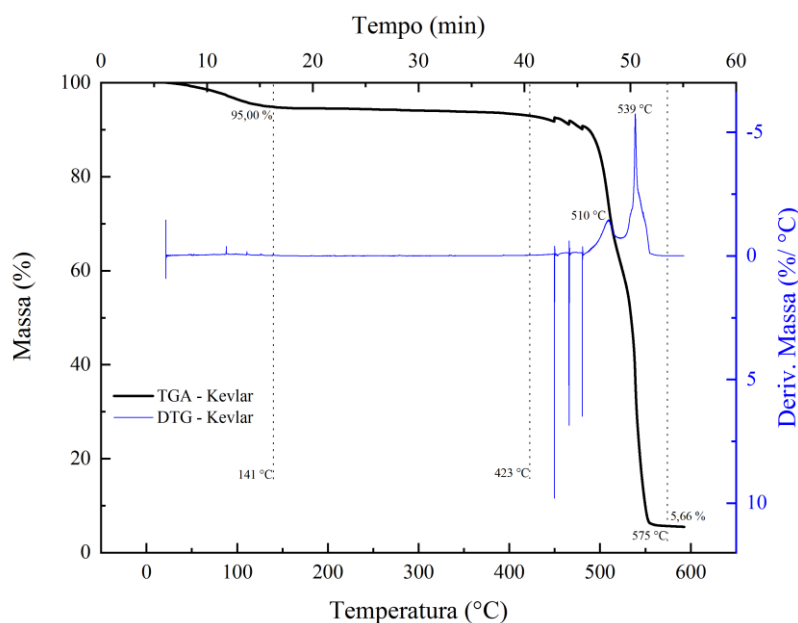
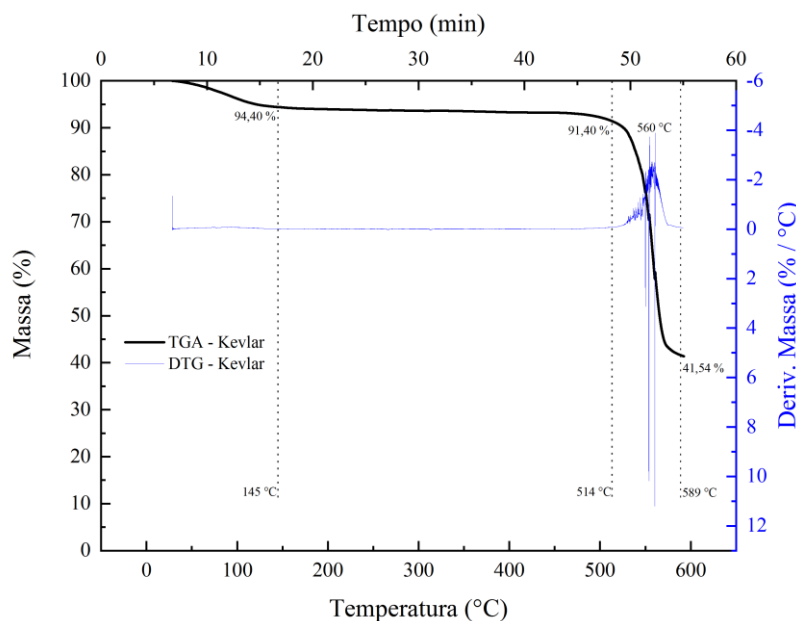


Figura 4.4 - TGA e DTG do multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 em atmosfera inerte. O eixo vertical da esquerda corresponde a porcentagem da perda de massa em função da temperatura e a direita, a derivada dos eventos de perda de massa em função do tempo.



Em ambas as condições de atmosfera avaliadas, as curvas de estabilidade térmica demonstraram que o material Kevlar29 apresentou cerca de 5 % em massa de umidade, com temperatura final do evento de perda da umidade em torno de 141 °C. O evento foi observado pela primeira rampa de decréscimo da massa.

Após a perda da massa referente a umidade, ocorrida em ambas as diferentes condições de atmosfera, o Kevlar29 se manteve estável até 423 °C e 514 °C, para atmosfera de ar sintético e inerte, respectivamente. Essas temperaturas também registraram o início do evento de degradação do multifilamento de Kevlar29.

A estabilidade térmica da fibra de Kevlar® até 423 °C em ar sintético sugere que não ocorreram eventos de degradação durante o revestimento no interior da câmara, uma vez que a temperatura de revestimento foi de 220 °C.

Observou-se que em atmosfera de ar sintético a DTG apresentou dois eventos com máxima perda de massa durante a degradação a 510 °C e 539 °C, enquanto na condição de atmosfera inerte, a DTG indicou apenas um evento com temperatura de máxima perda de massa em 560 °C.

Além disso, as porcentagens em massa dos resíduos após a temperatura final de degradação, 5,66 % a 575 °C para a atmosfera de ar sintético e 41,54 % a 589 °C para a atmosfera inerte, demonstraram ser outro fator de discordância? entre as diferentes atmosferas.

Essas duas observações sugerem que em atmosfera inerte não há expressiva oxidação das cadeias aromáticas. Desse modo, sugerindo a cisão das ligações simples da macromolécula e a formação de novos grupos aromáticos que permaneceram associados ao benzeno.

Por outro lado, em ar sintético ocorreu a oxidação desses compostos aromáticos após o rompimento das ligações simples, indicando a possível redução da quantidade de carbono na macromolécula que se associaram ao  $O_2$  atmosférico e formaram gás  $CO_2$  durante a reação de oxidação, justificando o menor percentual de massa residual.

As análises *TGA* e *DTG* do *PLA* com o reforço de fibras curtas de carbono em atmosfera de ar sintético e inerte são apresentadas na Figura 4.5 e Figura 4.6, respectivamente.

Figura 4.5 - *TGA* e *DTG* do monofilamento termoplástico de *PLA* com carga de fibras curtas de carbono em atmosfera de ar sintético. O eixo vertical da esquerda corresponde a porcentagem da perda de massa em função da temperatura e a direita, a derivada dos eventos de perda de massa em função do tempo.

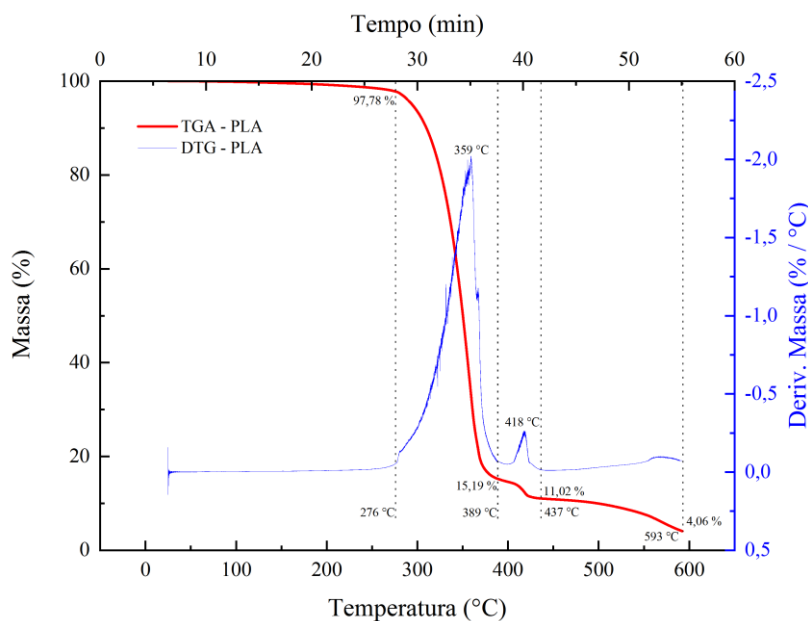
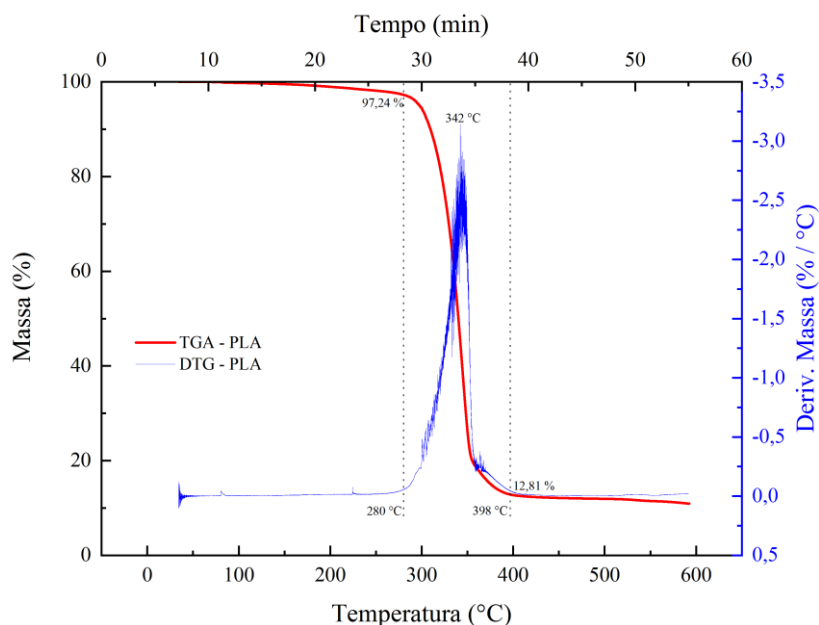


Figura 4.6 - *TGA* e *DTG* do monofilamento termoplástico de *PLA* com carga de fibras curtas de carbono em atmosfera inerte. O eixo vertical da esquerda corresponde a porcentagem da perda de massa em função da temperatura e a direita, a derivada dos eventos de perda de massa em função do tempo.



Em ambas as condições de atmosfera para o polímero foi constatado que não houve relevante presença de umidade, diferentemente daquela encontrada na fibra de Kevlar29. A secagem realizada na estufa demonstrou eficiência para o termoplástico. Quanto ao multifilamento de Kevlar29, conforme temperaturas encontradas nos ensaios de *TGA* e *DSC* de 150 °C, observou-se a necessidade de aderir a pré-secagem da fibra anterior ao revestimento.

De acordo com Denchev e Dencheva (2012), a umidade presente nas fibras de aramida é devido a hidrofiliabilidade do grupo amida e para uma fibra de Kevlar29 a absorção é próxima de 7 % em condições de temperatura à 20 °C e 55 % de umidade relativa, valor esse próximo ao encontrado de 5 % na presente pesquisa.

A temperatura inicial de degradação para o *PLA* com reforço de fibras curtas de carbono ocorreu a 276 °C na atmosfera de ar sintético e 280 °C na atmosfera inerte. O ponto da *DTG* de máxima perda de massa do polímero apresentou-se em 359 °C e 342 °C, respectivamente, em ar sintético e N<sub>2</sub>. Para a atmosfera oxidativa ainda foi observada a temperatura de máxima perda das fibras curtas de carbono presente no termoplástico, evento ocorrido a 418 °C.

Essas semelhanças nas temperaturas de início e máxima perda de massa do *PLA* em ar sintético e N<sub>2</sub> denotam que o polímero é estável em atmosfera oxidativa até 270 °C. Desse modo, a presença das fibras curtas de carbono não alteraram a estabilidade do *PLA* nas diferentes condições de atmosfera.

Após o evento de degradação do termoplástico, a porcentagem residual de massa das fibras curtas de carbono presentes no monofilamento termoplástico foi próxima de 4 % em ar sintético e de 13 % em N<sub>2</sub>. Então, a temperatura de revestimento imposta não desempenhou degradação do carbono durante a manufatura do compósito.

As análises *TGA* e *DTG* do filamento compósito em atmosfera de ar sintético e inerte são representadas na Figura 4.7 e Figura 4.8, respectivamente. De igual modo a termogravimetria do *PLA* com a carga de carbono, o evento de degradação das partículas de carbono no compósito somente aconteceu na atmosfera oxidativa, evento de máxima perda de massa ocorrido a 423 °C.

Figura 4.7 - *TGA* e *DTG* do filamento compósito de reforço híbrido em atmosfera de ar sintético. O eixo vertical da esquerda corresponde a porcentagem da perda de massa em função da temperatura e a direita, a derivada dos eventos de perda de massa em função do tempo.

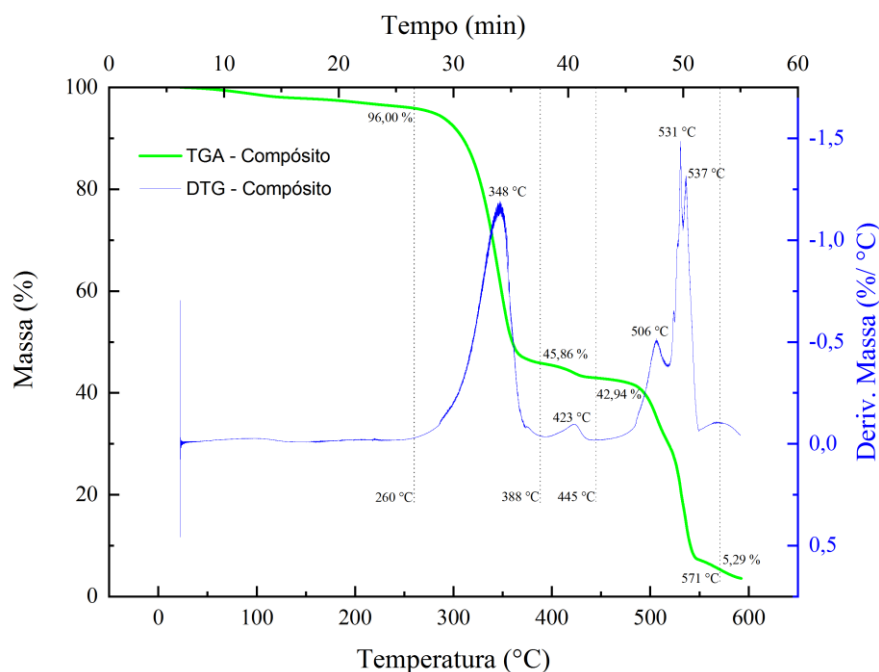
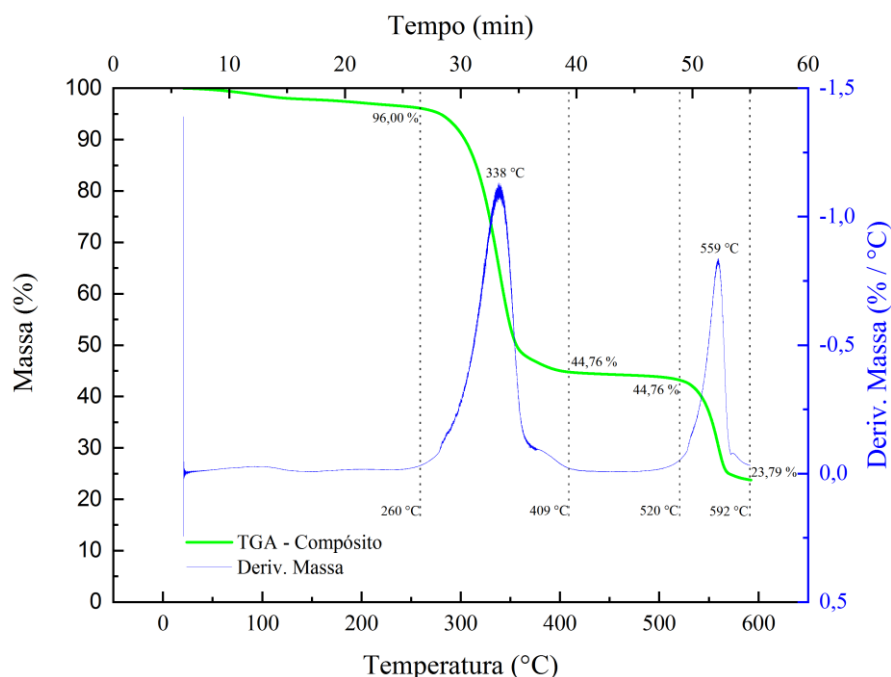


Figura 4.8 - TGA e DTG do filamento compósito de reforço híbrido em atmosfera inerte. O eixo vertical da esquerda corresponde a porcentagem da perda de massa em função da temperatura e a direita, a derivada dos eventos de perda de massa em função do tempo.



Observou-se que a porcentagem de massa de fibras curtas de carbono presente no compósito na análise em ar sintético foi de aproximadamente 4 %, o que condiz com o resultado da TGA do monofilamento de *PLA* também em ar sintético. Esses achados indicam que a temperatura adotada nos processos de revestimento não alterou a proporcionalidade das fibras de carbono no termoplástico.

Novamente, o evento de degradação da matriz de *PLA* presente no compósito, em ambas as atmosferas, foi semelhante nos níveis térmicos ocorridos nos ensaios com o monofilamento termoplástico, apontando que a estabilidade térmica do termoplástico não foi alterada. No mesmo sentido, a estabilidade térmica da fibra de Kevlar29 não sofreu relevantes alterações na formação do compósito. A fração em massa de fibras contínuas de Kevlar29 e curtas de carbono contidas no compósito foi da ordem de 45 %.

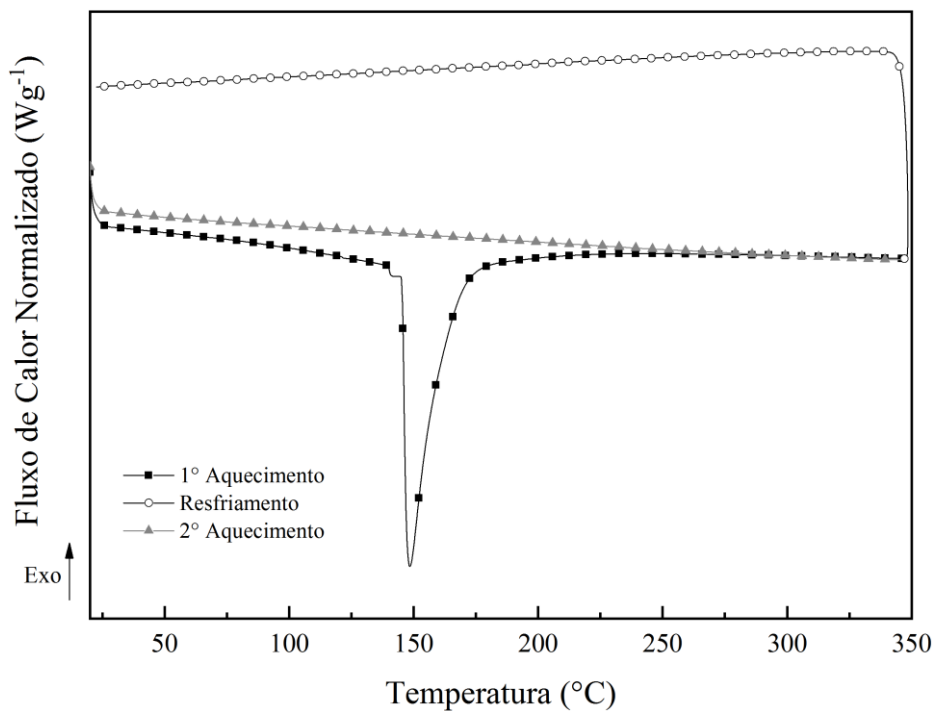
#### 4.3.2 Análise de calorimetria de varredura diferencial (DSC)

A curva calorimétrica para o multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29, indicada na Figura 4.9, dentro das condições de análise parametrizadas não se observa às características de  $T_g$  nesta faixa. Somente no primeiro ciclo de aquecimento foi distinto um pico endotérmico próximo a 150 °C referente a perda de umidade do material.



No segundo ciclo de aquecimento o mesmo não reapareceu, dada a secagem das fibras no primeiro ciclo. Assim como nos dois ciclos de aquecimento, a rampa de resfriamento não apresentou eventos entre 20 °C e 350 °C.

Figura 4.9 - Curva calorimétrica do feixe entrelaçado de fibras contínuas de Kevlar29.



De acordo com o guia técnico da DuPont, a fibra de aramida Kevlar não possui  $T_m$  (DuPont®, 2022).

As curvas calorimétricas do primeiro e segundo ciclo de aquecimento para o *PLA* com reforço de fibras curtas de carbono e para o compósito de reforço híbrido são apresentadas nas Figura 4.10 e Figura 4.11, respectivamente.

Figura 4.10 - Curva calorimétrica do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do ensaio de *DSC* do monofilamento de termoplástico *PLA* com carga de fibras curtas de carbono. Evidências da transição vítrea, pico de cristalização “fria” do processo de fabricação do monofilamento termoplástico de *PLA* e duplo pico de fusão das diferentes fases cristalinas do *PLA*.

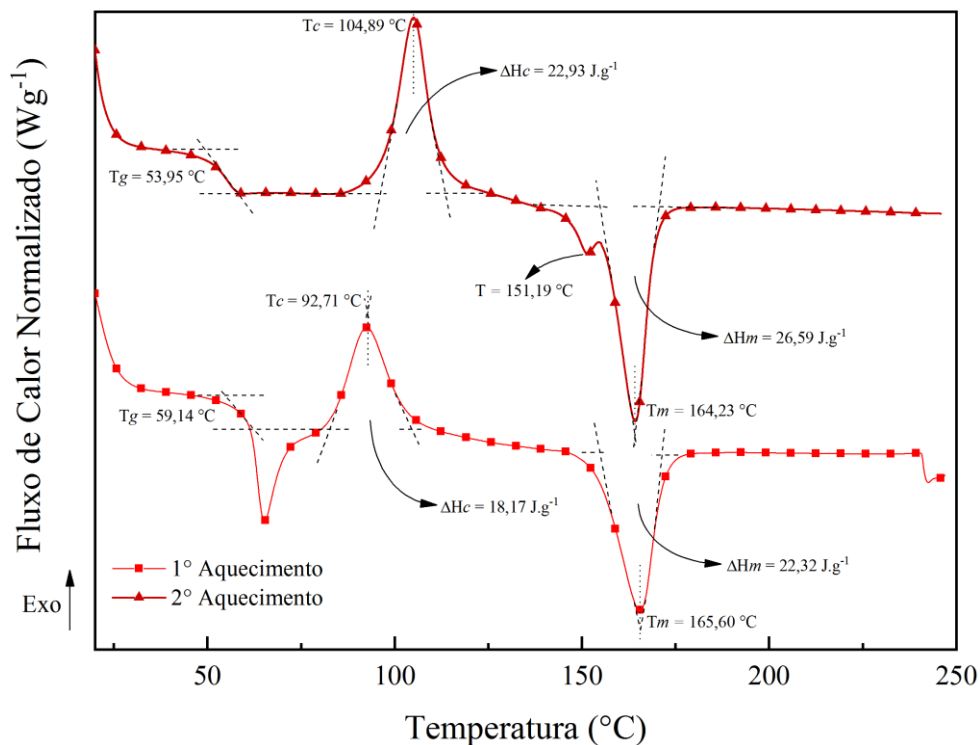
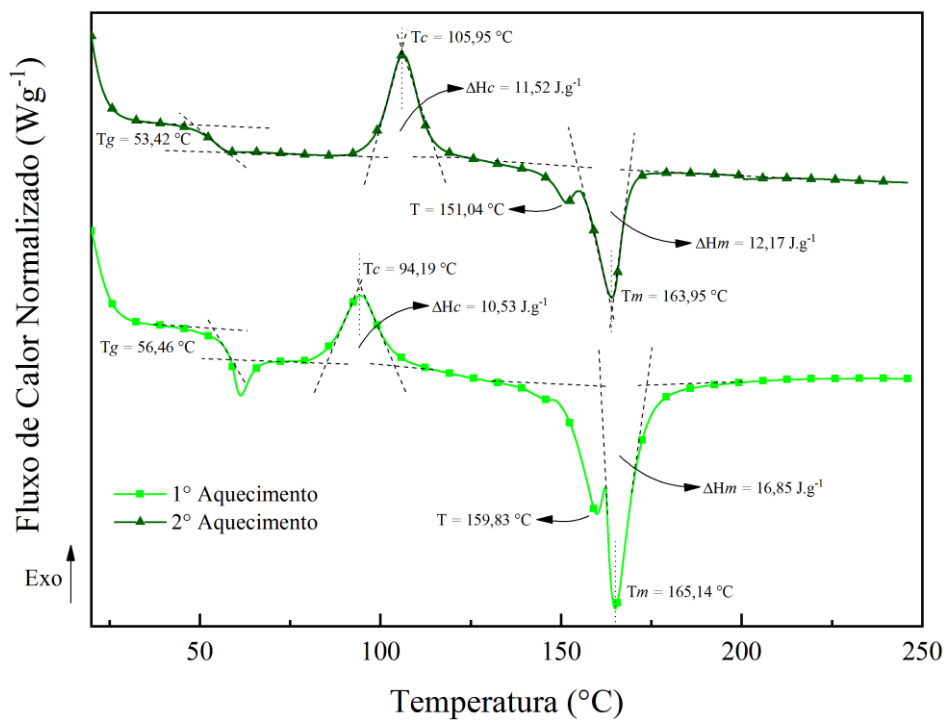


Figura 4.11 - Curva calorimétrica do primeiro e segundo ciclo de aquecimento no ensaio de *DSC* do filamento compósito de reforço híbrido. Evidências da transição vítrea, pico de cristalização “fria” do histórico térmico de produção do filamento compósito e duplo pico de fusão das diferentes fases cristalinas do *PLA*.



O ciclo de resfriamento não foi apresentado por não representar picos de primeira ordem, exceto o desvio da linha de base indicando a mudança de capacidade calorífica do material que correspondeu a  $T_g$ . Conforme Carrasco et al. (2010) o *PLA* tem baixa eficiência de cristalização em ciclos de resfriamento.

A temperatura ideal de secagem para o *PLA* está compreendida entre 40 °C e 45 °C (KONDO, 2022). A estufa utilizada no ERF não somente atendeu a temperatura de secagem ideal do termoplástico, como também o *PLA* foi mantido na  $T_g$ , eliminando as tensões concentradas, conforme observado no primeiro ciclo de aquecimento.

A maior diferença observada entre o primeiro e o segundo ciclo de aquecimento, tanto no *PLA* quanto no compósito, foi a extinção do histórico térmico do material. O primeiro pico endotérmico, situado junto a  $T_g$ , que aparece no primeiro ciclo corresponde ao alívio de tensões concentradas originadas durante o processo de extrusão do material, assim como pode indicar o envelhecimento físico do *PLA*.

Segundo Papon, Haque e Spear (2020) o polímero semicristalino fundido quando resfriado acima de 20 °C/min introduz concentração de tensões na região amorfa durante o rearranjo molecular. Na sequência, nos dois ciclos de aquecimento, houve a presença do pico de cristalização, sendo o único pico exotérmico, tanto no polímero, assim como no compósito. Essa entalpia é denominada de cristalização fria e indica a cristalização do polímero semicristalino durante o ensaio de *DSC*.

De acordo com Yasuniwa et al. (2003) o pico de cristalização fria aumenta de acordo com o aumento da taxa de resfriamento a partir do fundido.

Papon, Haque e Spear (2020) relataram a tendência de que o pico de cristalização fria não apareça em um ciclo de aquecimento durante a análise de *DSC* é devido a um polímero semicristalino com maior grau de cristalinidade e uma cadeia polimérica com forte interação entre as moléculas após um reordenamento suficiente junto ao crescimento de cristais homogêneos que tiveram sua cristalização em um processo de recozimento, nesse caso, ocorrerá o pico único endotérmico de fusão de toda a estrutura cristalina formada durante o recozimento.

No segundo ciclo de aquecimento para o *PLA* e em ambos os ciclos de aquecimento no compósito houve o surgimento do duplo pico endotérmico na região da temperatura de fusão. Segundo Di Lorenzo, Cocca e Malinconico (2011) o fenômeno é fortemente influenciado pelo histórico térmico e está associado a cristalização em baixas temperaturas, designando a presença da fase metaestável  $\alpha'$  junto à estrutura ordenada  $\alpha$ .

Yasuniwa et al. (2003) complementam que a dupla fusão indica a diferença na distribuição do tamanho dos cristais formados durante a recristalização do material fundido. Quando resfriado em altas taxas favorece o desenvolvimento do pico de fusão à direita.

As  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_m$  bem como as  $\Delta H_c$  e  $\Delta H_m$ , juntamente com o  $\chi$  %, foram sumarizadas na Tabela 4.2. Na determinação do grau de cristalinidade ( $\chi$  %) do compósito no primeiro e segundo ciclo de aquecimento considerou o percentual de massa da fibra de Kevlar e das partículas de carbono no compósito equivalente a 45 %, conforme indicado pelas análises *TGA*.

Tabela 4.2 - Grau de cristalinidade ( $\chi$  %) e pontos de níveis térmicos característicos das curvas calorimétricas de *DSC* do monofilamento termoplástico de *PLA* com carga de fibras curtas de carbono e filamento compósito de reforço híbrido manufaturado no segundo processo de revestimento.

Filamento	Aquecimento	Transição vítrea	Cristalização			Fusão	Grau Cristal.
		$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J.g <sup>-1</sup> )	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\chi$ % (%)
Monofilamento	1°	59,14	92,71	18,17	165,60	22,32	4,43
Termoplástico	2°	53,95	104,89	22,93	164,23	26,59	3,91
Filamento	1°	56,46	94,19	10,53	165,14	16,85	12,27
Compósito	2°	53,42	105,95	11,52	163,95	12,17	1,26

Portanto, identificou-se por meio do pico endotérmico referente ao alívio de tensões, observado no primeiro aquecimento do compósito, o registro de que a taxa de revestimento da fibra e a taxa de resfriamento adotadas ao ERF não promoveram o rearranjo molecular da matriz, concebendo em um menor grau de cristalinidade e fraca interação molecular.

O duplo pico endotérmico, assim como a temperatura de cristalização a frio, evidenciaram que o compósito foi recristalizado em temperatura menor do que àquela de formação dos cristais estáveis de estrutura “ $\alpha$ ”. De acordo com Callister e Rethwisch (2021) o grau de cristalinidade dos materiais semicristalinos é dependente da taxa de resfriamento.

A similaridade entre o comportamento térmico do compósito de reforço híbrido perante o *PLA* com carga de fibras curtas de carbono apontou que o multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 não proporcionou alteração na cinética de recristalização do *PLA*, constatando a não ocorrência de adesão química por meio de interações intermoleculares entre as fases matriz e reforço do compósito.

#### 4.4 ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO

A discussão do ensaio mecânico de tração discorreu sobre os resultados da massa linear, massa específica e do comportamento mecânico obtido do diagrama tensão por deformação relativa para os filamentos de matéria-prima e do filamento compósito de reforço híbrido obtido com a primeira versão do sistema do ERF.

As garras utilizadas nos ensaios mecânicos de tração atenderam as condições de não escorregamento do filamento. Não foi utilizado extensômetro de contato aos corpos de prova, devido à complexidade de fixação aos filamentos provocando o desalinhamento, sendo padronizado o comprimento relativo de teste em 150 mm. Fez-se a necessidade de aplicação da pré-carga à eliminação das folgas ocasionadas durante o enrolamento dos corpos de prova às polias das garras de fixação e demais acomodações do sistema mecânico.

A garra foi importante e auxiliará ensaios futuros das matérias-primas e filamentos em desenvolvimento pelo grupo de pesquisa.

Os valores obtidos para a massa linear estão apresentados na Tabela 4.3 e para a massa específica na Tabela 4.4.

Tabela 4.3 - Massa linear das matérias-primas e do compósito de reforço híbrido.

Material	Massa linear (g/m)					Média aritmética (g/m)	Desvio padrão amostral (g/m)
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5		
Multifilamento de Kevlar29	0,2950	0,2894	0,2887	0,2871	0,2883	0,2897	0,0031
Monofilamento PLA com fibras curtas de carbono	3,1114	3,0965	3,0719	3,0750	3,0743	3,0858	0,0174
Compósito de reforço híbrido	0,7284	0,7243	0,7145	0,7207	0,7152	0,7206	0,0059

Tabela 4.4 - Massas específicas das matérias-primas e do compósito de reforço híbrido.

Material	Massa da amostra (g)	Massa específica (média aritmética) (g/cm³)	Massa específica (desvio padrão amostral) (g/cm³)
Multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29	0,2888	1,3190	0,0029
Monofilamento PLA com fibras curtas de carbono	0,9579	1,2615	0,0012
Filamento Compósito de reforço híbrido	0,2701	1,2120	0,0016

Abaixo estão representados os gráficos de barra comparativos para a massa linear na Figura 4.12 e para a massa específica na Figura 4.13.

Figura 4.12 - Massas lineares das matérias-primas multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 e monofilamento termoplástico de PLA com carga de fibras curtas de carbono e filamento compósito de reforço híbrido.

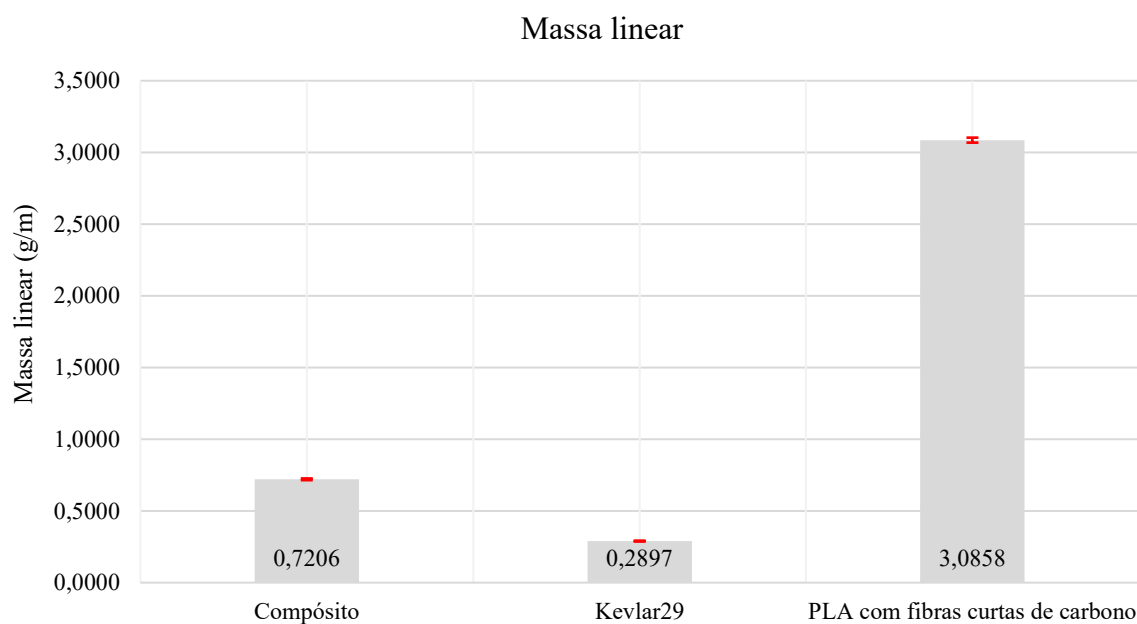
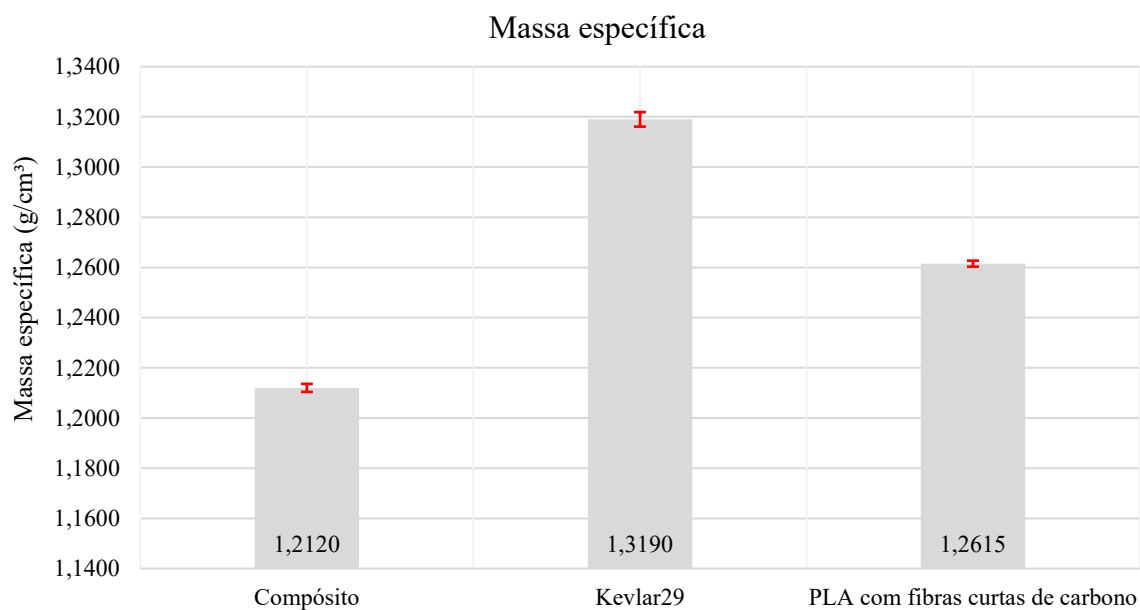


Figura 4.13 - Massa específica das matérias-primas multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 e monofilamento termoplástico de PLA com reforço de fibras curtas de carbono e filamento compósito de reforço híbrido.



Como esperado foi observado nos gráficos para a massa linear que o valor encontrado para o monofilamento termoplástico de *PLA* é maior entre o multifilamento de Kevlar29 e do compósito. Observou-se que a massa específica para o multifilamento de Kevlar29 foi maior entre os demais materiais devido a influência da massa de água presente no filamento. Embora, verificou-se que o filamento compósito conseguiu obter uma massa específica menor do que as encontradas para a matéria-prima.

Os diagramas tensão por deformação relativa do comportamento mecânico à tração das amostras de cada filamento são apresentados na Figura 4.14, Figura 4.15 e Figura 4.16, respectivamente para os monofilamentos de termoplástico *PLA* com fibras curtas de carbono de corpos de prova denominados de “*PLA FC*”; multifilamentos de fibras contínuas de Kevlar29 com corpos de prova denominados de “*Kevlar*”; e dos filamentos compósitos de reforço híbrido com corpos de prova denominados de “*Compósito*”.

Figura 4.14 - Diagrama tensão por deformação relativa do comportamento mecânico à tração dos monofilamentos de termoplástico *PLA* com fibras curtas de carbono.

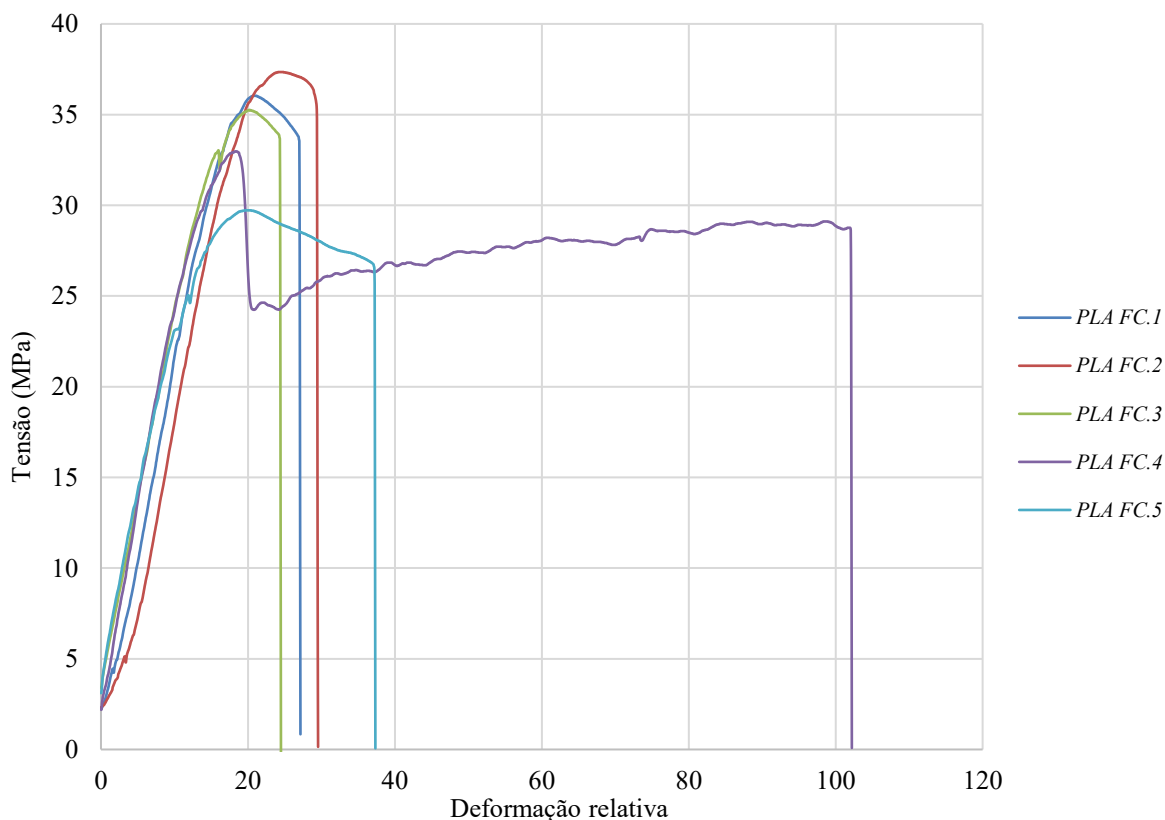


Figura 4.15 - Diagrama tensão por deformação relativa do comportamento mecânico à tração dos multifilamentos de fibras contínuas de Kevlar29.

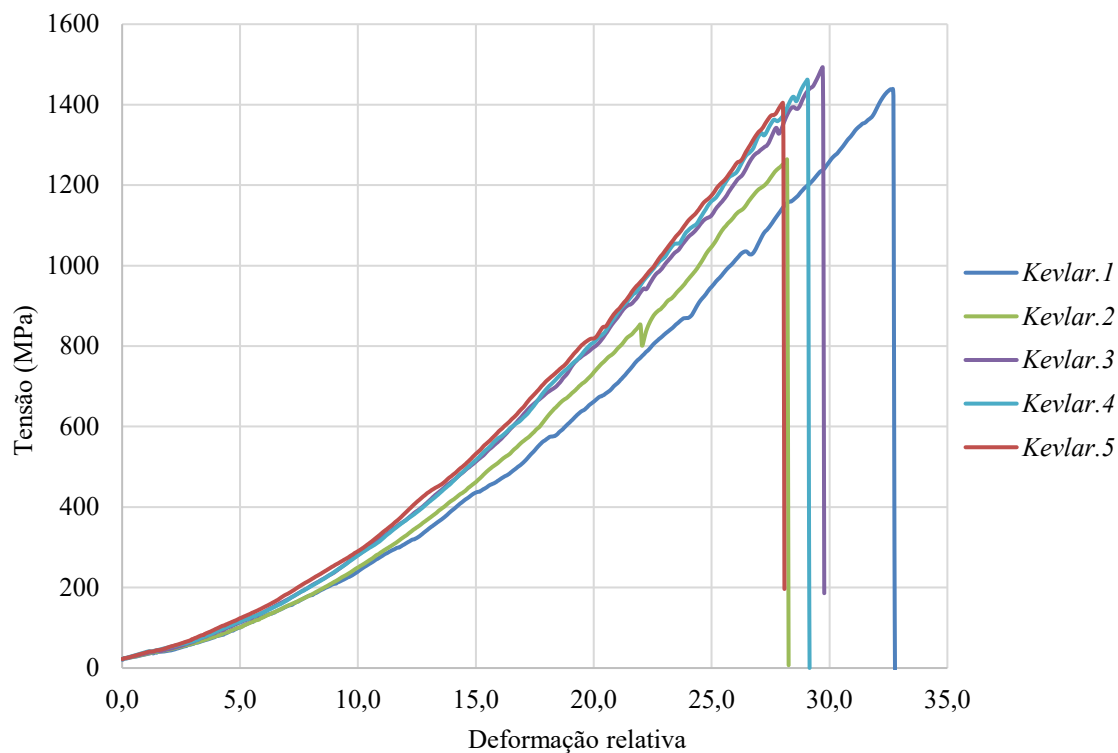
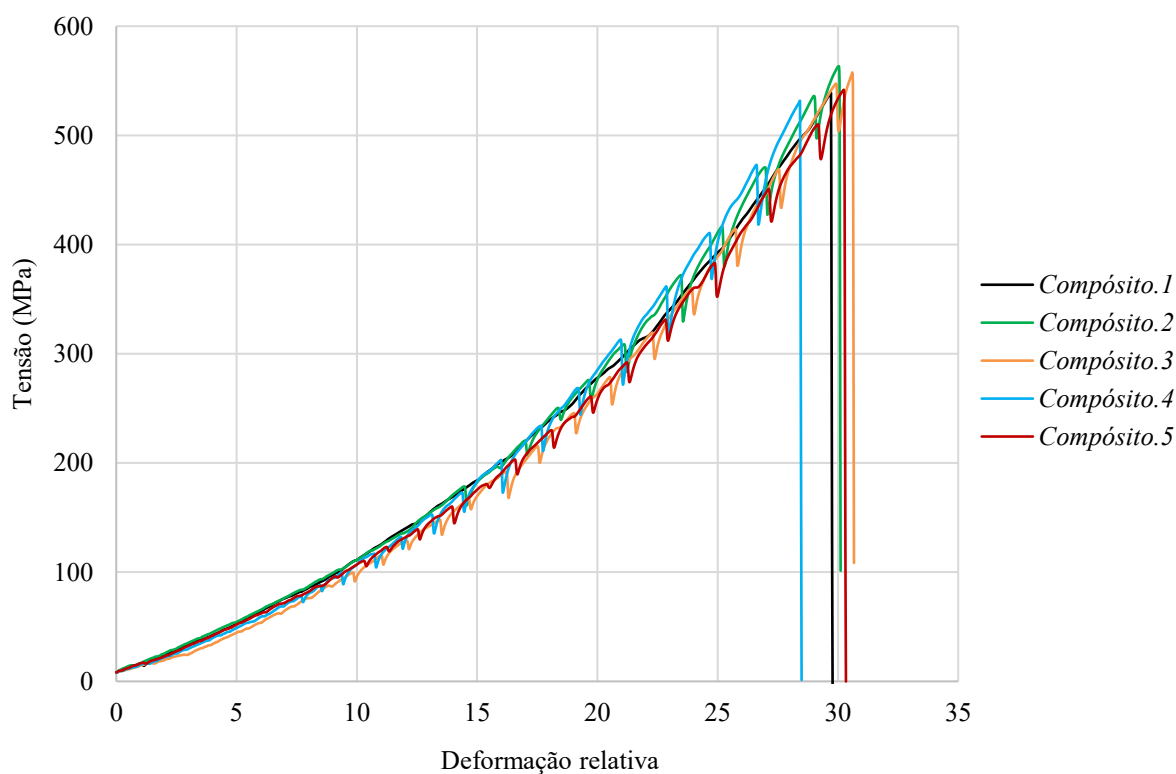


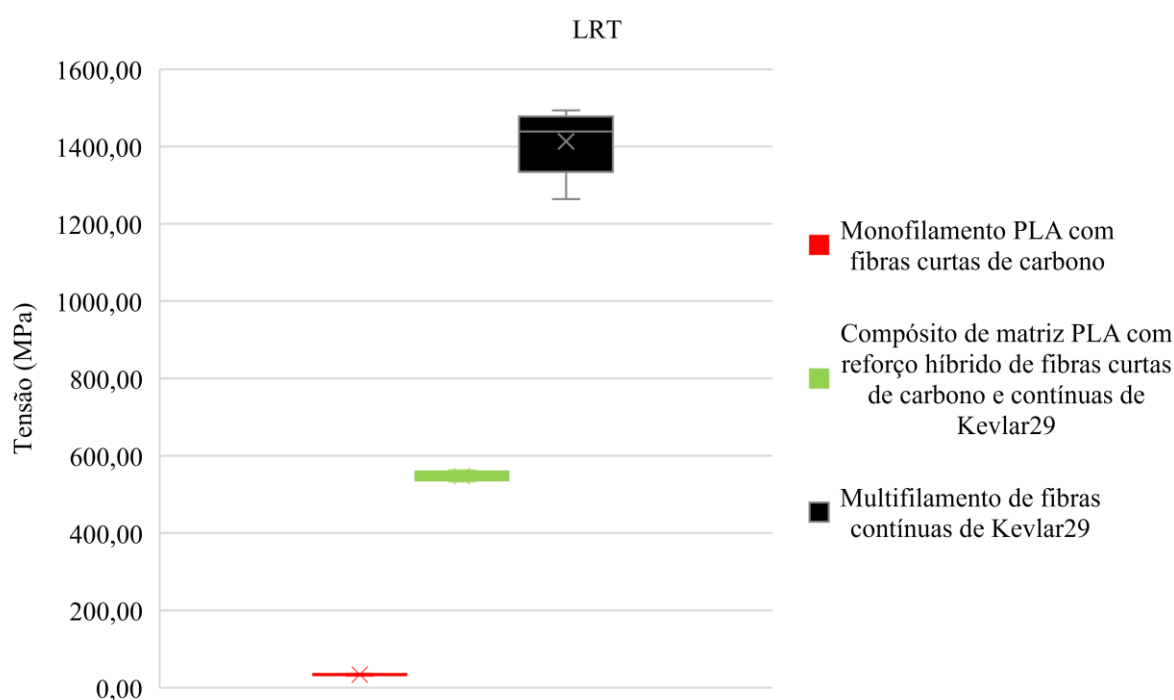
Figura 4.16 - Diagrama tensão por deformação relativa do comportamento mecânico à tração dos filamentos compósitos de matriz polimérica *PLA* com reforço híbrido de fibras curtas de carbono e contínuas de Kevlar29.





A resistência à tração média obtida para o monofilamento termoplástico de PLA com carga de fibras curtas de carbono resultou em  $34,27 \pm 2,99$  MPa, para o multifilamento fibras contínuas de Kevlar29 foi de  $1\,412,84 \pm 89,09$  MPa, enquanto para o filamento compósito de reforço híbrido a resistência encontrada foi de  $546,69 \pm 13,24$  MPa. As resistências encontradas para cada corpo de prova de cada material são apresentadas no gráfico da Figura 4.17 com a respectiva resistência média e o desvio padrão amostral.

Figura 4.17 - Resistência a tração da matéria-prima e do compósito de matriz *PLA* e reforço híbrido de fibras curtas de carbono e contínuas de Kevlar29.



A deformação relativa máxima do multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 e do monofilamento termoplástico de *PLA* com fibras curtas de carbono foram semelhantes e compreenderam em torno de 35 %.

Desse modo, o comportamento mecânico do filamento compósito de reforço híbrido não apresentou os estágios de cada fase definidos tal como indicado por Callister e Rethwisch (2021), onde o primeiro corresponderia a resistência da fase reforço de fibra alinhada longitudinalmente à carga de tração aplicada.

Além disso, conforme as análises química e térmica, a não verificação da adesão química não proporcionou que a fase matriz do compósito acompanhasse a deformação inicial do reforço de acordo com o aumento da tensão, fazendo com que cada fase apresentasse comportamentos distintos e simultâneos.

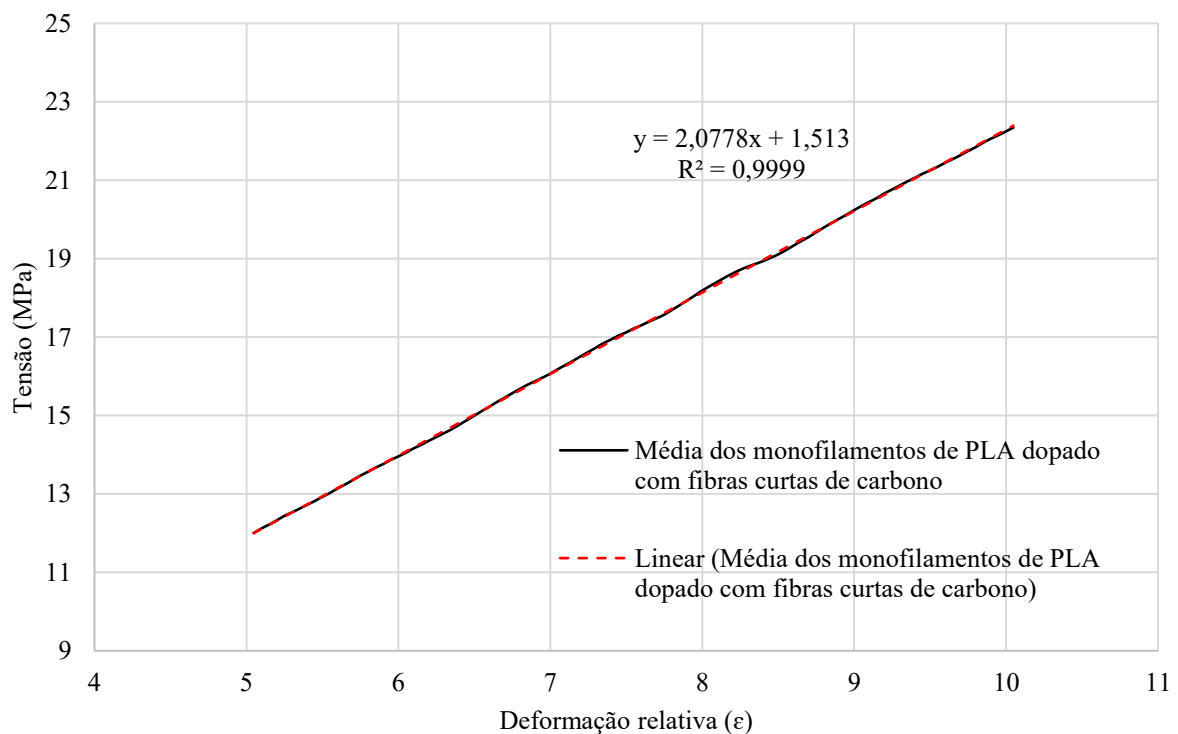
Então, observou-se que a oscilação no comportamento mecânico do compósito no diagrama tensão por deformação relativa referiu-se à deformação por cisalhamento da fase matriz, enquanto a fase fibra continuou deformando elasticamente até a tensão de ruptura.

O comportamento mecânico dos multifilamentos de fibras contínuas de Kevlar29 também apresentou desvios de linearidade na fase elástica, que corresponderam ao realinhamento das fibras no sentido do esforço de tração.

Em termos de diagrama força por deformação relativa o filamento compósito de reforço híbrido apresentou comportamento mecânico semelhante ao multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29. Essa semelhança apontou que a fase matriz de *PLA* não alterou a rigidez das fibras contínuas de Kevlar29. Os diagramas de força por deformação relativa estão apresentados no Apêndice B.

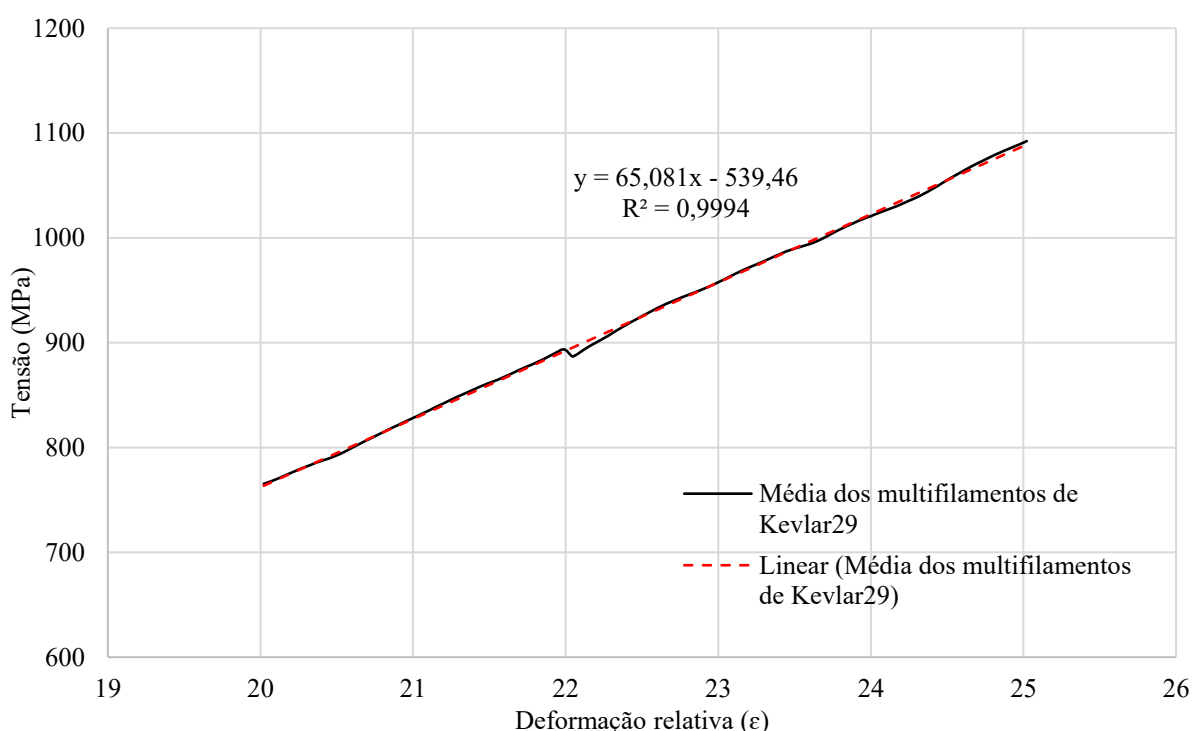
A determinação do módulo de elasticidade (*E*) para o monofilamento de termoplástico *PLA* com fibras curtas de carbono foi definido entre os limites de deformação relativa 5 % e 10%. O diagrama apresentado na Figura 4.18 representa a curva do comportamento mecânico médio das cinco amostras ensaiadas neste intervalo adotado para o ajuste linear.

Figura 4.18 - Ajuste linear da região elástica correspondente ao comportamento mecânico médio dos monofilamentos de termoplástico *PLA* com carga de fibras curtas de carbono.



De acordo com a regressão o módulo de elasticidade resultou em  $2,0778 \pm 0,0023$  MPa, que está indicado pelo coeficiente angular da equação linear do ajuste. O módulo de elasticidade para o multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 foi estimado com o mesmo procedimento, apresentado na Figura 4.19, porém com o intervalo da região elástica definido entre os limites de deformação 20 % e 25 %, sendo o coeficiente angular resultante em  $65,081 \pm 0,1061$  MPa.

Figura 4.19 - Ajuste linear da região elástica correspondente ao comportamento mecânico médio dos multifilamentos de fibras contínuas de Kevlar29.



Apesar do comportamento mecânico das amostras de filamento compósito não permitirem a identificação dos estágios de deformação elástica das fases matriz e reforço, o módulo de elasticidade do filamento compósito de reforço híbrido deve estar compreendido entre os módulos de elasticidade da matriz e do reforço, ou seja, entre 2 MPa e 65 MPa.

Assim, utilizou-se de uma outra possibilidade de determinar o módulo de elasticidade de compósitos com as fibras alinhadas paralelamente a carga de aplicação que se dá por meio da regra da mistura, descrita na Equação 4.1, onde o módulo de elasticidade do compósito é determinado de acordo com o módulo de cada fase ponderado pelo respectivo fator de fração volumétrica.

$$E_{compósito} = E_{fibra} \cdot V_{fibra} + E_{matriz} \cdot V_{matriz} \quad (4.1)$$

As frações volumétricas de cada fase foram determinadas utilizando as respectivas propriedades do compósito encontradas na pesquisa: massa específica e fração mássica obtida pela análise *TGA* em atmosfera inerte juntamente com a massa de ensaio da amostra.

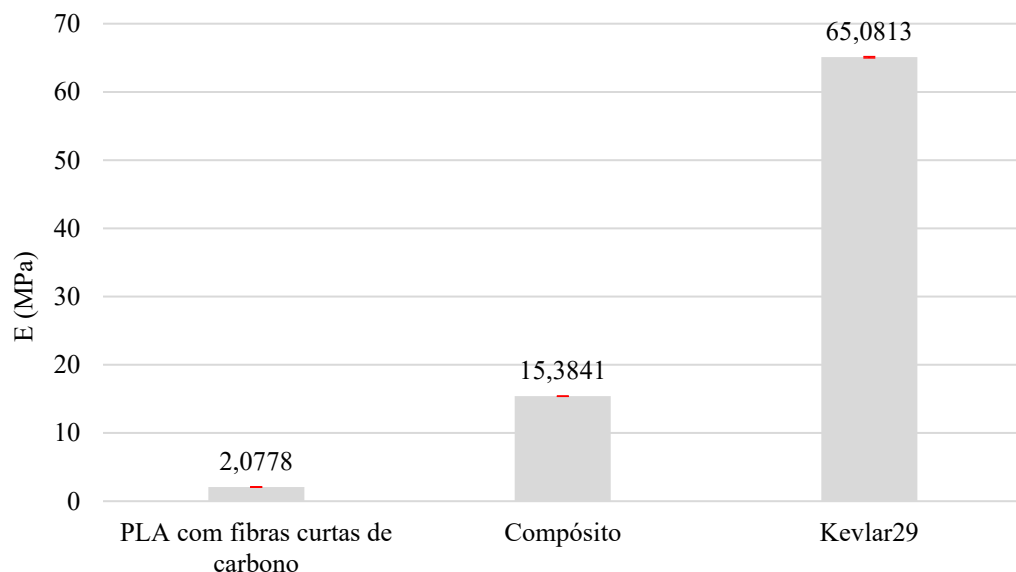
Conforme *TGA* a fração em massa das fibras curtas de carbono contidas no monofilamento termoplástico correspondem a 24 % e do *PLA* de 51 %, que totalizam 75 % da massa de ensaio. A umidade presente foi de 4 % e o multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 resultou em 21 % da massa.

Diante desses resultados o volume encontrado para cada fase na amostra de filamento compósito de reforço híbrido, no ensaio de *TGA* em atmosfera inerte, foi de 0,0021 cm<sup>3</sup> de fibras contínuas de Kevlar29 e 0,0075 cm<sup>3</sup> de termoplástico *PLA* com fibras curtas de carbono.

Portanto, concluiu-se que a *V<sub>f</sub>* de fibras contínuas de Kevlar29 e da matriz termoplástica de *PLA* com fibras curtas de carbono corresponderam a 21,87 % e 78,13 %, respectivamente.

Então, o módulo elástico calculado para o filamento compósito de reforço híbrido apontado pela regra da mistura de compósitos foi de 15,3841 MPa, que representou 23,64 % do módulo de elasticidade encontrado para o multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29. A resistência de tração correspondeu a 38,69 % daquela obtida para fase de reforço contínuo, o multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29. Os módulos de elasticidade encontrados para as matéria-prima e do compósito são apresentados na Figura 4.20.

Figura 4.20 - Comparativo entre os módulos de elasticidade da matéria-prima e do compósito.



## 4.5 ANÁLISES MICROESTRUTURAL

As análises microestruturais foram discutidas em três subtópicos, sendo elas por meio da avaliação dos parâmetros de rede semicristalina por *XRD* e visual qualitativo por meio de análises de *SEM* e  $\mu CT$ .

### 4.5.1 Difração de raios-X

Após a reconstrução dos difratogramas em um microcomputador pôde-se notar que para valores de ângulos  $2\theta$  acima de  $35^\circ$  correspondiam aos picos do porta-amostra de alumínio, quando comparados ao cartão de referência JCPDS 65-2869. Portanto, para efeito de consideração dos resultados, os dados foram tratados graficamente somente até o ângulo  $2\theta$  igual a  $35^\circ$ .

Na avaliação do difratograma do multifilamento de Kevlar29 considerou-se os planos cristalográficos (110) e (200), respectivamente aos ângulos  $2\theta$  igual a  $20,26^\circ$  e  $22,50^\circ$ , semelhantes aos dados encontrados por Ahmed et al. (2014), que de acordo com os autores as fibras de *Kevlar* possuem uma organização pseudo-ortorrômica, com dimensões dos parâmetros de rede equivalentes a,  $a = 7,9 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,1 \text{ \AA}$  e  $c = 12,9 \text{ \AA}$ , em que o parâmetro  $c$  está no sentido do eixo da fibra. Quanto ao plano cristalográfico com difração  $2\theta$  igual a  $28,56^\circ$ , indexou-o ao plano (004), também referenciado por Lian et al. (2014) e Songfeng et al. (2020).

Quanto ao biopolímero termoplástico *PLA* prestou-se dos dados informados por Di Lorenzo, Cocca e Malinconico (2011), com planos cristalográficos (110) e/ou (200) com  $2\theta$  a  $17^\circ$ , juntamente com o respectivo reflexo, plano (018), próximo a  $2\theta$  igual a  $29^\circ$ . De acordo com os autores, o biopolímero possui um polimorfismo de cristalinidade com três diferentes formas,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , onde a mais comumente associada à região amorfa é a estrutura ortorrômica  $\alpha$ , com parâmetros de rede  $a = 10,66 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,16 \text{ \AA}$  e  $c = 28,88 \text{ \AA}$ .

Além disso, ainda existe uma estrutura desordenada da fase  $\alpha$ , denominada de  $\alpha'$ , que surge em temperaturas de cristalização menores que  $145^\circ\text{C}$ . Em temperaturas de cristalização acima de  $145^\circ\text{C}$  o plano cristalográfico (018) desloca-se para ângulos  $2\theta$  maiores do que  $30^\circ$  (DI LORENZO; COCCA; MALINCONICO, 2011).

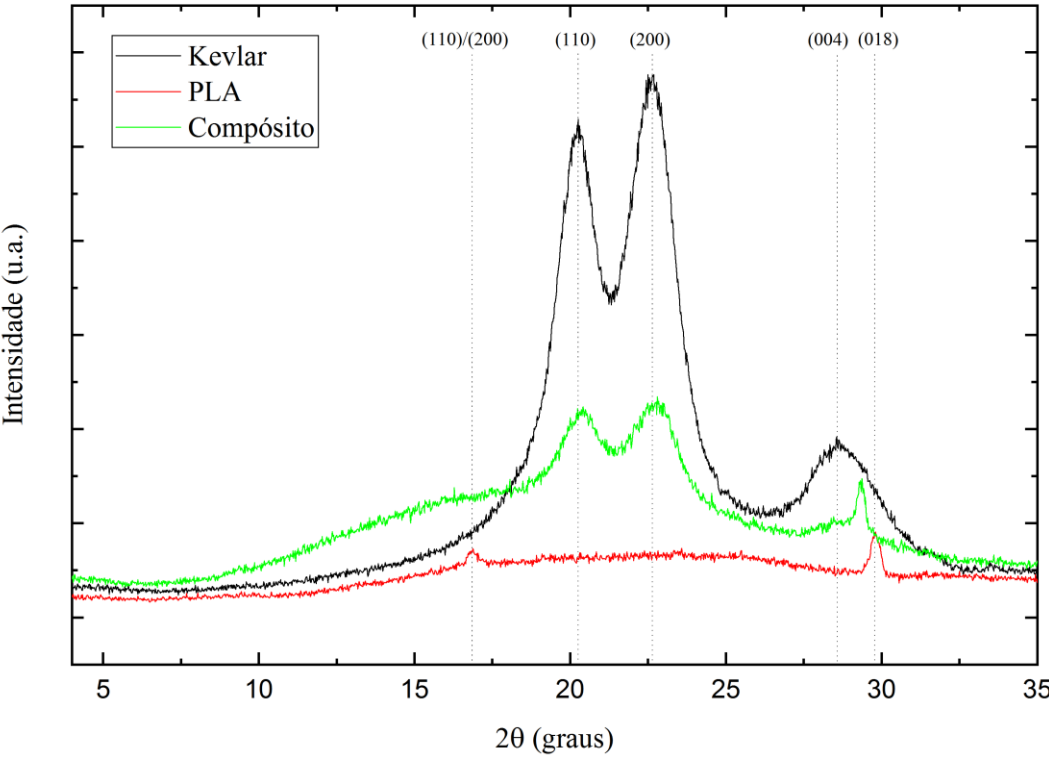
Na Tabela 4.5 está contido o resumo dos dados obtidos com a difração de raios-X.

Tabela 4.5 - Ângulos de Bragg, Planos e parâmetros de rede cristalina das matérias-primas e compósito de reforço híbrido.

$\lambda \text{ Cu K}\alpha \text{ (\AA)} = 1,5405$								
Amostra	$2\theta$ (graus)	sen ( $\theta$ )	Plano (hkl)	$d_{hkl}$ (Å)	parâmetro (Å)			$\chi\%$
					a	b	c	
Multifilamento Kevlar29	22,50	0,20	(200)	3,95	7,90	-	-	66,37 %
	20,26	0,18	(110)	4,38	7,90	5,26	-	
	28,56	0,25	(004)	3,12	-	-	12,48	
Mono-filamento PLA	29,80	0,26	(018)	3,00	-	6,06	27,62	4,87 %
	16,88	0,15	(110) ou (200)	5,25	10,50	6,06	-	
Compósito	22,80	0,20	(200)	3,90	7,80	-	-	24,48 %
	20,40	0,18	(110)	4,35	7,80	5,19	-	
	29,36	0,25	(018)	3,04	-	6,23	28,42	

Na Figura 4.21 está representado a sobreposição dos difratogramas para a fibra de Kevlar29, do polímero *PLA* com carga de fibras curtas de carbono e do compósito híbrido formado pelo reforço contínuo e pela matriz termoplástica.

Figura 4.21 - Sobreposição dos difratogramas da matéria-prima: monofilamento termoplástico de *PLA* e multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 e do filamento compósito de reforço híbrido.



Observou-se que os resultados apresentados na Tabela 4.5 constataram proximidade entre os parâmetros de rede cristalina encontrados para o multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 e do monofilamento termoplástico de *PLA* com os valores inicialmente referenciados.

Constatou-se também que os planos difratados no filamento compósito de reforço híbrido não divergiram daqueles obtidos para a matéria-prima, fazendo com que os parâmetros de rede de cada fase permanecessem os mesmos na estrutura do compósito.

Segundo Di Lorenzo, Cocca e Malinconico (2011) quando os parâmetros de rede da estrutura cristalina de cada fase não se alteram, o compósito não apresenta adesão entre matriz e reforço.

A cristalinidade do monofilamento de *PLA* de 4,87 % com poucos picos de difração e de baixa intensidade é atribuída ao histórico térmico da manufatura do filamento termoplástico. Quando o *PLA* foi cristalizado em baixas temperaturas e seu resfriamento em altas taxas, provocou-se o acúmulo de tensões no ordenamento das moléculas, consequentemente, aumentando os espaços não ocupados por cristais.

Da mesma forma, o pico característico do plano cristalográfico (110) ou (200) do *PLA* não foi distinguido no difratograma do compósito e com um halo amorfo de maior área, indicando uma possível diminuição no ordenamento molecular da matriz devido aos parâmetros de revestimento da fibra adotados nesta pesquisa.

Então, a maior parte da cristalinidade estimada para o compósito provém dos planos difratados (110) e (200) da fibra de Kevlar29. O plano (004) referente ao parâmetro “c” da rede cristalina do reforço de fibra contínua de Kevlar29 não foi destacado no difratograma do compósito por estar associado ao comprimento do corpo de prova da amostra de ensaio.

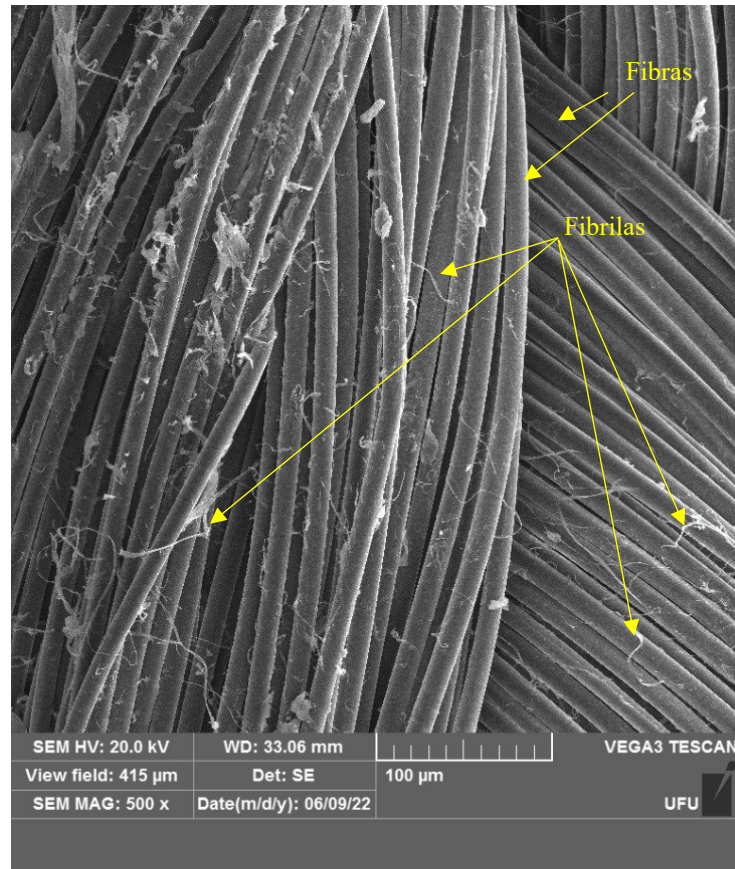
Segundo Nascimento et al. (2020) a cristalinidade do Kevlar<sup>®</sup> está compreendida entre 64 % e 82 %. Ainda, os autores relataram que o Kevlar<sup>®</sup> diminui sua cristalinidade em ambientes de exposição à luz ultravioleta e na presença de umidade, ocasionada pela cisão da cadeia principal da aramida em radicais livre de ácidos carboxílicos e amida primária.

A cristalinidade de 66,37 % calculada para o multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 juntamente com o *FTIR-ATR* apontam que o multifilamento perdeu parte da cristalinidade por exposição à luz ultravioleta ou umidade em uma das condições de transporte e/ou armazenamento da matéria-prima.

#### 4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Na Figura 4.22 são apresentadas as imagens de *SEM* dos fios contínuos das fibras de Kevlar29 que formam o multifilamento entrelaçado. Observou-se primeiramente a existência de fibrilas desprendidas do fio individual.

Figura 4.22 - *SEM* do multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29.

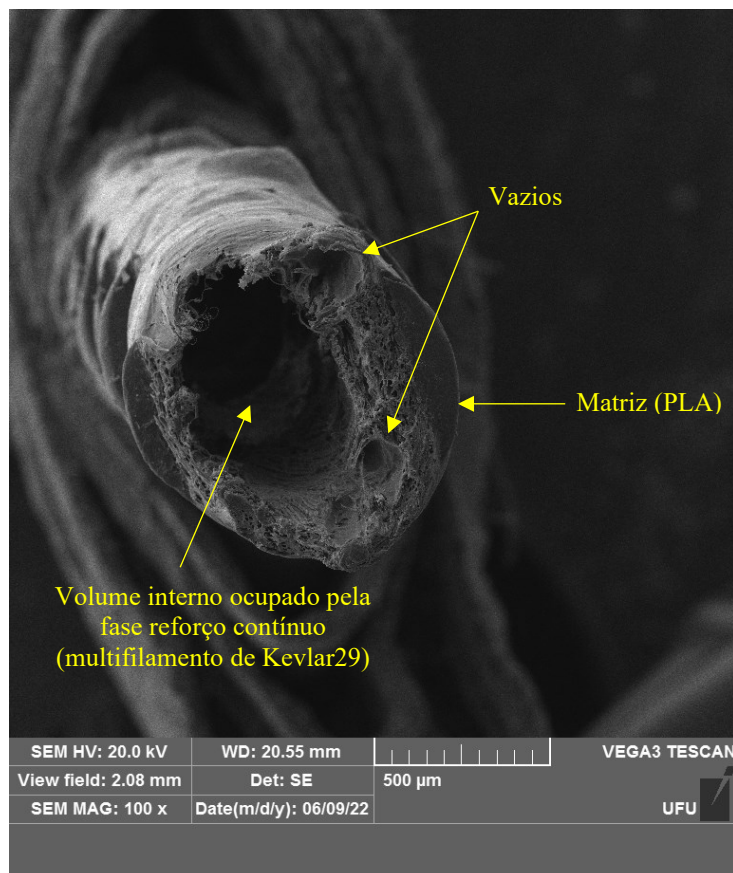


As superfícies dos fios de Kevlar29 demonstram textura lisa, sem irregularidades e com diâmetro médio aproximado de 15 µm.. A proximidade entre os fios e a trama dificultam a impregnação com termoplástico fundido, dada a viscosidade, pressão e tensão superficial.

A amostra deformada por tração na avaliação da ancoragem entre o reforço contínuo de Kevlar29 e a matriz de termoplástico *PLA* reforçada de fibras curtas de carbono está representada na Figura 4.23.



Figura 4.23 - *SEM* do compósito após ensaio de tração: detalhe do arrancamento do multifilamento entrelaçado de fibras contínuas de Kevlar29.



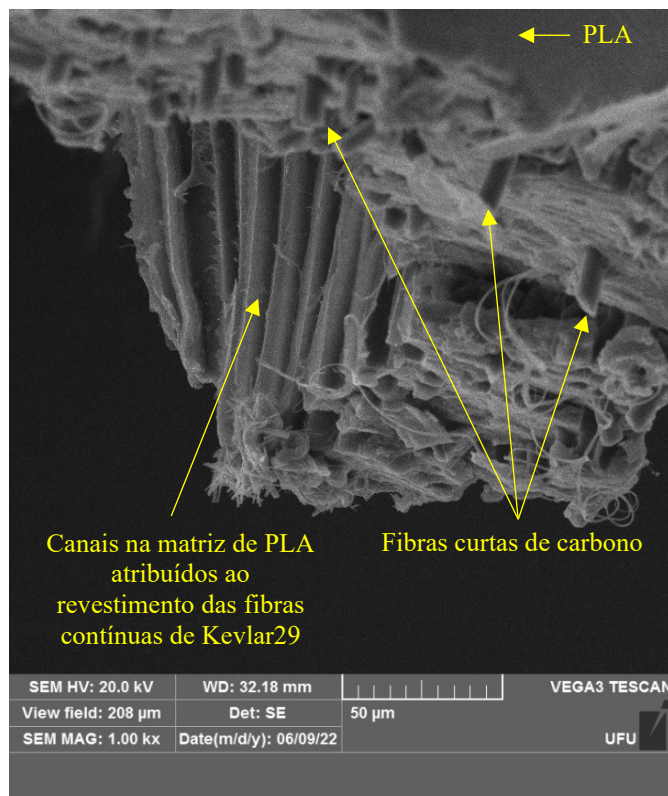
Observou-se a inexistência de fibras contínuas de Kevlar29 arrancadas da matriz, indicando que o revestimento ocorreu somente no perímetro externo da trama. Ainda, foi identificado a presença de vazios na parede de revestimento do termoplástico.

Desse modo, os resultados de *SEM* estão em consonância com as análises de *FTIR*, *XRD* e *DSC* do compósito, que também não apresentaram evidências de adesão química. Então, a resistência do compósito obtido com os atuais parâmetros de manufatura e matéria-prima envolve ancoragem mecânica, sendo as fibras contínuas as principais responsáveis pela resistência mecânica do compósito.

Na sequência estão apresentadas outras duas imagens de amostras ensaiadas à tração que concordam na avaliação dos vestígios de adesão química na manufatura do compósito.

Canais situados na superfície interna da matriz de termoplástico, ilustrados na Figura 4.24, representam o molde deixado pelo Kevlar29 e não apresentaram fibras aderidas posteriormente ao ensaio de tração.

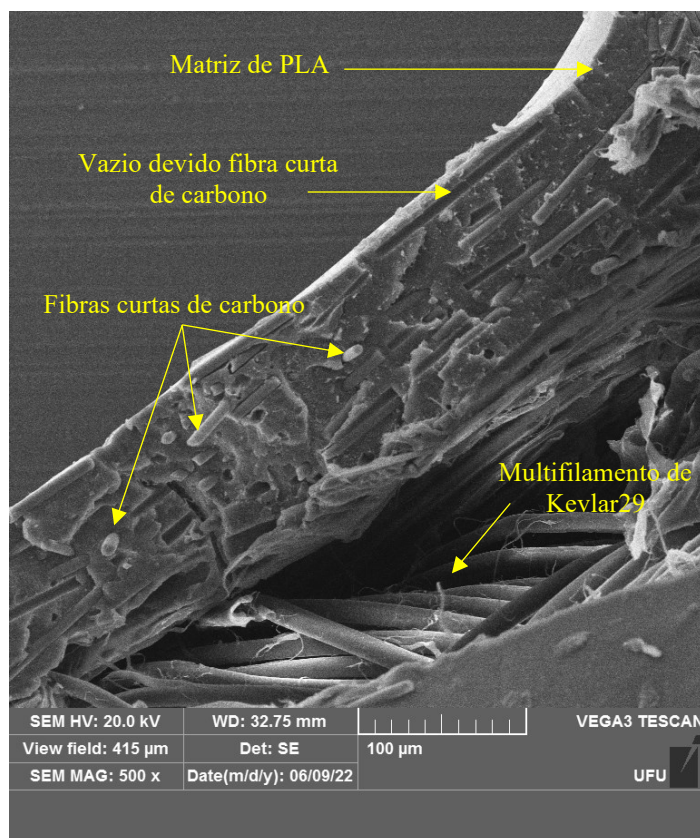
Figura 4.24 - SEM do compósito de reforço híbrido com canais das fibras contínuas de Kevlar29 na matriz de termoplástico PLA com carga de fibras curtas de carbono.



Na Figura 4.25 observou-se a espessura da parede de matriz termoplástica do compósito em que o mesmo não adentrou no núcleo do multifilamento de trama entrelaçada, devido a impossibilidade de aumento da pressão interna da câmara de revestimento limitada pelos ajustes de vedação dos bocais.

Além disso, verificou-se que as fibras curtas de carbono não tiveram interfaceamento com o reforço contínuo de Kevlar29. Por fim, identificou-se também que nenhuma alteração na textura das fibras de Kevlar29 foi provocada de acordo com as condições de manufatura do segundo processo de revestimento.

Figura 4.25 - *SEM* do filamento compósito após deformação do ensaio de tração indicando a espessura de revestimento da matriz termoplástica de PLA com carga de fibras curtas de carbono no compósito de reforço híbrido com fibras contínuas de Kevlar29.



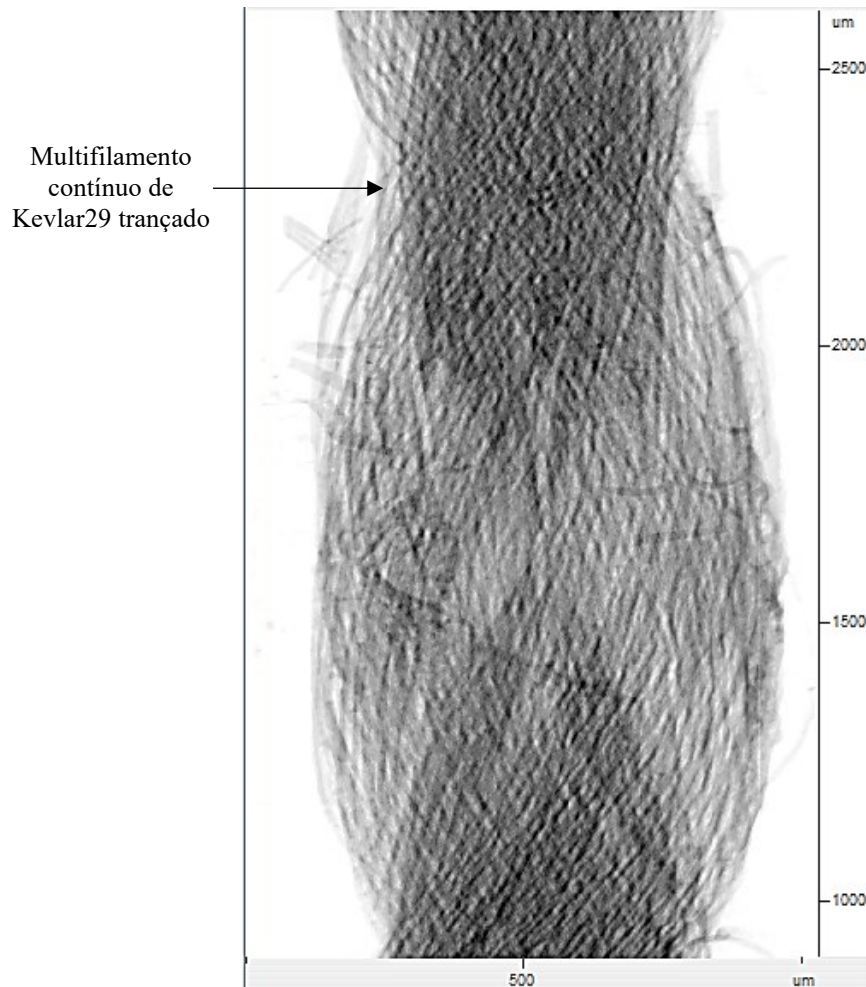
#### 4.5.3 Microtomografia computadorizada de raios-X modo de contraste atenuado ( $\mu$ CT-AC)

As análises de  $\mu$ CT-AC foram discutidas em quatro subtópicos, sendo elas por meio da avaliação da orientação e quantidade de fios individuais de fibras contínuas no multifilamento de Kevlar29, da morfologia da porosidade encontrada no filamento compósito manufatura pelo segundo processo de revestimento e análises dos comportamentos mecânico do monofilamento de PLA e compósito de reforço híbrido do segundo processo de revestimento.

##### 4.5.3.1 Avaliação da orientação e quantidade de fios individuais de fibras contínuas no multifilamento de Kevlar29

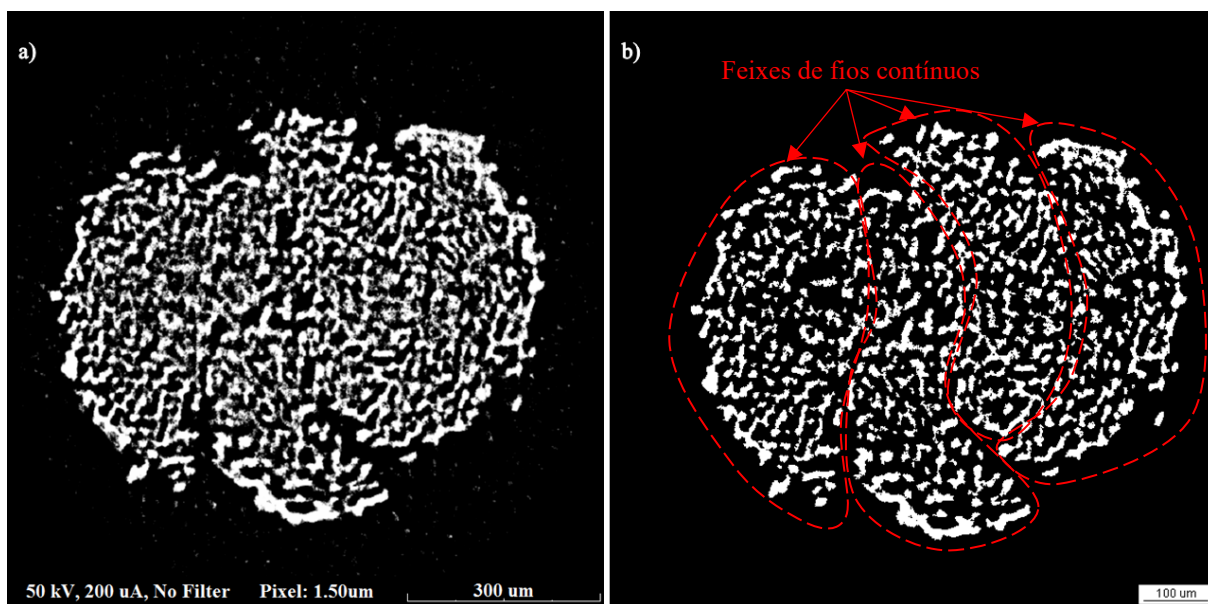
A  $\mu$ CT do multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 é mostrada na Figura 4.26 e refere-se a amostra analisada para determinação da orientação angular e quantidade de fios individuais de Kevlar29 presente no multifilamento.

Figura 4.26 -  $\mu CT$ -AC de raios-X apresentando a sombra da projeção do multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29.



A seção transversal utilizada como referência no pós-processamento (segmentação) da varredura  $\mu CT$  é apresentada na Figura 4.23. Na Figura 4.23a corresponde-se a seção virgem, logo após à reconstrução de todas as seções transversais no *software* NRecon. Na Figura 4.27b identifica-se a seção transversal referência posterior ao processo de customização aplicado no *software* CTAn.

Figura 4.27 -  $\mu$ CT-AC da análise quantitativa de fios contínuos individuais de Kevlar29 e comparativa do pós-processamento de segmentação do multifilamento. (a) Seção transversal da trama virgem, (b) seção transversal da trama segmentada.

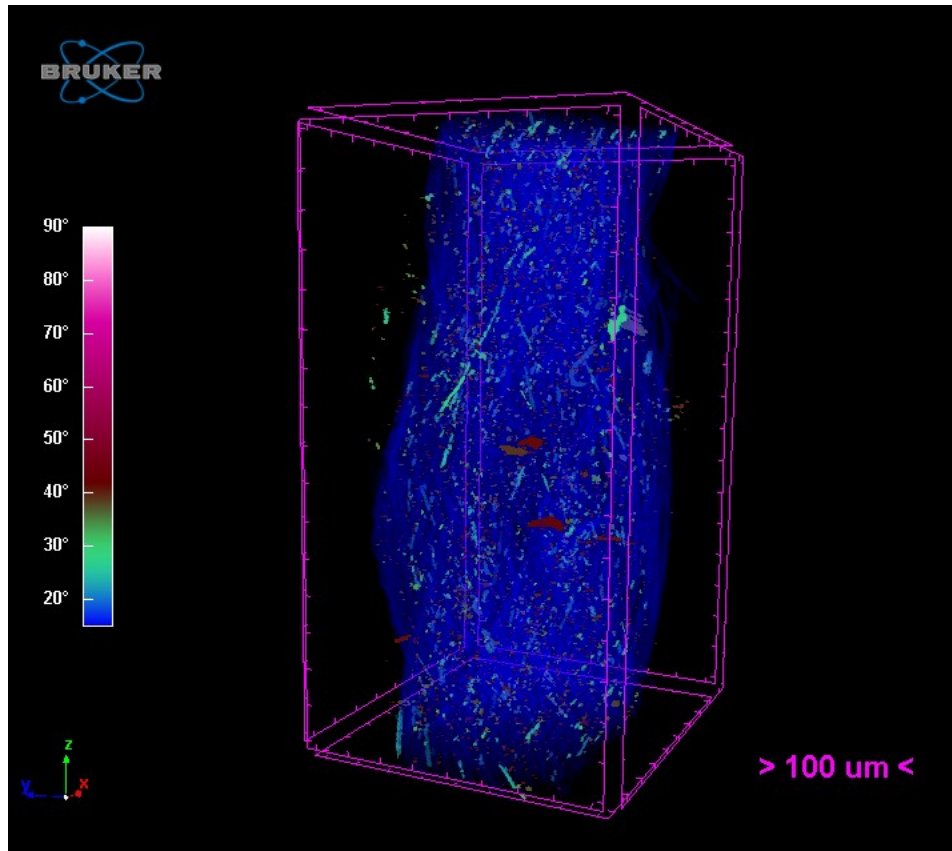


De acordo com a seção transversal, na resolução de  $1,5\ \mu\text{m}$ , observa-se os vazios (região preta) presente entre os fios (pontos brancos). A trama do multifilamento é composta por quatro feixes de fios contínuos individuais de Kevlar29. A quantidade total de fios individuais presente na trama foi obtida através da média aritmética do número de objetos (pontos brancos) presentes em cada fatia (imagem 2D). Assim, o número médio de fios avaliados dentro das 1 139 imagens resultou em 1 093 fios de Kevlar29.

A orientação das fibras em relação ao eixo Z, que corresponde ao eixo longitudinal do multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 está representada na Figura 4.28. Diante da escala RGB observou-se que os fios contínuos, que compõem a trama, estão em concordância entre  $0^\circ$  e  $20^\circ$  (cor azul). Os demais fios de maior ângulo na orientação e menor comprimento, assim como também apresentados por *SEM*, correspondem às fibrilas desprendidas do fio contínuo.

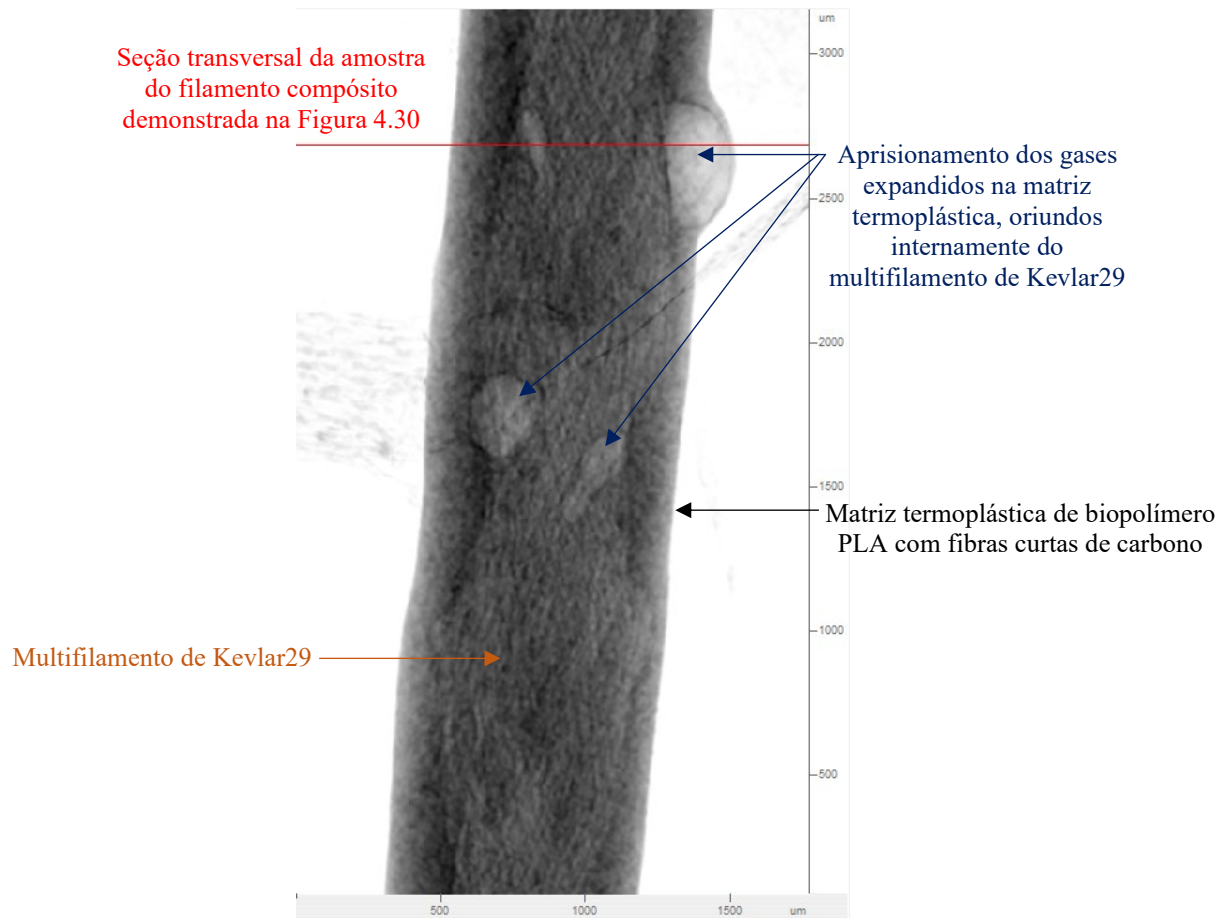


Figura 4.28 -  $\mu$ CT-AC da orientação dos fios contínuos de Kevlar29 na trama do multifilamento em relação ao eixo longitudinal Z.



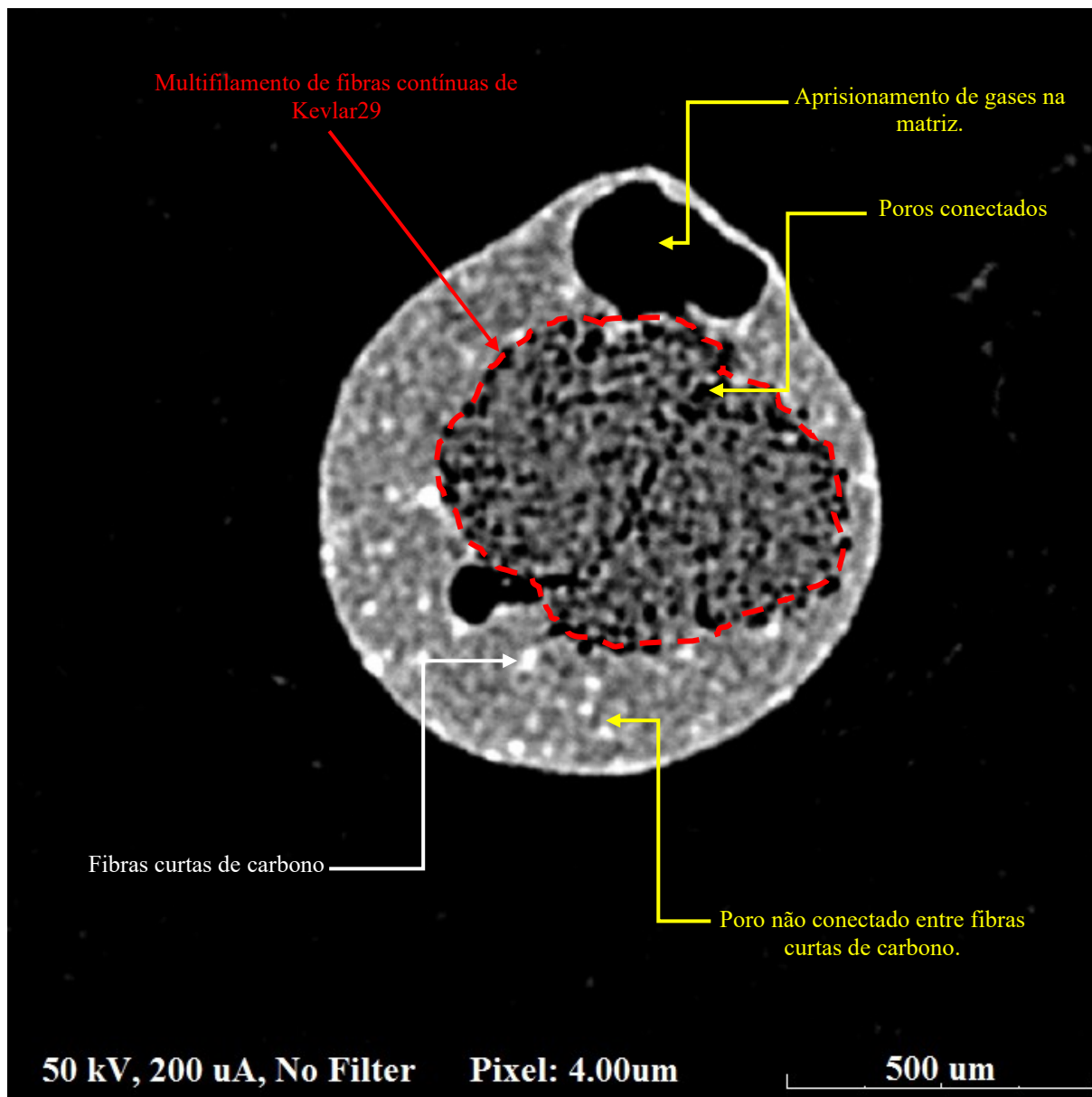
#### 4.5.3.2 Avaliação morfológica da porosidade presente no filamento compósito de reforço híbrido de fibras curtas de carbono e contínuas de Kevlar29

O filamento compósito avaliado no *software* CTAn está esquematizado na Figura 4.29. Observou-se o limite entre as fases do compósito a matriz termoplástica de cor mais escura e o reforço contínuo de Kevlar29 de cor mais clara. O filamento compósito avaliado por  $\mu$ CT também foi capaz de identificar o aprisionamento dos gases expandidos durante o revestimento do multifilamento, que ocasionaram a porosidade.

Figura 4.29 -  $\mu$ CT-AC da sombra de projeção do corpo de prova do filamento composto com reforço híbrido.

A linha horizontal sólida de cor vermelha indicada na Figura 4.29 refere-se à seção transversal da amostra do filamento composto demonstrada na Figura 4.30, utilizada como referência para avaliação da distribuição 2D da porosidade, impregnação da matriz às fibras contínuas de Kevlar29 e respectiva distribuição na seção transversal do filamento composto.

Figura 4.30 -  $\mu$ CT-AC da seção transversal do filamento compósito de reforço híbrido: avaliação qualitativa da distribuição 2D da porosidade, impregnação e distribuição das fibras contínuas.



A análise da distribuição 2D da porosidade, especificamente, nesta seção transversal do filamento compósito destacou o aprisionamento de gases provocados durante o revestimento do multifilamento. Essas bolhas estão associadas ao desprendimento de gases oriundos do ar e, ou umidade contida nos interstícios da trama de fibras contínuas de Kevlar29. Uma vez a trama aquecida no interior da câmara de revestimento, esses gases sofreram expansão e atuaram como obstáculo na impregnação de termoplástico fundido.

Observou-se também, a partir da seção referência do filamento compósito, que o revestimento envolveu apenas o perímetro externo do multifilamento de Kevlar29, não atingindo os fios individuais do núcleo da trama. Essa análise permitiu inferir que o atual



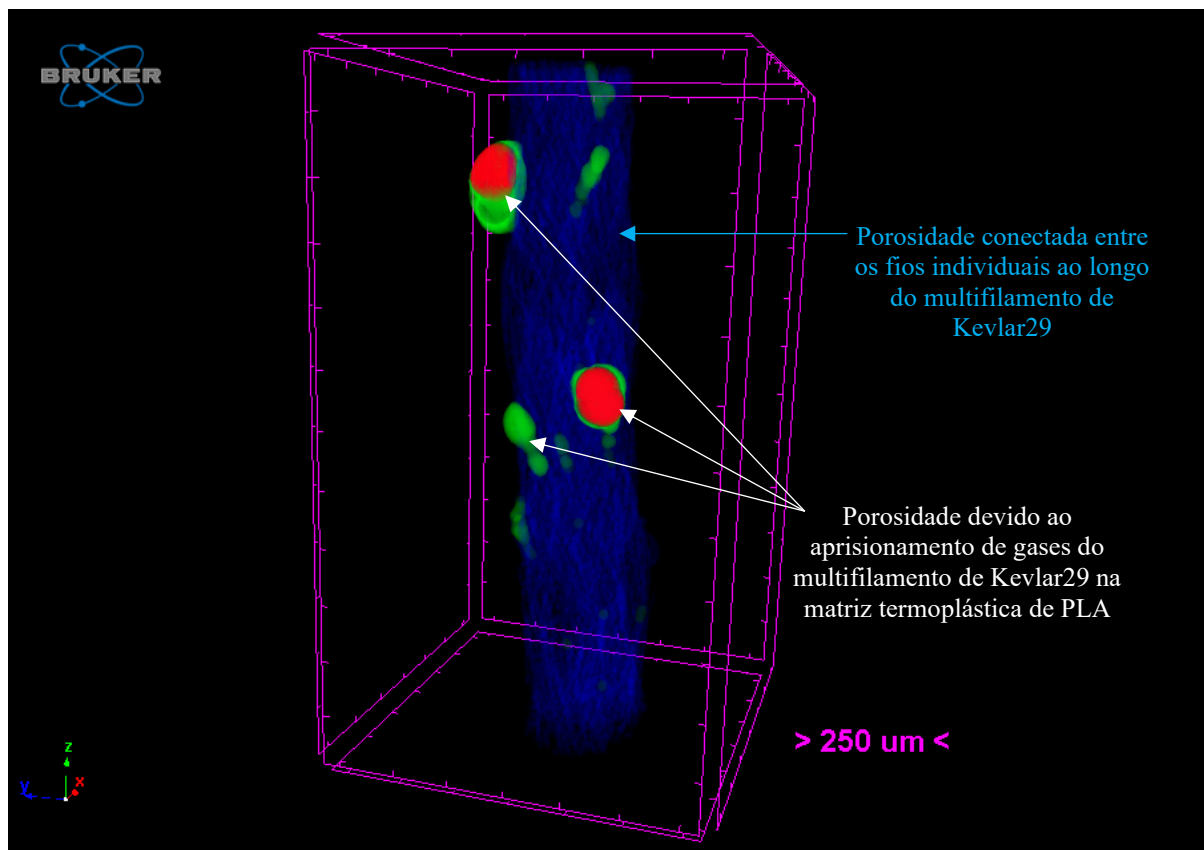
sistema de ajuste da vedação dos bocais de entrada e saída da câmara de revestimento utilizados na manufatura do compósito no ERF não suportou a pressão interna da câmara, pois o ajuste folgado entre o multifilamento de Kevlar29 e os bocais permitiu o extravase de termoplástico e comprometeu negativamente o revestimento das fibras de *Kevlar29*.

Outra verificação feita na seção referência apresentada na Figura 4.30 compreende os poros não conectados do filamento compósito, que são os pontos pretos completamente envolvidos por matriz ou entre fibras curtas de carbono. A separação da estrutura situada entre as fases da matriz e reforço híbrido é definida pela porosidade conectada que apresenta interface ao longo do compósito. Desse modo, foi identificado o interfaceamento das bolhas com o núcleo da trama do multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29, indicando o percurso realizado pelos gases desprendidos durante o aquecimento do revestimento.

Os pontos de maior intensidade de brilho, indicados pela seta branca, são as fibras curtas de carbono devido a densidade de atenuação do material elevada para a energia dos raios-X.

A distribuição 3D da porosidade compreendida como a separação da estrutura está esquematizada na Figura 4.31. A porosidade interior e paralela ao longo dos fios contínuos individuais de Kevlar29 é representada pela cor azul. Observou-se que essa porosidade é equivalente aquela pré-existente ao multifilamento anterior ao revestimento. Então, esse fato corroborou com a análise *SEM*, onde o revestimento de termoplástico foi retido somente ao perímetro externo do multifilamento.

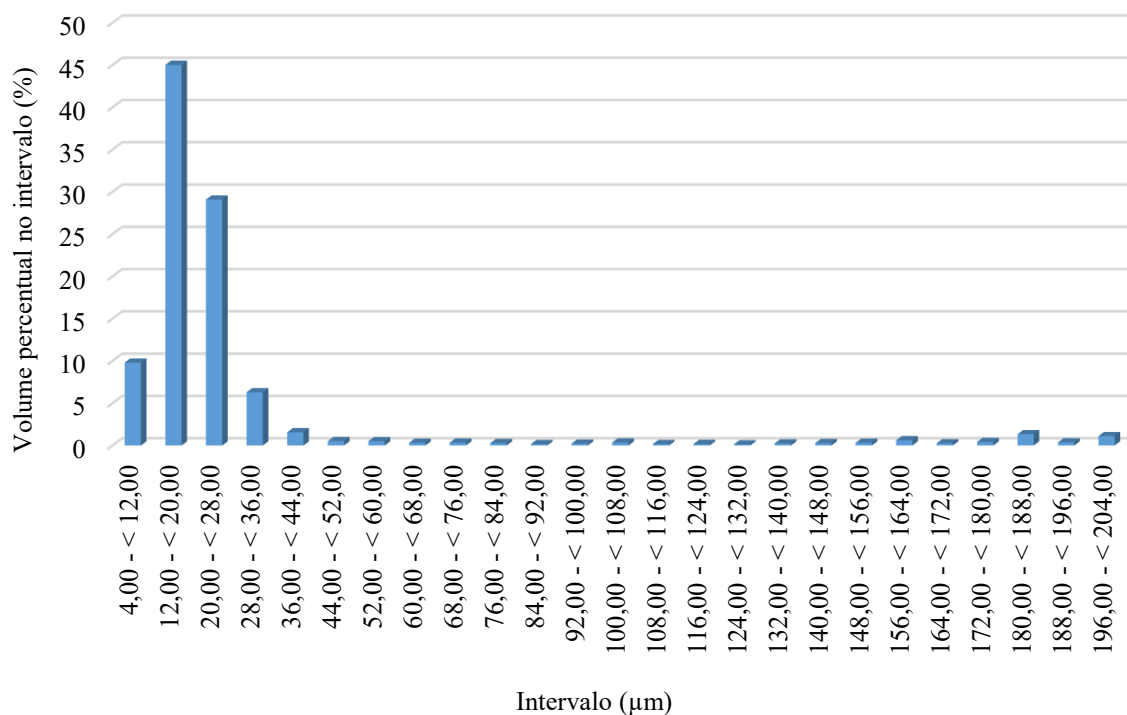
Figura 4.31 - Representação gráfica 3D da análise morfológica da porosidade do filamentado composto de reforço híbrido reconstruído por  $\mu$ CT-AC: avaliação qualitativa da porosidade conectada.



Os poros de tonalidade verde e vermelha representam as bolhas de gases expandidos devido ao aprisionamento que ocorreu durante o revestimento. Os mesmos estão conectados aos vazios, tonalidade azul, pré-existent no núcleo da trama do multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29.

Na Figura 4.32 apresenta-se a distribuição do tamanho dos poros, denominada de separação da estrutura pelo *software* CTAn<sup>®</sup>, juntamente com o respectivo volume percentual da porosidade total.

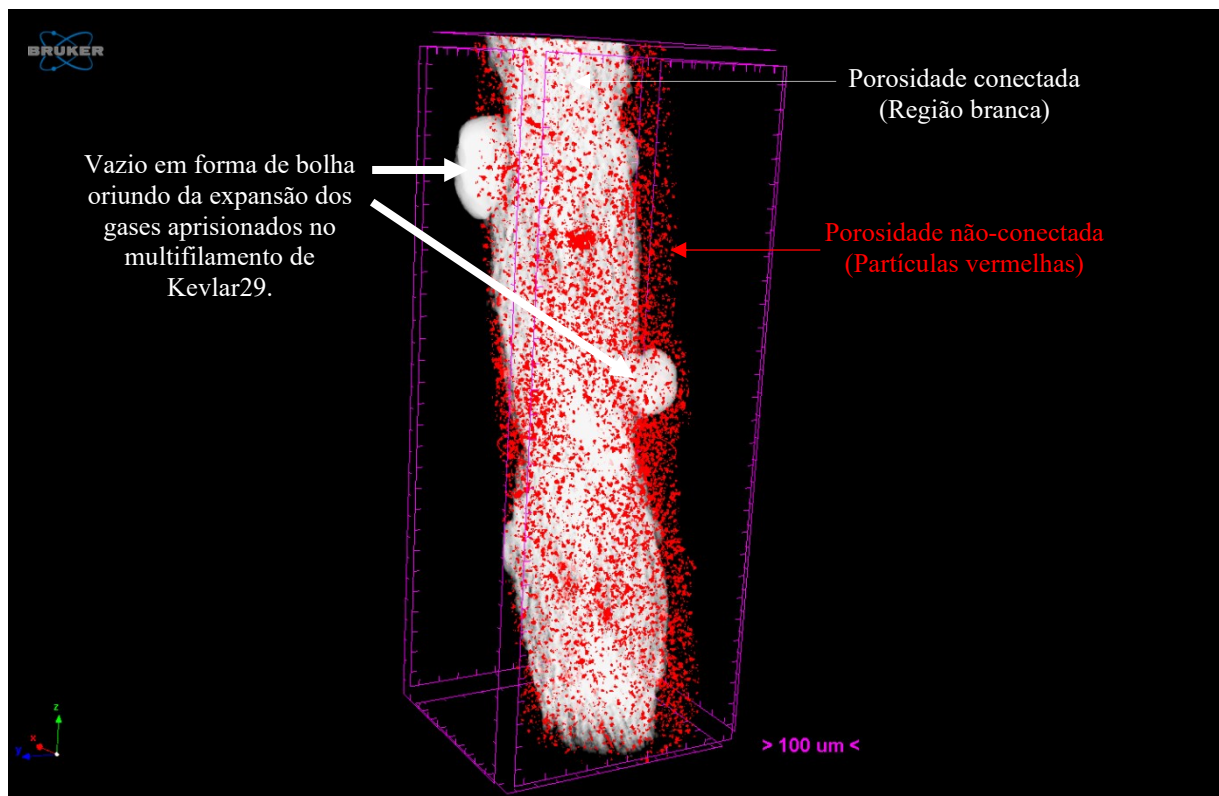
Figura 4.32 - Distribuição do tamanho dos poros e respectivo volume percentual na porosidade do filamento compósito de *PLA* de reforço híbrido de fibras curtas de carbono e contínuas de Kevlar29. O maior percentual de porosidade está compreendido entre a faixa de 12  $\mu\text{m}$  a 28  $\mu\text{m}$  devido à forma dos vazios originados pelo aprisionamento de gases na matriz fundida durante o revestimento.



A porosidade oriunda do multifilamento das fibras contínuas tem menor representação no volume percentual, por outro lado, apresenta-se com maior variedade de tamanho, compreendendo a partir do intervalo de 36  $\mu\text{m}$  a 44  $\mu\text{m}$  até o intervalo de 196  $\mu\text{m}$  a 204  $\mu\text{m}$ , com um desvio padrão calculado para a separação da estrutura de 36,57  $\mu\text{m}$ . O maior volume percentual de porosidade é agregado as bolhas originadas no revestimento, abrangem quase 50 % do volume total da porosidade ( $3,7418 \times 10^8 \mu\text{m}^3$ ), com tamanho médio de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ . O volume percentual da porosidade ( $V_p$ ) total no filamento compósito foi de 21,92 %.

A segunda análise morfológica da porosidade realizada conseguiu demonstrar distintamente a porosidade conectada (região de cor branca) da porosidade não conectada (pontos de cor vermelha) e está reproduzida na Figura 4.33.

Figura 4.33 - Representação gráfica 3D da análise morfológica da porosidade do filamentado composto de reforço híbrido reconstruído por  $\mu$ CT-AC: avaliação qualitativa entre a porosidade conectada e não-conectada.



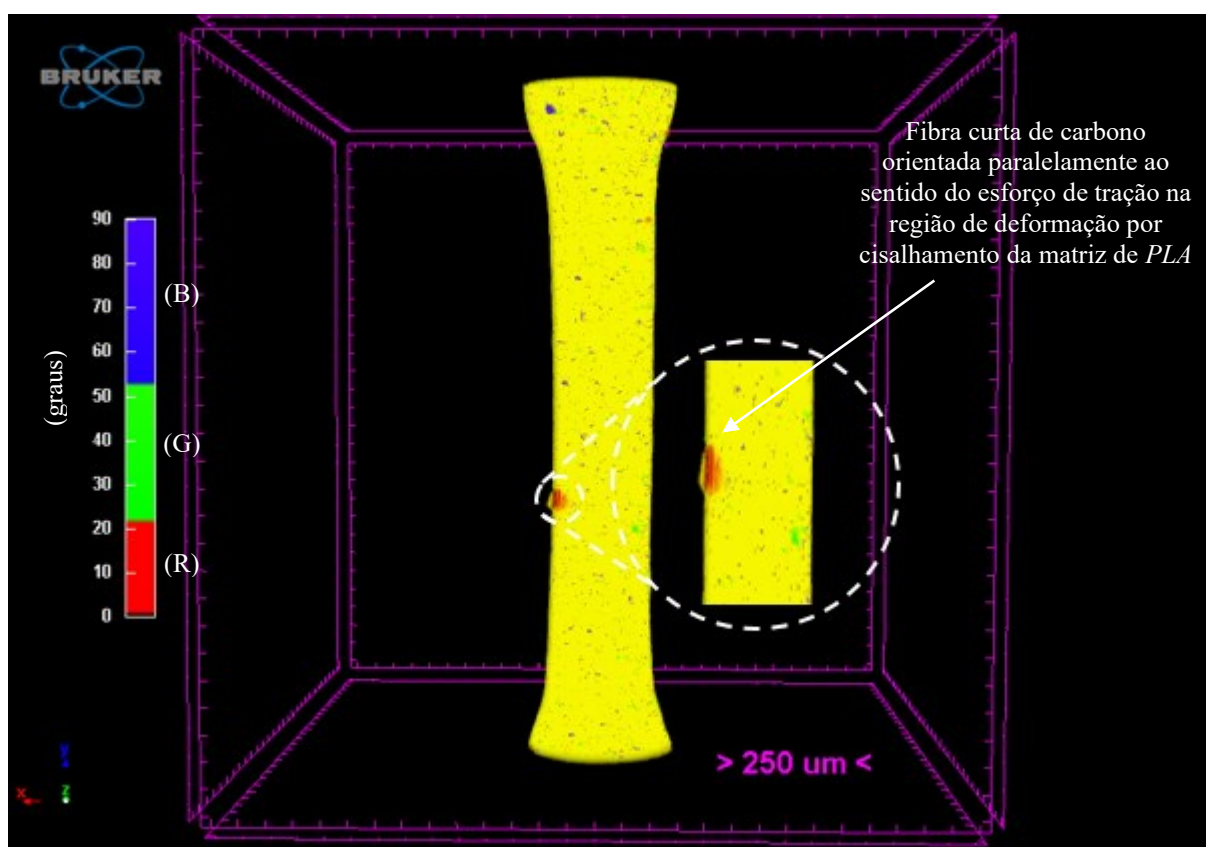
Observou-se que consonante a representação gráfica 3D da avaliação qualitativa entre a porosidade conectada e não conectada, os poros não conectados estão na totalidade distribuídos no revestimento da matriz do composto, situado no perímetro externo do filamentado. Essa porosidade foi devida a velocidade do tracionador de composto (2) juntamente com o arrasto das fibras curtas de carbono e a pressão interna da câmara de revestimento que não foi suficiente para impregnar o multifilamento e mitigar a porosidade.

#### 4.5.3.3 Análise do comportamento mecânico de ensaio à tração do monofilamento termoplástico de PLA com carga de fibras curtas de carbono por $\mu$ CT-AC

O comportamento mecânico do corpo de prova *PLAFC.4* durante o ensaio de tração do monofilamento termoplástico de PLA com fibras curtas de carbono apresentou uma elevada deformação relativa, 100 % do comprimento inicial, em comparação com os demais corpos de prova. Essa resistência foi observada com a formação de estrição no monofilamento em diferentes pontos.

Desse modo, a fim de avaliar e compreender este comportamento, foi realizada uma reconstrução por varredura de  $\mu CT-AC$  de uma região deformada por estrição e apresentada na Figura 4.34. A reconstrução apresenta a aleatoriedade da distribuição das fibras curtas de carbono ao longo do monofilamento termoplástico de *PLA* (cor amarela) na região de estrição, especificamente, em relação a coordenada cilíndrica do ângulo teta que se forma com o eixo Y, padronizadas nas cores RGB, de 0° a 20° (R), de 21° a 50° (G) e de 51° a 90° (B).

Figura 4.34 - Avaliação do comportamento mecânico de tração do monofilamento termoplástico de *PLA* com fibras curtas de carbono por representação gráfica 3D de reconstrução  $\mu CT-AC$ : região de deformação por estrição e orientação das fibras curtas de carbono relativas ao eixo longitudinal.



Assim, observou-se que uma fibra curta de carbono apresentou sua orientação paralela ao eixo Y (0°), que também correspondeu ao sentido de aplicação da carga de tração ao corpo de prova. Em outras palavras, esta fibra curta de carbono se posicionou exatamente em uma região onde havia iniciado a ruptura por cisalhamento da matriz de termoplástico *PLA*.

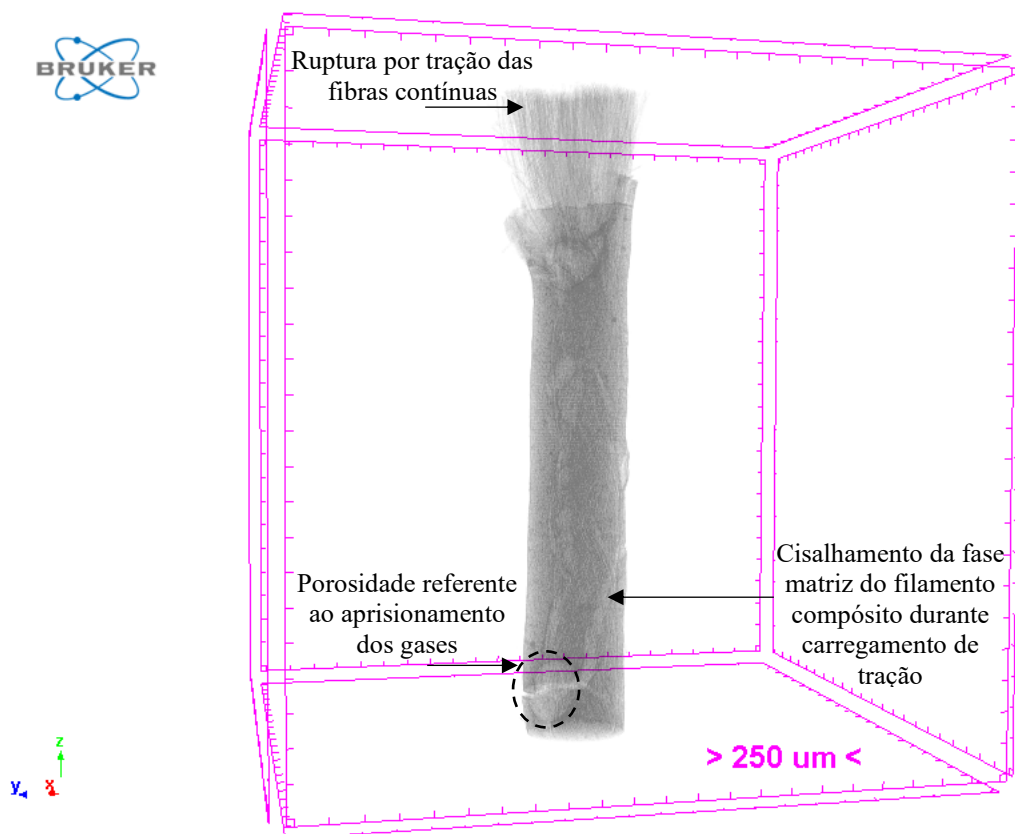
A propagação da trinca nesta região foi interrompida pela fibra curta de carbono fazendo com que as concentrações de tensões que provocaram a estrição desta região fossem interrompidas, iniciando uma nova região de estrição no monofilamento termoplástico de *PLA*.

#### 4.5.3.4 Análise do comportamento mecânico de ensaio à tração do filamento compósito de reforço híbrido por $\mu CT-AC$

A discussão realizada sobre o comportamento mecânico do filamento compósito de reforço híbrido no tópico do ensaio mecânico de tração observou a hipótese de que a fase matriz sofreu cisalhamento durante o regime elástico da fase reforço, as fibras contínuas de Kevlar29. Esse cisalhamento foi observado pela oscilação da tensão até o ponto de ruptura do multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29.

Uma reconstrução 3D por  $\mu CT-AC$  do filamento compósito de reforço híbrido posterior ao ensaio mecânico de tração é apresentada na Figura 4.35.

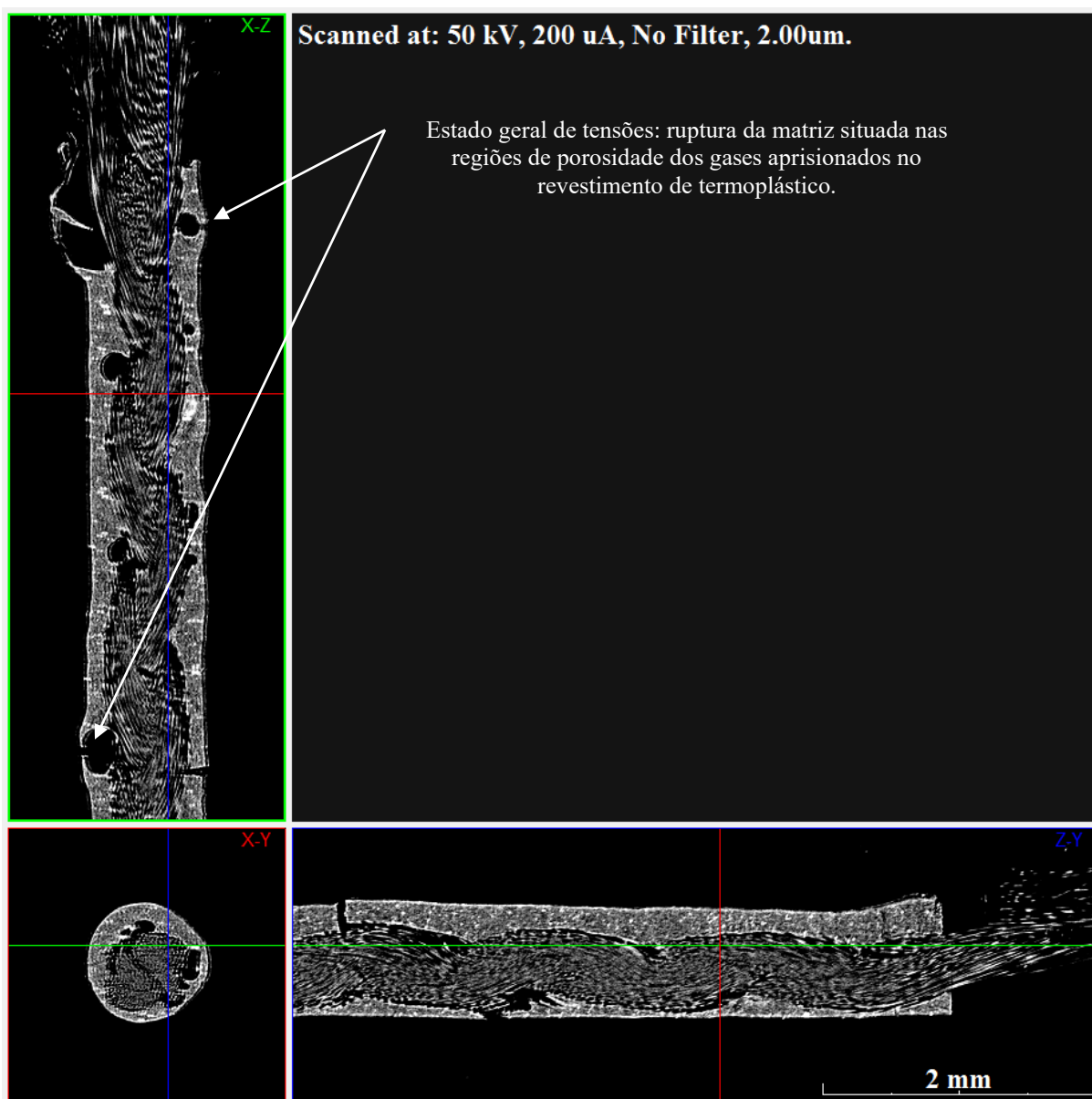
Figura 4.35 - Avaliação do comportamento mecânico de tração do filamento compósito de reforço híbrido por representação gráfica de reconstrução  $\mu CT-AC$ : região de ruptura da fase reforço contínuo de fibras de Kevlar29.



Observou-se que devido a morfologia da porosidade, a impregnação parcial dos fios individuais de Kevlar29 e a espessura de revestimento obtidos na manufatura do filamento compósito, a fase matriz de *PLA* propagou trincas que provocaram a ruptura em diversos locais distintos ao longo do filamento compósito.

O estado geral de tensões provocado na tração gerou a ruptura da fase matriz durante o comportamento mecânico de tração do filamento compósito, representada através da Figura 4.36.

Figura 4.36 - Avaliação do comportamento mecânico do filamento compósito de reforço híbrido por análise das seções transversais dos planos XZ (vertical a esquerda), XY (canto inferior esquerdo) e ZY (horizontal a direita) por varredura  $\mu CT-AC$ : cisalhamento da matriz ao longo do filamento compósito com proximidade a porosidade das bolas de gases expandidos e deformação do multifilamento de Kevlar29 ausente de adesão química.



Essa perspectiva do revestimento alcançado, compreendido pela impregnação parcial dos fios individuais de Kevlar29 e a porosidade devido ao aprisionamento dos gases expandidos, demonstrou que a ancoragem mecânica entre as fases do compósito não foi

distribuída radialmente de forma homogênea à seção transversal do compósito. Em consonância, foi verificado que as fibras curtas de carbono apresentaram limitado interfaceamento com as fibras contínuas de Kevlar29 no comportamento mecânico à tração.

#### 4.6 DISCUSSÃO GLOBAL DOS RESULTADOS DOS PROCESSOS DE REVESTIMENTO DO FILAMENTO COMPÓSITO DE MATRIZ POLIMÉRICA E REFORÇO HÍBRIDO DE FIBRAS CURTAS DE CARBONO E CONTÍNUAS DE KEVLAR29 VOLTADO PARA AM POR EXTRUSÃO DE MATERIAL.

Neste tópico foram discutidos os resultados encontrados para a manufatura do filamento compósito de reforço híbrido correlacionados com a reflexão de sua futura aplicação na AM por extrusão de material.

##### 4.6.1 Equipamento de Revestimento de Fibras contínuas

O desenvolvimento do equipamento automatizado ERF apresentou sistema mecânico com adequado funcionamento para o revestimento do multifilamento de Kevlar29, principalmente no controle das velocidades e temperatura para fusão do termoplástico.

Embora, necessita de uma implementação ao controle das tolerâncias dimensionais e geométricas do filamento, visando o monitoramento do processo em tempo simultâneo a manufatura, com a finalidade controle de qualidade e desempenho do produto.

A desidratação do termoplástico com a estufa a 55 °C por pelo menos 24 horas foi bem-sucedida, entretanto, verifica-se a necessidade de implementação de uma estufa para a secagem das fibras contínuas de Kevlar29, conforme DSC a 150 °C.

O canal de resfriamento do ERF não apresentou necessidade de refrigeração líquida, embora a cinética de cristalização não foi controlada de acordo com os parâmetros que podem ser obtidos nos resultados de DSC.

Apesar da velocidade de alimentação do termoplástico no segundo processo de revestimento ter apresentado homogeneidade no revestimento externo, necessita-se encontrar o ponto ótimo condizente com o volume de termoplástico fundido à câmara de revestimento, a fim de que não ocorra o extravasamento de polímero. Considerando ainda, quando adotar-se de um sistema de vibração e aumento de pressão no aprimoramento da impregnação.

Quanto ao procedimento de enrijecimento do multifilamento com a cera de abelha, verifica-se a otimização do processo de transpasse da fibra contínua à câmara com algum



sistema eletrônico, possibilitando a automatização do processo, juntamente com o nivelamento e alinhamento, visando a garantia de controle de qualidade às tolerâncias dimensionais e geométricas.

O processo de limpeza com agitador mecânico e solvente apontam a relevante adoção de um conjunto viável para a manutenção do ERF. Quanto a abrasão dos bocais pelas fibras sintéticas verifica-se o estudo da evolução do desgaste a fim de garantir a efetiva vedação da câmara de revestimento.

O atual estágio do ERF está compreendido no nível de maturidade tecnológica TRL4 com o sistema mecânico do equipamento e seu produto validados em laboratório, segundo as diretrizes da NASA (2022).

#### 4.6.2 Aplicação do filamento compósito à AM

Os resultados favoráveis para aplicação do filamento compósito polimérico de reforço híbrido na AM foram a estabilidade térmica nos dois diferentes tipos de atmosfera realizados na análise termogravimétrica e o grau de cristalinidade apontado na análise de DSC.

A cristalinidade do filamento compósito de reforço híbrido demonstrou ser aproximadamente três vezes maior do que o monofilamento de PLA, indicando que a manufatura do compósito melhora a cinética de cristalização em relação ao processo de fabricação do monofilamento de PLA com carga de fibras curtas de carbono.

Outro resultado favorável à AM foi a Vf de 27 % obtida no compósito que se apresenta na mesma faixa das matéria-prima da Markforged® e Anisoprint®, respectivamente, 31,4 % e 27 %. Além disso, o número fios individuais também estão na mesma ordem, em torno de 1 000 fios presente no feixe de fibras contínuas.

O limite de resistência à tração (LRT) e o E do compósito manufaturado no ERF foram estabelecidos para futura análise comparativa dos resultados de modificações no processo de revestimento do filamento compósito de reforço híbrido. Ainda, correlacionadas com os futuros corpos de prova AM e para avaliar o desenvolvimento da resistência mecânica de acordo com os novos processos de revestimento.

Os resultados desfavoráveis para a AM foram (a) porosidade no filamento compósito de 21,92 %, (b) baixa ancoragem mecânica, devido ao menor alcance de impregnação nos fios do multifilamento de Kevlar29 e (c) ausência de ligações de hidrogênio ou adesões entre matriz e reforços, uma vez que não houve alterações significativas no número de onda do grupo carbonila após a manufatura do compósito.

O atual compósito apresentou uma distribuição não homogênea do multifilamento das fibras contínuas de Kevlar29 às seções transversais do filamento, com trechos de concentração de matriz e acúmulo da porosidade.

Os desafios encontrados apontam necessidades de serem contornadas na manufatura do filamento compósito para sua aplicação na *AM*.

Um dos parâmetros de maior atenção consolida-se com a cinética de cristalização do termoplástico, que está diretamente relacionada com a taxa de aquecimento e resfriamento durante o revestimento. Pois a conformação do maior grau de cristalinidade conceberá em maior ordenamento das cadeias poliméricas proporcionando interações intermoleculares, menor massa específica e maior resistência mecânica por densidade relativa.

A escolha do multifilamento de Kevlar29 com fios individuais trançados em quatro tramas para o aprimoramento da ancoragem mecânica é satisfatória, entretanto, observa-se que a possibilidade de realizar o entrelaçamento dos fios contínuos durante o revestimento pode induzir a movimentação do termoplástico para o centro do filamento. Não obstante, um processo para a funcionalização ou texturização da superfície do reforço contínuo também pode aprimorar a adesão mecânica e principalmente química, refletindo matéria-prima compósita de maior resistência e, portanto, em peças *AM FFF* mais resistentes.

O atual filamento compósito aplicado ao processo de extrusão da *AM* aponta para a provável situação de segregação entre as fases do compósito durante a deposição, considerando apenas um cabeçote para o compósito sem adoção do sistema de coextrusão, uma vez que a porosidade é semelhante a *Vf*. Não obstante, a geração de zonas com acúmulo de matriz e outras com excesso do reforço contínuo na deposição heterogênea das fases do compósito, com a possibilidade de exposição das fibras contínuas entre as camadas adjacentes.

A atual variabilidade dimensional do compósito compromete o sistema de alimentação do filamento até o cabeçote extrusor, onde à seção do cisalhador colocaria a imposição da compressão do filamento no tubo guia de rigorosa tolerância, ou ainda, anteriormente a zona quente a ocorrência de bloqueio. Estas ocorrências provocariam a interrupção do material durante a impressão, que apresentariam inconsistências também ao sistema eletrônico. Além disso, comprometeriam o desempenho mecânico do componente impresso.

Desse modo, o emprego de aditivos e técnicas para funcionalização química da superfície das fibras contínuas e o uso de sistemas mecânicos para fomentar a interação mecânica entre as fases se fazem fundamentais para novos processos de revestimentos. A compreensão da energia superficial para escolha do termoplástico e adaptação da temperatura no revestimento da fibra contínua.

As propriedades físicoquímicas encontradas nos resultados de *FTIR-ATR*, *TGA*, *DSC*, Massa linear, Massa específica, Ensaio mecânico de tração, *SEM* e  $\mu$ *CT-AC* são sumarizadas no quadro de propriedades da matéria-prima e do compósito apresentado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Quadro geral das propriedades físicoquímicas do multifilamento de Kevlar29, monofilamento *PLA* com reforço de fibras curtas de carbono e filamento compósito de matriz *PLA* com reforço híbrido de carbono curto e Kevlar29 contínuo.

	Multifilamento Kevlar29				Monofilamento <i>PLA</i> com fibra curta de carbono				Filamento Compósito Reforço Híbrido			
<i>FTIR</i>	C = O				C = O				C = O			
	$\approx 1740 \text{ cm}^{-1}$				$\approx 1746 \text{ cm}^{-1}$				$\approx 1749 \text{ cm}^{-1}$			
<i>TGA</i>	Inerte		Ar sintético		Inerte		Ar sintético		Inerte		Ar sintético	
	560 °C		539 °C		342 °C		359 °C		338 °C e 559 °C		348 °C e 531 °C	
<i>DSC</i>	<i>Tg</i>	<i>Tc</i>	<i>Tm</i>	$\chi$	<i>Tg</i>	<i>Tc</i>	<i>Tm</i>	$\chi$	<i>Tg</i>	<i>Tc</i>	<i>Tm</i>	$\chi$
	(°C)	(°C)	(°C)	%	(°C)	(°C)	(°C)	%	(°C)	(°C)	(°C)	%
	-	-	-	-	53,95	104,89	164,23	4,48	53,42	105,95	163,95	12,27
Massa Linear	0,2897 $\pm$ 0,0031 g/m				3,0858 $\pm$ 0,0174 g/m				0,7206 $\pm$ 0,0059 g/m			
Massa Específica	1,3190 $\pm$ 0,0029 g/cm <sup>3</sup>				1,2615 $\pm$ 0,0012 g/cm <sup>3</sup>				1,2120 $\pm$ 0,0016 g/cm <sup>3</sup>			
Ensaio mecânico de tração	LRT		E		LRT		E		LRT		E	
	(MPa)		(MPa)		(MPa)		(MPa)		(MPa)		(MPa)	
	1 412,84 $\pm$ 89,09		65,0813 $\pm$ 0,1053		34,27 $\pm$ 2,99		2,0778 $\pm$ 0,0023		546,69 $\pm$ 13,24		15,384 $\pm$ 0,0248	
<i>SEM</i> e $\mu$ CT	Textura		Vazios		Adesão química		Textura		Poros		Adesão química	
	Quase lisa com fibrilas		Entre fios contínuos de Kevlar29		Não		Fibra de carbono lisa		Sim		Não	
											Sem alteração	
											Pouca	
											Sim	

## 5 CONCLUSÃO

O objetivo geral da pesquisa de fabricar e caracterizar o filamento compósito de matriz termoplástica de *PLA* com reforço híbrido de fibras curtas de carbono e contínuas de Kevlar29 para aplicação em manufatura aditiva (*AM*) por extrusão de material foi alcançado.

Quanto ao ensaio de revestimento de fibra (ERF), pode-se objetivamente concluir que:

- Foi desenvolvido o ERF automatizado que atendeu as especificidades desta pesquisa e foram identificadas suas vantagens e limitações.
- A velocidade de tracionamento e os diâmetros dos bocais da câmara de revestimento são importantes parâmetros do processo de revestimento.
- O diâmetro de entrada da fibra contínua deve ser ajustado para aumentar a pressão interna, evitando vazamento de polímero e melhorando a ancoragem mecânica à fibra.
- O diâmetro do bocal de saída interfere diretamente no diâmetro de revestimento.
- Os ajustes dos diâmetros dos bocais de entrada e saída da câmara de revestimento devem apresentar melhor tolerância dimensional.
- Não foi necessário o emprego de refrigeração líquida da câmara e do filamento compósito. Ambos foram resfriados por convecção forçada de ar atmosférico.
- A desidratação do polímero foi bem-sucedida.
- O multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 deve ser desidratado a temperatura de 150 °C.
- O sistema de alimentação do termoplástico à câmara de revestimento funcionou adequadamente proporcionando a matriz sem bloqueio de material solidificado.
- O processo sistematizado para limpeza dos acessórios e câmara de revestimento foram satisfatórios para a manutenção do ERF.
- O enrijecimento do multifilamento de fibras contínuas de Kevlar29 com a cera de abelha demonstrou viabilidade no procedimento de transpasse aos bocais da câmara de revestimento.
- A eliminação do componente de tracionamento (2) do multifilamento de Kevlar29 e filamento compósito de reforço híbrido e adaptação de sistema de controle de embreagem para velocidade constante no motor de passo (3) resultou em adequado revestimento externo.

Quanto aos ensaios de caracterização das matérias-primas e do compósito, pode-se objetivamente concluir que:

- O nível de impregnação alcançado não foi adequado para proporcionar adesão química, conforme apresentado pela análise *FTIR-ATR* e a ancoragem mecânica foi estabelecida apenas com a superfície das fibras contínuas na porção externa do multifilamento.
- As análises de *DSC* demonstraram que o filamento compósito cristalizou durante os ciclos de aquecimento, ou seja, o histórico térmico da manufatura não proporcionou a máxima cristalização possível da matriz de *PLA*.
- A cristalinidade do compósito obtido pelo *DSC* foi de 12,27 % e 1,26 %, respectivamente, do primeiro e segundo ciclo, enquanto a análise de *XRD* apresentou uma cristalinidade para o compósito de 24,48 %. A diferença consiste que no ensaio de *DSC* não foi possível avaliar a entalpia de cristalização do multifilamento de Kevlar29.
- O LRT do multifilamento de Kevlar29 foi de  $1\,412,84 \pm 89,09$  MPa, para o monofilamento de *PLA* com reforço de fibras curtas de carbono foi  $34,27 \pm 2,99$  MPa, com densidades lineares, respectivamente, de  $0,2897 \pm 0,0031$  g/m e  $3,0858 \pm 0,0174$  g/m. O filamento compósito de reforço híbrido obtido pelos dois materiais obteve resistência à tração de  $546,69 \pm 13,24$  MPa com uma densidade linear de  $0,7206 \pm 0,0059$  g/m, compreendendo um aprimoramento na resistência 15 vezes superior em relação ao termoplástico e, contou ainda com a redução da densidade.
- Os picos difratados em *XRD* apontaram que a manufatura do filamento compósito não alterou a microestrutura da fase matriz, o que refletiu a não associação entre as cadeias poliméricas da fase matriz com o reforço, concordando com os resultados de *FTIR-ATR* e *DSC*.

Quanto a aplicação do compósito de reforço híbrido em *AM* por extrusão de material, pode-se objetivamente concluir que:

- O filamento compósito manufaturado pelo ERF comparado com as tecnologias comerciais abrangidas na revisão apresentou quantidade de fios contínuos e *Vf* semelhantes, porém com a distribuição não uniforme e regiões de relevante concentração de porosidade (27 %).

- A variabilidade dimensional, baixa ancoragem mecânica e porosidade levarão a segregação das fases durante a extrusão, assim como as tecnologias de impressora de bancada com sistema cartesiano de deposição.
- Quanto a tolerância dimensional e geométrica, a presença dos concentradores de tensão dos gases apreendidos no revestimento provocará o bloqueio no tubo guia do alimentador de compósito até o cabeçote.
- O Comportamento mecânico das peças impressas será comprometido pelo nível de impregnação, ancoragem mecânica e ausência da adesão química, principalmente pela porosidade.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Portanto, como propostas à evolução do sistema são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros que possam vir a agregar a desejada elevada resistência mecânica por densidade relativa, conforme  $V_f$  de fibras, em peças e ferramentas obtidas por manufatura aditiva.

- Revestir a fibra contínua com *PLA* puro para verificação se as partículas de carbono interferem nas possíveis interações intermoleculares entre a matriz e o reforço.
- Aplicar ultrassom à câmara de revestimento para avaliar o aprimoramento na impregnação das fibras pelo termoplástico fundido.
- Otimizar os ajustes dos bocais de extrusão da câmara de revestimento que possam permitir o aumento da pressão interna à câmara de revestimento, possibilitando o movimento de termoplástico fundido ao núcleo do feixe de filamentos do reforço contínuo.
- Investigar o mecanismo de cristalização a frio correlacionado à porosidade durante o revestimento do compósito e alteração no comportamento mecânico à tração.
- Projetar e avaliar a possibilidade de realizar o entrelaçamento dos fios contínuos de fibra durante a impregnação com o termoplástico fundido, no sentido de que todos os filamentos possam revestidos pela matriz fundida.
- Empregar aditivos para a funcionalização da superfície da fibra e agregar a sinergia na adesão química entre os materiais do compósito. Além disto, contribuir com as propriedades tribológicas do filamento compósito nas aplicações da *AM*.
- Pré-aquecimento da fibra.
- Remoção dos gases.
- Melhorar o controle da vazão do termoplástico fundido e a velocidade de tracionamento da fibra contínua.
- Investigar o comportamento mecânico do filamento compósito através da técnica de ensaio  $\mu CT$  4D que consiga reproduzir o mecanismo dos corpos do compósito híbrido de fibras curtas e contínuas durante o tracionamento.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADUMITROAIE, Adi et al. Novel continuous fiber bi-matrix composite 3-D printing technology. **Materials**, v. 12, sep. 2019. DOI: [10.3390/ma12183011](https://doi.org/10.3390/ma12183011). Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6766289/>. Acesso em: 4 set. 2021.

AHMED, D. et al. Microstructural developments of poly (p-phenylene terephthalamide) fibers during heat treatment process: A review. **Materials Research**, v. 17, n. 5, p. 1180–1200, 1 set. 2014.

AMPOWER (2023). *Polymer Additive Manufacturing Technology landscape*. AMPOWER INSIGHTS. Disponível em: <https://ampower.eu/infographics/polymer-additive-manufacturing/>. Acesso em: 17 mar. 2023.

ANISOPRINT. Cases: Aircraft Seat Support. Luxembourg. Disponível em: <https://anisoprint.com/cases/aircraft-seat-support/>. Acesso em: 10 jul. 2022.

ASTM. **D3418-21**: Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry. United States of America: ASTM, 2021.

ASTM. **D 4018-17**: Standard test methods for properties of continuous filament carbon and graphite fiber tows. United States of America: ASTM, 2017.

ASTM. **D 5550-14**: Standard test methods for specific gravity of soil solids by gas pycnometer. United States of America: ASTM, 2014.

ASTM. **ISO52900-15**: Additive manufacturing – General principles - Terminology. United States of America: ASTM, 2015.

AREVO. Success Stories: Superstrata. EUA. 2022. Disponível em: <https://arevo.com/awards?lang=en>. Acesso em: 10 jul. 2022.

ARMIJO, A. et al. **Method and apparatus for Additive manufacturing using filament shaping**. Depositante: AREVO, INC. US 20170274585 A1. Depósito: 28 mar. 2017. Publicação: 28 set. 2017. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US20170274585?q=US+2017%2f0274585+A1>. Acesso em 4 set. 2021.

AZAROV, A. V. et al. **Composite reinforcing thread, prepreg, tape for 3D printing and installation for preparing same**. Depositante: LIMITED LIABILITY COMPANY ANISOPRINT. EP 3450486-A1. Depósito: 28 mar. 2017. Publicação: 6 mar. 2019. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/EP3450486A1/en>. Acesso em: 4 set. 2021.

AZAROV, A. V. et al. **Print head for additive manufacturing of articles**. Depositante: ANISOPRINT SOCIÉTÉ À RESPONSABILITÉ LIMITÉE. US 2020/0114578 A1. Depósito: 20 dez. 2017. Publicação: 16 abr. 2020a. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US20200114578A1/en?q=US+2020%2f0114578+A1>. Acesso em: 4 set. 2021.

AZAROV, A. V. et al. **Production of articles made of composite materials by 3D-printing method**. Depositante: ANISOPRINT SOCIÉTÉ À RESPONSABILITÉ LIMITÉE. EP 3693151A1. Depósito: 20 dez. 2017. Publicação: 12 ago. 2020b. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/EP3693151A1/en?q=EP3693151A1>. Acesso em: 4 set. 2021.

BALLA, E. et al. Poly(lactic Acid): A versatile biobased polymer for the future with multifunctional properties-from monomer synthesis, polymerization techniques and molecular weight increase to PLA applications. **Polymers**, v. 13, n. 11, p. 1-50, mai. 2021. ISSN 2073-4360. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13111822>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/11/1822>. Acesso em: 8 set. 2021.

BANHART, John et al. X-ray and neutron imaging: complementary techniques for materials science and engineering. **International Journal of Materials Research**, Munich, v. 101, n. 9, p. 1069-1079, jun. 2010. ISSN 2195-8556. DOI: <https://doi.org/10.3139/146.110382>. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.3139/146.110382/html>>. Acesso em: 3 set. 2021.

BRENKEN, Bastian et al. Fused filament fabrication of fiber-reinforced polymers: a review. **Additive Manufacturing**, v. 21, p. 1-16, 2018. ISSN 2214-8604. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.01.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214860417304475>. Acesso em: 4 set. 2021.

BRUKER. (2012). *Advanced Porosity Analysis*. Nota Técnica MCT011.

BRUKER. (2014). *Introduction to Porosity Analysis*. Nota Técnica MCT059.

BRUKER. (2022). *Fiber Orientation in 3D, Individual Object Analysis vs Local Orientation*. Nota Técnica MCT145.

CALLISTER, W. D. Jr.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2021.

CARRASCO, F. et al. Processing of poly(lactic acid): characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer degradation and stability**, ELSEVIER, v. 95, n. 2, p. 116-125, feb. 2009. ISSN 0141-3910. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139100900408X>. Acesso em: 6 set. 2021.

CHIFFRE, L. de et al. Industrial applications of computed tomography. **CIRP Annals**, v. 63, n. 2, p. 655-677, 2014. ISSN 0007-8506. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2014.05.011>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0007850614001930?via%3Dihub>.

Acesso em: 3 set. 2021.

CIMM. (2014). Impressoras 3D inovam para atender demanda. Disponível em: [https://www.cimm.com.br/portal/noticia/exibir\\_noticia/11452-impressoras-3d-inovam-para-atender-demanda#](https://www.cimm.com.br/portal/noticia/exibir_noticia/11452-impressoras-3d-inovam-para-atender-demanda#). Acesso em: 17 mar. 2023.

DE BACKER, W.; BERGS, A. P.; VAN TOOREN, M. J. Multi-axis multi-material fused filament fabrication with continuous fiber reinforcement. **American Institute of Aeronautics and Astronautics**, jan. 2018. DOI: <https://doi.org/10.2514/6.2018-0091>. Disponível em: <https://arc.aiaa.org/doi/10.2514/6.2018-0091>. Acesso em: 19 nov. 2020.

DE BACKER, W.; VAN TOOREN, M. J.; BERGS, A. P. **Systems and methods for printing 3-dimensional objects from thermoplastics**. Depositante: UNIVERSITY OF SOUTH CAROLINA e TIGHITCO, INC. US 2020/0047402 A1. Depósito: 13 ago. 2019. Publicação: 13 fev. 2020. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US20200047402A1/en?q=US+2020%2f0047402+A1>. Acesso em: 4 set. 2021.

DE CHIFFRE, L. et al. Industrial applications of computed tomography. **CIRP Annals**, v. 63, n. 2, p. 655-677, 2014. ISSN 0007-8506. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2014.05.011>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0007850614001930?via%3Dihub>. Acesso em: 8 set. 2021.

DENCHEV, Z.; DENCHEVA, N. Manufacturing and Properties of Aramid Reinforced Composites. In: **Synthetic Polymer-Polymer Composites**. [s.l.] Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2012. p. 251–280.

DICKSON, A. N. et al. Fabrication of continuous carbon, glass and Kevlar fibre reinforced polymer composites using additive manufacturing. **Additive Manufacturing**, v. 16, p. 146-152, aug. 2017. ISSN 2214-8604. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.06.004>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214860416301889>. Acesso em: 4 set. 2021.

DI LORENZO, M. L.; COCCA, M.; MALINCONICO, M. Crystal polymorphism of poly(l-lactic acid) and its influence on thermal properties. **Thermochimica Acta**, v. 522, n. 1–2, p. 110–117, 10 ago. 2011.

DJUKIC, L. P. et al. Contrast enhancement in visualisation of woven composite architecture using a MicroCT Scanner. Part 2: Tow and preform coatings. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 12, p. 1870-1879, dec. 2009. ISSN 1359-835X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.04.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359835X09000839?via%3Dihub>. Acesso em: 3 set. 2021.

DUCHENE, Pierre et al. A review of non-destructive techniques used for mechanical damage assessment in polymer composites. **Journal of Materials Science**, v. 53, p. 7915–7938, jan. 2018. ISSN 1573-4803. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2045-6>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-018-2045-6>. Acesso em: 3 set. 2021.

DUTRA, Thiago Assis et al. Mechanical characterization and asymptotic homogenization of 3D-printed continuous carbon fiber-reinforced thermoplastic. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 41, n. 3, p. 1-15, fev. 2019. ISSN 1806-3691. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40430-019-1630-1>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40430-019-1630-1>. Acesso em: 4 set. 2021.

GARCEA, S. C.; WANG, Y.; WITHERS, P. J. X-ray computed tomography of polymer composites. **Composites Science and Technology**, v. 156, p. 305-319, mar. 2018. ISSN 0266-3538. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.10.023>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353817312460?via%3Dihub>. Acesso em: 3 set. 2021.

GUSENBAUER, Christian et al. Porosity Determination of Carbon and Glass Fibre Reinforced Polymers Using Phase-Contrast Imaging. **Journal of Nondestructive Evaluation**, v. 38, n. 1, p. 1-10, 2019. ISSN 1573-4862. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10921-018-0529-6>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10921-018-0529-6#article-info>. Acesso em: 3 set. 2021.

IEMAI. (2020). *PEEK Technical Data Sheet (TDS)*. Disponível em: [https://www.iemai3d.com/wp-content/uploads/2020/12/PEEK\\_TDS.pdf](https://www.iemai3d.com/wp-content/uploads/2020/12/PEEK_TDS.pdf). Acesso em: 17 mar. 2023.

IRAGI, M. et al. Ply and inter-laminar behaviours of 3D printed continuous carbon fibre-reinforced thermoplastic laminates; effects of processing conditions and microstructure. **Additive Manufacturing**, v. 30, dez. 2019. ISSN 2214-8604. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100884>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214860419308917>. Acesso em: 4 set. 2021.

KARDJIOLOV, Nikolay et al. Neutron imaging in materials science. **Materials Today**, v. 14, n. 6, p. 248-256, jun. 2011. ISSN 1369-7021. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70139-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70139-0). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702111701390?via%3Dihub>. Acesso em: 3 set. 2021.

KRUTH, J. P. et al. Computed tomography for dimensional metrology. **CIRP Annals**, v. 60, n. 2, p. 821-842, 2011. ISSN 0007-8506. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2011.05.006>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0007850611002083?via%3Dihub>. Acesso em: 3 set. 2021.

KONDO, H. (2022). **Como secar filamentos 3D: PLA, ABS e Nylon**. Disponível em: <https://all3dp.com/pt/2/secar-filamentos-3d-pla-abs-nylon/#:~:text=que%20est%C3%A1%20secando%3A-,PLA%3A%2040%2D45%20%C2%B0C,ou%20a%20maior%20temperatura%20poss%C3%ADvel>). Acesso em: 17 mar. 2023.

LIAN, M. et al. Kevlar®-functionalized graphene nanoribbon for polymer reinforcement. **Polymer**, v. 55, n. 10, p. 2578–2587, 13 mai. 2014.

LIU, L. et al. Ultrasonic treatment of aramid fiber surface and its effect on the interface of aramid/epoxy composites. **Applied Surface Science**, ELSEVIER, v. 254, n. 9, p. 2594-2599, feb. 2008. ISSN 0169-4332. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.091>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433207014274?via%3Dihub>. Acesso em: 10 set. 2021.

LU, Chunrui et al. The optimization of process parameters and characterization of high-performance CF/PEEK composites prepared by flexible CF/PEEK plain weave fabrics. **Polymers**, v. 11, n. 1, p. 1-16, jan. 2019. ISSN 2073-4360. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11010053>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/1/53/xml>. Acesso em: 4 set. 2021.

LU, T. et al. Comparison of low-velocity impact damage in thermoplastic and thermoset composites by non-destructive three-dimensional X-ray microscope. **Polymer Testing**, v. 91, nov. 2020. ISSN 0142-9418. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106730>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0142941820308576?via%3Dihub>. Acesso em: 3 set. 2021.

LUNT, James. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. **Polymer degradation and stability**, ELSEVIER, v. 59, n. 1-3, p. 145-152, jan. 1998. ISSN 0141-3910. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00148-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00148-1). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391097001481>. Acesso em: 6 set. 2021.

LUO, X.; PEI, Z. **High crystalline poly(lactic acid) filaments for material-extrusion based additive manufacturing**. Depositante: JF Polymers (Suzhou) Co. Ltd. US 2017/0066188 A1. Depósito: 8 mai. 2015. Publicação: 9 mar. 2017. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US20170066188?q=US+2017%2f0066188+A1>. Acesso em: 6 set. 2021.

MARK, G. T.; GOZDZ, A. S. **Apparatus for fiber reinforced additive manufacturing**. Depositante: MARKFORGED, INC. US 10611082B2. Depósito: 28 fev. 2017. Publicação: 07 abr. 2020. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US10611082B2/en?q=US10611082B2>. Acesso em: 4 set. 2021.

MARK, Gregory Thomas et al. **Multilayer fiber reinforcement design for 3D printing**. Depositante: MARKFORGED, INC. US 10696039B2. Depósito: 09 nov. 2017. Publicação: 30 jun. 2020. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US10696039B2/en?q=US+10696039B2>. Acesso em: 4 set. 2021.

MARK, G. T.; GOZDZ, A. S. **Three dimensional printer with composite filament fabrication**. Depositante: MARKFORGED, INC. US 9156205B2. Depósito: 18 dez. 2014. Publicação: 13 out. 2015. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US9156205B2/en?q=US+9156205B2>. Acesso em: 4 set. 2021.

MARKFORGED. **How Wärtsilä Created the first CE-Certified Lifting Tool**. EUA, 2018. 4 p. Catálogo de estudo de caso. Disponível em: <https://markforged.com/resources/case-studies/w%C3%A4rtsil%C3%A4-case-study>. Acesso em: 10 jul. 2022.

MINSCH, N. et al. Analysis of filament winding processes and potential equipment technologies. **Procedia CIRP**, v. 66, p. 125 – 130, 2017. ISSN 2212-8271. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procir.2017.03.284>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212827117304729>. Acesso em: 4 set. 2021.

NASA. (2022). *Technology Readiness Level*. Disponível em: [https://www.nasa.gov/directorates/heo/scan/engineering/technology/technology\\_readiness\\_level](https://www.nasa.gov/directorates/heo/scan/engineering/technology/technology_readiness_level). Acesso em: 17 mar. 2023.

NASCIMENTO, R. F. **Influência do intemperismo no desempenho mecânico e balístico de tecido produzido com fibra de aramida**. 2015. 141f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Ciência e Tecnologia, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2015.

NASCIMENTO, R. F. et al. Influence of UV radiation and moisture associated with natural weathering on the ballistic performance of aramid fabric armor. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 5, p. 10334–10345, 2020.

NARESH, K. et al. The use of X-ray computed tomography for design and process modeling of aerospace composites: A review. **Materials & Design**, v. 190, mai. 2020. ISSN 0264-1275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108553>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127520300861?via%3Dihub>. Acesso em: 8 set. 2021.

NSENGIYUMVA, Walter et al. Advances, limitations and prospects of nondestructive testing and evaluation of thick composites and sandwich structures: a state-of-the-art review. **Composite Structures**, v. 256, jan. 2021. ISSN 0263-8223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112951>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263822320328774?via%3Dihub>. Acesso em: 3 set. 2021.



OSMAN, Azlin Fazlina et al. Improving the tensile and tear properties of thermoplastic starch/dolomite biocomposite film through sonication process. **Polymers**, v. 13, n. 2, p. 1-19, jan. 2021. ISSN 2073-4360. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13020274>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/2/274>. Acesso em: 8 set. 2021.

PAPON, E. A.; HAQUE, A.; SPEAR, S. K. Effects of functionalization and annealing in enhancing the interfacial bonding and mechanical properties of 3D printed fiber-reinforced composites. **Materials Today Communications**, v. 25, 1 dez. 2020.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

PFEIFFER, Franz et al. Phase retrieval and differential phase-contrast imaging with low-brilliance X-ray sources. **Nature Physics**, v. 2, p. 258–261, mar 2006. ISSN 1745-2481. DOI: <https://doi.org/10.1038/nphys265>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nphys265>. Acesso em: 3 set. 2021.

QIAO, J.; LI, Y.; LI, L. Ultrasound-assisted 3D printing of continuous fiber-reinforced thermoplastic (FRTP) composites. **Additive Manufacturing**, ELSEVIER, v. 30, p. 1-11, dec. 2019. ISSN 2214-8604. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100926>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214860419309789?via%3Dihub>. Acesso em: 7 set. 2021.

REESE, R.; BHEDA, H. **Heated build platform and system for three-dimensional printing methods**. Depositante: AREVO, INC. US 20190315115 A1. Depósito: 17 dez. 2014. Publicação: 14 mar. 2017. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US20190315115A1/en?q=US20190315115A1>. Acesso em: 4 set. 2021.

SANTANA, Leonardo et al. Estudo comparativo entre PETG e PLA para impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, mar. 2018. ISSN 1517-7076. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620180004.0601>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/dpWDvBJzSXYtzbKnJdDqHVg/?lang=pt>. Acesso em: 11 set. 2021.

SENCK, Sascha et al. Non-destructive evaluation of defects in polymer matrix composites for aerospace applications using X-ray Talbot-Lau interferometry and micro CT. In: AIAA, 58<sup>th</sup>, 2017. **AIAA/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference**. January 2017.

SILVA, Wesley et al. X-ray imaging techniques for inspection of composite pipelines. **Micron**, v. 145, jun. 2021. ISSN 0968-4328. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micron.2021.103033>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S096843282100024X?via%3Dihub>. Acesso em: 3 set. 2021.

- SONG, Wei et al. Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites. **Applied Surface Science**, ELSEVIER, v. 257, n. 9, p. 4069-4074, fev. 2011. ISSN 0169-4332. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.177>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433210017009?via%3Dihub>. Acesso em: 16 set. 2021.
- SONGFENG, E. et al. Enhancing mechanical strength and toughness of aramid nanofibers by synergetic interactions of covalent and hydrogen bonding. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 137, 1 out. 2020.
- STRATASYS. (2018). PLA FDM Termoplástico. Disponível em: <https://www.stratasys.com/br/materials/materials-catalog/fdm-materials/pla/>. Acesso em: 17 mar. 2023.
- STROBL, M. et al. 2009 J. Phys. D: Appl. Phys. 42 243001, Advances in neutron radiography and tomography. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/24/243001>.
- TANG, Long-Gui; KARDOS, John L. A review of methods for improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix. **Polymer Composites**, v. 18, n. 1, p. 100-113, fev. 1997. ISSN 1548-0569. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.10265>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pc.10265>. Acesso em: 7 set. 2021.
- VAN DER KLIFT, Frank et al. 3D Printing of continuous carbon fibre reinforced thermoplastic (CFRTP) tensile test specimens. **Composite Materials**, v. 6, n.1, jan. 2016. ISSN 2164-5655. DOI: 10.4236/ojcm.2016.61003. Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation.aspx?paperid=62614>. Acesso em: 4 set. 2021.
- VIALVA, T. (2019). *Anisoprint brings continuous fiber 3D printing technology to the UK*. 3D PRINTING INDUSTRY. Artigo. Reino Unido: 17 set. 2019. Disponível em: <https://3dprintingindustry.com/news/anisoprint-brings-continuous-fiber-3d-printing-technology-to-the-uk-161772/>. Acesso em: 01 out. 2021.
- VOLPATO, Neri et al. 2017. **Manufatura aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D**. São Paulo: Editora Blucher, 2017.
- WANG, B. et al. Non-destructive testing and evaluation of composite materials/structures: a state-of-the-art review. **Advances in Mechanical Engineering**, apr. 2020. DOI: <https://doi:10.1177/1687814020913761>.
- WANG, Y.; GARCEA, S. C.; WITHERS, P. J. 7.6 Computed Tomography of Composites. **Comprehensive Composite Materials II**, v. 7, p. 101-118, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10250-4>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128035818102504?via%3Dihub>. Acesso em: 3 set. 2021.



WANG, Xukang et al. Highly enhancing the interfacial strength of CF/PEEK composites by introducing PAIK onto diazonium functionalized carbon fibers. **Applied Surface Science**, ELSEVIER, v. 510, abr. 2020. ISSN 0169-4332. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145400>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433220301562?via%3Dihub>. Acesso em: 16 set. 2021.

WU, Yuchao et al. Photocuring three-dimensional printing of thermoplastic polymers enabled by hydrogen bonds. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 19, p. 22946-22954, mai. 2021. ISSN 1944-8252. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c02513>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.1c02513?ref=pdf>. Acesso em: 9 set. 2021.

YANG, C. et al. Self-enhancement in aramid fiber by filling free hydrogen bonding interaction sites in macromolecular chains with its oligomer. **Polymer**, v. 180, 10 out. 2019.

YASUNIWA, M. et al. (2003). **Thermal Analysis of the Double-Melting Behavior of Poly(L-lactic acid)**.

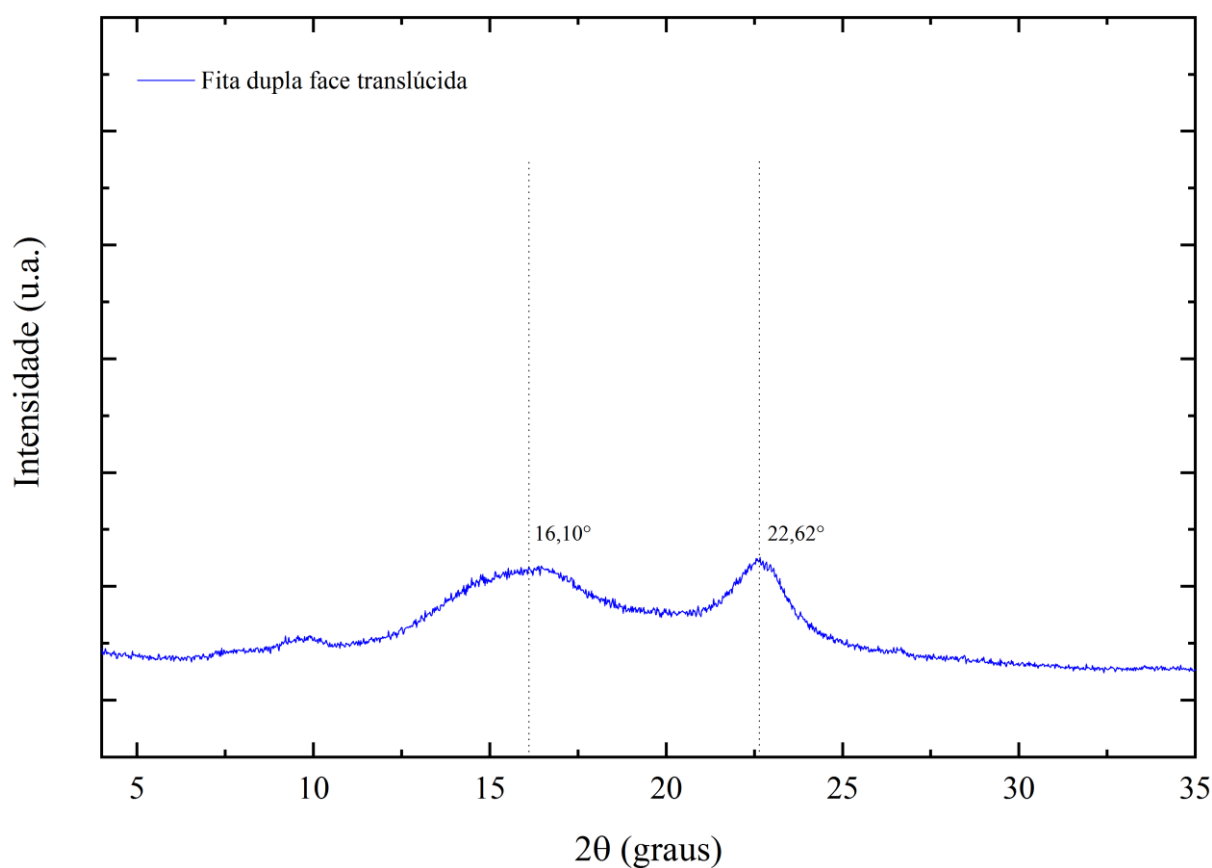
ZHANG, D.; RUDOLPH, N.; WOYTOWITZ, P. Reliable optimized structures with high performance continuous fiber thermoplastic composites from Additive manufacturing (AM). 2019. **SAMPE Conference**, Charlotte, 2019. DOI: 10.33599/nasampe/s.19.1396. Disponível em: <https://www.nasampe.org/store/viewproduct.aspx?id=13741611>. Acesso em: 4 set. 2021.

## APÊNDICE A

O difratograma realizado apenas com a fita dupla face no porta-amostra de alumínio apresentou dois picos pouco pronunciados nos ângulos de Bragg  $16,10^\circ$  e  $22,62^\circ$ , caracterizado na Figura A.1, destes apenas o segundo coincidiu com o plano cristalino (200) da estrutura ortorrômbica do Kevlar, de todo modo, devido sua baixa intensidade não houve interferência com os picos caracterizados nas amostras de filamento para a fibra de Kevlar29 e do compósito híbrido.

Então, pode-se concluir que a indexação feita, a abordagem sobre alterações na estrutura cristalina na formação do compósito e predominância do tipo de estrutura semicristalina do termoplástico PLA permanecem válidas de acordo com os resultados apresentados.

Figura A. 1 - Difratograma da fita dupla face translúcida.



## APÊNDICE B

Figura B. 1 - Diagrama força por deformação das amostras de filamento composto de reforço híbrido.

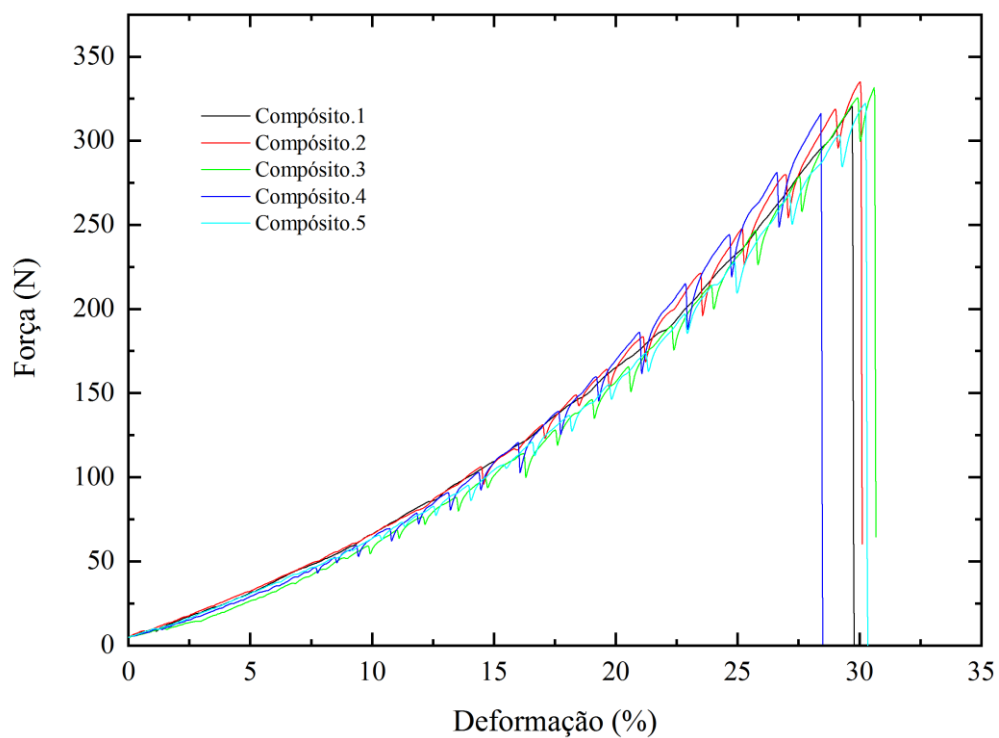


Figura B. 2 - Diagrama força por deformação relativa das amostras de filamento de feixe entrelaçado de fibras contínuas de Kevlar29.

