



MANUFATURA ADITIVA POR JATO DE AGLUTINANTE (IMPRESSÃO 3D):  
FABRICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE COMPÓSITOS DE GESSO COM FIBRAS  
DE SISAL

Arthur Wilson Fonseca Coelho

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadoras: Anna Carla Monteiro de Araujo  
Rossana Mara da Silva Moreira  
Thiré

Rio de Janeiro  
Março de 2018

MANUFATURA ADITIVA POR JATO DE AGLUTINANTE (IMPRESSÃO 3D):  
FABRICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE COMPÓSITOS DE GESSO COM FIBRAS  
DE SISAL

Arthur Wilson Fonseca Coelho

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO  
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE  
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE  
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A  
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA  
MECÂNICA.

Examinada por:

---

Prof<sup>a</sup>. Anna Carla Monteiro de Araujo, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.

---

Prof. Fernando Pereira Duda, D.Sc.

---

Prof. José Brant de Campos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
MARÇO DE 2018

Coelho, Arthur Wilson Fonseca

Manufatura Aditiva por Jato de Aglutinante (Impressão 3D): fabricação e avaliação de compósitos de gesso com fibras de sisal/Arthur Wilson Fonseca Coelho. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

X, 126 p. 29, 7cm.

Orientadoras: Anna Carla Monteiro de Araujo

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Mecânica, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 103 – 111.

1. Manufatura Aditiva. 2. Impressão 3D. 3. Jato de Aglutinante. 4. Propriedades Mecânicas. 5. Fibras de Sisal. I. Araujo, Anna Carla Monteiro de *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Mecânica. III. Título.

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais pelo sacrifício em me dar um boa educação. Sem o apoio e conselho deles, eu não teria conseguido concluir mais esta etapa da minha vida. Agradeço também às minhas avós, Rachel Coelho e Maria Aparecida (*in memoriam*), pelos valores e sabedoria passados a mim.

Sou imensamente grato às minhas orientadoras Anna Carla e Rossana Thiré pela paciência e esforço em me mostrar os melhores caminhos para que este trabalho fosse concluído. Serei sempre grato pela oportunidade de trabalhar, pesquisar e aprender com elas.

Agradeço aos Professores José Brandt e Fernando Pereira Duda por aceitarem em fazer parte da banca e contribuir com críticas e sugestões a este trabalho.

Não posso esquecer de agradecer à Marceli pela ajuda nos ensaios realizados no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e à Clara por ter me emprestado os suportes para o ensaio de flexão. Ao técnico Robson, do Laboratório de Propriedades Mecânicas, pela ajuda nos testes de flexão. Aos Laboratórios Multiusuário de Caracterização de Materiais e Núcleo Multiusuário de Microscopia pelos ensaios realizados. Agradeço também aos alunos dos laboratório de Biopolímeros por me receberem de braços abertos nesta nova etapa que irei começar.

Aos amigos de Niterói, do intercâmbio e da faculdade por me proporcionarem momentos de diversão e alívio da rotina. Entre eles, agradeço ao Show do Baeta pelos churrascos e boa conversa, ao meu grande amigo Caio que me emprestou a balança e ao Nicholas que sabe realizar fundição de alumínio em moldes de gesso impresso como ninguém.

E claro, não poderei deixar de agradecer minha namorada Cynthia Papa pela presença e carinho mesmo nestes meses de intenso trabalho, que sem ela, tudo teria ficado mais difícil.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MANUFATURA ADITIVA POR JATO DE AGLUTINANTE (IMPRESSÃO 3D):  
FABRICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE COMPÓSITOS DE GESSO COM FIBRAS  
DE SISAL

Arthur Wilson Fonseca Coelho

Março/2018

Orientadoras: Anna Carla Monteiro de Araujo  
Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Programa: Engenharia Mecânica

Entre as tecnologias de manufatura aditiva, a impressão 3D por jato de aglutinante apresenta uma grande gama de aplicações, pois esta é capaz de produzir peças decorativas, protótipos, moldes para fundição, implantes ósseos, entre outros. Esta técnica tem por característica a existência de pós-processos que proporcionam o aumento da qualidade das peças verdes, principalmente por meios que elevem sua resistência mecânica. A adição de fibras ao processo com o propósito de ganho de resistência é um campo pouco estudado na Literatura. Portanto, esta dissertação propôs a incorporação de fibras de sisal ao gesso no processo de jato aglutinante a fim de aumentar a resistência mecânica à flexão das peças produzidas. A caracterização das matérias-primas e das peças impressas foi feita por meio de análises termogravimétrica, difração por raios-X e microscopia eletrônica por varredura. Além da adição de fibras como uma fonte de variação, outros três fatores foram considerados: dois fatores de orientação de fabricação (direção de comprimento e direção de flexão) e a utilização de pós-processo de infiltração. Foi realizado um planejamento fatorial completo  $2^4$  para análise de variância (ANOVA) para avaliar a contribuição destes fatores na resistência mecânica e porosidade aparente das peças fabricadas. Foi visto que as fibras influenciaram positivamente sobre a resistência mecânica de peças que tiveram infiltração, porém uma perda na média da tensão de ruptura foi verificada para os corpos de provas verdes. A razão da perda de resistência mecânica foi correlacionada com o aumento da porosidade causada pela fibra durante o processo de impressão, no entanto este aumento de porosidade contribuiu para um pós-processamento por infiltração mais eficaz.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

ADDITIVE MANUFACTURING BY BINDER JETTING (3D PRINTING):  
MANUFACTURING AND ANALYSIS OF GYPSUM COMPOSITES WITH  
SISAL FIBERS

Arthur Wilson Fonseca Coelho

March/2018

Advisors: Anna Carla Monteiro de Araujo  
Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Department: Mechanical Engineering

Among the additive manufacturing technologies, 3D printing by binder jetting has a great variety of applications like decorative parts, prototypes, foundry molds, bone implants, and others. This technique needs post-processes to increase the quality of the green parts, and mechanical strength is the most important property. The addition of fibers into the process focuses on increasing the strength, a field with few studies in the literature. Therefore, this master thesis proposed an incorporation of sisal fibers into the gypsum in the binder jetting process to increase the flexural mechanical strength of the produced parts. A material characterization was done on raw materials and printed parts by thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The addition of fibers was studied as a source of variation, and other three factors were considered: printing orientation (length direction and bending direction) and post-process infiltration application. A complete  $2^4$  factorial design for analysis of variance (ANOVA) was performed to evaluate the contribution of these factors on the mechanical strength and open porosity of the manufactured parts. It was observed that the fibers influenced positively on the mechanical strength of infiltrated parts, but a loss of strength was verified for the green parts. The reason for a loss of mechanical strength was correlated with the increase in porosity caused by the fiber during the printing process, however, this increased porosity contributed to more efficient infiltration post-processing.

# Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>iv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação . . . . .	1
1.2 Objetivo Geral do Trabalho . . . . .	3
1.3 Estrutura do Trabalho . . . . .	4
<b>2 Manufatura Aditiva por Jato de Aglutinante</b>	<b>5</b>
2.1 Processo por Jato de Aglutinante . . . . .	6
2.2 Pós utilizados como matéria-prima no BJ . . . . .	8
2.2.1 Características fundamentais do pó no BJ . . . . .	8
2.2.2 Materiais em pó usados em BJ . . . . .	9
2.3 Aglutinante e a interação com os pós . . . . .	12
2.3.1 Formação da camada por meio de aglutinante orgânico ou adesivo . . . . .	13
2.3.2 Formação da camada por meio de reação química . . . . .	14
2.3.3 Propriedades de interação entre aglutinante e pó . . . . .	15
2.4 Movimentação e função dos eixos na construção da peça verde . . . . .	16
2.5 Etapas de Pós-processo . . . . .	17
2.5.1 Processo de secagem/cura da peça verde . . . . .	18
2.5.2 Queima do Aglutinante . . . . .	18
2.5.3 Infiltração do modelo verde . . . . .	19
2.5.4 Sinterização . . . . .	20
2.6 Propriedades Mecânicas de Peças Fabricadas por BJ com pós de gesso	21
<b>3 Materiais Compósitos</b>	<b>22</b>
3.1 Materiais Compósitos com matriz de Gesso . . . . .	25
3.1.1 Gesso . . . . .	26
3.1.2 Fibra de Sisal . . . . .	28
3.2 Manufatura Aditiva de Materiais Compósitos com Fibras . . . . .	29

3.2.1	Impressão por Jato de Aglutinante de Materiais Reforçados com Fibras . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Fabricação dos Corpos de Prova e Planejamento dos Experimentos</b>	<b>31</b>
4.1	Materiais e Equipamentos . . . . .	32
4.1.1	Equipamento de Jato de Aglutinante . . . . .	32
4.1.2	Matérias-primas para fabricação dos corpos de prova por Jato de Aglutinante . . . . .	33
4.2	Procedimento Experimental . . . . .	34
4.2.1	Preparação da Fibra de Sisal . . . . .	34
4.2.2	Preparação do pó compósito . . . . .	35
4.3	Planejamento dos Experimentos . . . . .	36
4.4	Fabricação dos corpos de prova por BJ . . . . .	40
<b>5</b>	<b>Ensaio de Propriedades Mecânica e Caracterização do Materiais</b>	<b>42</b>
5.1	Caracterização dos Materiais . . . . .	42
5.1.1	Análise Morfológica . . . . .	42
5.1.2	Análise Mineralógica por Difração de Raios-x (DRX) . . . . .	43
5.1.3	Análise termogravimétrica (TGA) . . . . .	44
5.2	Microscopia Eletrônica por Varredura - MEV . . . . .	45
5.3	Propriedades Mecânicas . . . . .	46
5.3.1	Ensaio de Flexão . . . . .	46
5.3.2	Porosidade Aparente . . . . .	48
<b>6</b>	<b>Resultados Experimentais</b>	<b>50</b>
6.1	Caracterização das Matérias-Primas . . . . .	50
6.1.1	Análise Morfológica de tamanho de partículas . . . . .	50
6.1.2	Análise Mineralógica por Difração de Raios-x(DRX) . . . . .	51
6.2	Avaliação do Processo de Impressão . . . . .	54
6.2.1	Análise Mineralógica por Difração de Raios-x(DRX) . . . . .	55
6.2.2	Análise termogravimétrica . . . . .	57
6.3	Análise Morfológica da Superfície de Fratura . . . . .	65
6.3.1	Análise da formação de cristais . . . . .	65
6.3.2	Análise Morfológica da Interface Fibra-Matriz . . . . .	68
6.4	Avaliação do Produto . . . . .	69
6.4.1	Resistência Mecânica: Tensão de Ruptura . . . . .	70
6.4.2	Porosidade Aparente . . . . .	78
6.5	Considerações Finais . . . . .	87
6.5.1	Análise Experimental de peças não infiltradas . . . . .	87

6.5.2	Análise Experimental de peças infiltradas . . . . .	92
6.5.3	Correlação entre porosidade aparente e tensão de ruptura . . . . .	96
<b>7</b>	<b>Conclusões e perspectivas de trabalhos futuros</b>	<b>99</b>
7.1	Perspectivas de Trabalhos Futuros . . . . .	101
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>103</b>
<b>A</b>	<b>Dados Obtidos do Ensaio de Flexão e de Porosidade Aparente</b>	<b>112</b>
A.1	Tabela com a média dos valores de tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ) para os Experimentos . . . . .	113
A.2	Tabela com os valores obtidos para tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ) dos corpos de prova fabricados . . . . .	114
A.3	Tabela com a média dos valores de porosidade aparente ( $P_a$ ) para os Experimentos . . . . .	115
A.4	Tabela com os valores obtidos para porosidade aparente ( $P_a$ ) dos corpos de prova fabricados . . . . .	116
<b>B</b>	<b>Imagens de Microscopia Eletrônica</b>	<b>117</b>
B.1	Pequena ampliação para a superfície de fratura dos corpos de prova com fibras. . . . .	118
B.2	Pequena ampliação para a superfície de fratura dos corpos de prova sem fibras. . . . .	119
B.3	Ampliação de 500x para a superfície de fratura dos corpos de prova com fibras. . . . .	120
B.4	Ampliação de 500x para a superfície de fratura dos corpos de prova sem fibras. . . . .	121
B.5	Ampliação de 1000x para a superfície de fratura dos corpos de prova com fibras. . . . .	122
B.6	Ampliação de 1000x para a superfície de fratura dos corpos de prova sem fibras. . . . .	123
<b>C</b>	<b>Análise de Variância</b>	<b>124</b>

# Lista de Símbolos

MA - Manufatura aditiva

BJ - Jato de aglutinante

FDM - Deposição de material fundido

TGA - Análise termogravimétrica

DTG - Termogravimetria derivada

DRX - Difração por raios-X

MEV - Microscopia eletrônica por varredura

$\sigma_r$  - Tensão de ruptura

$P_a$  - Porosidade aparente

d - Diâmetro das fibras de sisal

C - Distância entre roletes no ensaio de flexão

c - Comprimento do corpo de prova

l - Largura do corpo de prova

e - Espessura do corpo de prova

$\rho$  - Densidade dos corpos de prova

$\rho_{etanol}$  - Densidade do etanol

$W_{seco}$  - Massa do corpo de prova

$W_{molhado}$  - Massa do corpo de prova submerso em etanol

$V_{real}$  - Volume real dos corpos de prova

$V_{poros}$  - Volume de vazios nos corpos de prova

$r_{xy}$  - Coeficiente de correlação entre porosidade e tensão de ruptura

$\phi$  - Fração de empacotamento das partículas

r - Raio das partículas de pó

$\nu_B$  - Fração volumétrica da concentração de aglutinante em relação ao pó

$F_b$  - Força de adesão entre partículas com aglutinante adesivo

$\sigma_B$  - Resistência mecânica do aglutinante depois do processo de secagem

$\sigma_v$  - Tensão de ruptura teórica de uma peça verde S - Nível de saturação

$V_B$  - Volume de aglutinante depositado

$V_{ar}$  - Volume de ar no leito na camada de pó

$\rho_{sisal}$  = Massa específica do sisal  $v_{sisal}$  = Porcentual volumétrico de sisal adicionado

$m_{sisal}$  = Porcentual volumétrico de sisal adicionado

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Motivação

A Engenharia é um campo onde procura-se otimizar o tempo e custo sem perder qualidade. O engenheiro ao projetar uma peça para determinada função sempre tem que ter em mente o(s) processo(s) de fabricação que ele irá utilizar. Nem sempre a geometria pensada poderá ser facilmente fabricada ou se é possível fabricá-la de acordo com as especificações indicadas no desenho. No entanto, nos dias de hoje há uma nova opção se desenvolvendo, a Manufatura Aditiva - (MA) que permite que peças com geometrias complexas possam ser produzidas com mais facilidade.

A primeira técnica de MA desenvolvida foi a Estereolitografia (*Vat Photopolymerization*) por Charles Hull, cuja patente foi publicada em 1986 [1]. Devido sua rapidez em produzir protótipos sem a necessidade do uso de matrizes ou outros ferramentais, a manufatura aditiva era conhecida pelo termo “prototipagem rápida”. Em termos industriais, esta possibilidade representou um grande auxílio para o desenvolvimento de produtos, no entanto as peças produzidas apresentavam baixa resistência mecânica e qualidade dimensional.

No início da década de 1990, o termo impressão 3D (*3D Printing*) foi utilizado por Sachs *et al.* [2] para se referir a uma nova técnica de fabricação, atualmente referida como Jato de Aglutinante (*Binder Jetting-BJ*) de acordo com a norma ASTM F2792 [3]. Hoje o termo impressão 3D tem um uso mais comum e pode ser utilizado para se referir, de maneira informal, a diversas técnicas de manufatura aditiva, e se refere usualmente para a Deposição de Material Fundido (*Fused Deposition Modeling - FDM*); a mais barata e portanto, mais popular. Esses equipamentos são comumente chamados de Impressoras 3D.

Com o passar do tempo, a manufatura aditiva deixou de ser exclusivamente para fabricação de protótipos e o seu uso se estendeu para a fabricação de ferramentais e moldes, e por isso chamada de Ferramental Rápido (*Rapid Tooling - RT*) para se

referir às tecnologias que fabricavam peças por camadas [4].

A respeito das aplicações dos produtos fabricados pela MA hoje em dia, pode-se fabricar desde peças decorativas à peças de reposição para manutenção. Uma aplicação extremamente nobre é a utilização na área médica para fabricação de peças prontas para o uso final, como, por exemplo, implante craniano de liga de titânio personalizado para o paciente [5] e implantes ósseos (*scaffolds*) para ensaios *in vivo* e *in vitro* [6].

Atualmente, a MA está em constante evolução tecnológica por meio do desenvolvimento de novos materiais com melhores qualidades mecânicas e também pelo aprimoramento das técnicas de MA, possibilitando o seu uso para fabricação de peças prontas para o uso final. Como indicativo, a Figura 1.1 mostra o resultado de uma busca na base de artigos *Scopus* [7] utilizando o termo “*Additive Manufacturing*” a partir de 1993. Foi escolhido o ano de 1993 pois foi neste ano que a expressão “*additive manufacturing*” foi utilizada pela primeira vez, no artigo de Sachs *et al.* [8]. No gráfico é possível perceber um considerável aumento de publicações nos últimos anos.

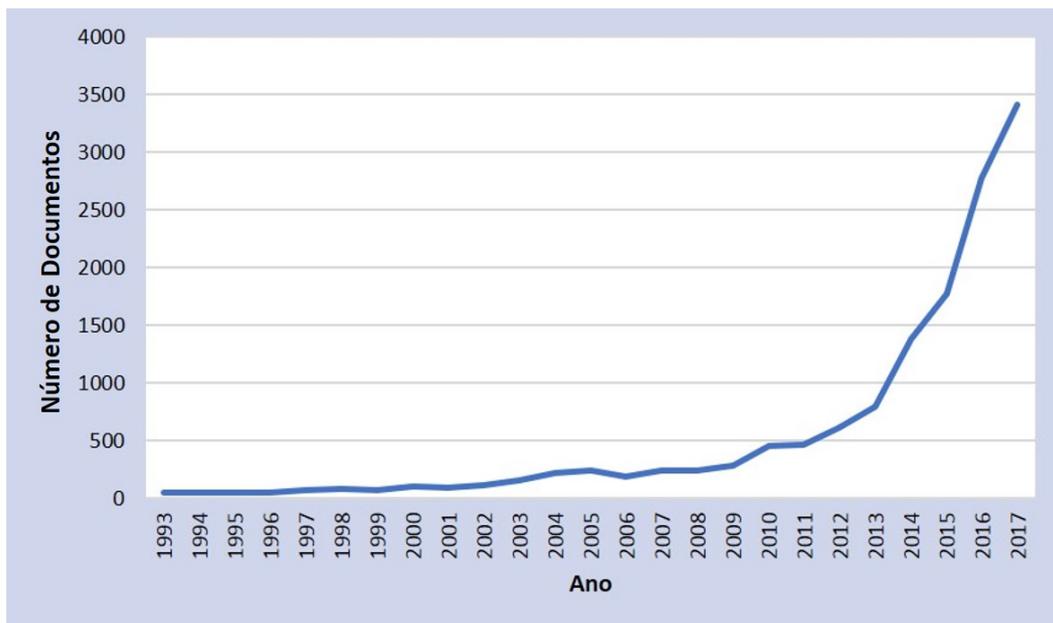


Figura 1.1: Número de artigos que utilizaram o termo *Additive Manufacturing* ao longo dos últimos anos

A partir desta tendência de artigos, a COPPE investiu na aquisição de um equipamento de manufatura aditiva baseada na técnica de Jato de Aglutinante (*Binder Jetting-BJ*) que utiliza pó de gesso para construção de peças. Esta técnica tem grande gama de aplicações para área de engenharia e área médica. Pode-se citar a possibilidade de construção de uma matriz porosa cerâmica para o crescimento de células *in vivo* [9], a utilização para criação de moldes para fundição de metais e a

fabricação de matriz cerâmica para compósitos [2].

Em relação aos outros tipos de técnicas de MA, BJ tem a vantagem de conseguir fabricar maior variedade de materiais com um custo relativamente mais baixo se comparado com as tecnologias que envolvem sinterização. Outro ponto positivo da técnica é a ausência da necessidade de fabricar as peças com suporte. O pó serve de apoio para os ressaltos e como a variação de temperatura no processo é pequena, não são necessários suportes para transferência de calor como nas técnicas as quais envolvem sinterização [10].

Em contraste, na tecnologia BJ é necessário realizar um pós-tratamento, pois a peça verde não possui resistência mecânica nem qualidade superficial desejáveis. Assim, a resistência mecânica da peça depende das matérias-primas envolvidas ou da técnica aplicada no pós-processo [11].

Diversos artigos estudaram como melhorar a resistência mecânica da peça fabricado por BJ [12–14]. No entanto, a maioria foca o estudo nos pós-processos como forma de incrementar esta qualidade, seja infiltrando o modelo verde com diferentes tipos de material [14] ou otimizando os parâmetros do processos de sinterização [12, 13]. Foi encontrado apenas um artigo que estudou a aplicação de fibras misturados ao pó [15] e poucos artigos [16, 17] avaliaram o efeito da orientação de construção da peça sobre a resistência mecânica.

A adição de fibras ao processo de manufatura aditiva é usualmente utilizada nas técnicas que operam com polímeros. No artigo de revisão de Hofstatter *et al* [18], foi mostrado que a fibra mais utilizada como reforço em processos de MA é a de carbono. Já sobre o uso de fibras naturais, foi mencionado neste artigo, o uso de fibras de juta e de madeira, e também da celulose em forma de *whiskers* para incorporação ao filamento de material termoplástico utilizado na tecnologia FDM.

Tendo em vista o potencial da técnica de jato de aglutinante para diversas aplicações e a falta de estudos que investiguem a relação da adição de fibras com propriedades mecânicas de peças fabricadas por jato de aglutinante, este trabalho teve como foco principal a fabricação de peças por jato de aglutinante com a incorporação de fibras vegetais ao gesso no equipamento. A partir disto diversas propriedades das peças produzidas foram avaliadas para identificar se a adição de fibras foi favorável ao processo. A razão da escolha de uma fibra vegetal foi devido a escassez de estudos na fabricação por BJ utilizando este tipo de fibra e a importância ambiental que a mesma tem.

## 1.2 Objetivo Geral do Trabalho

O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito da adição de fibras naturais ao pó comercial de gesso hemidrato sobre a resistência mecânica das peças fabricadas

por BJ. Por meio do método de análise de variância (ANOVA) foi quantificado o efeito das seguintes variáveis: orientação de construção da peça na plataforma, a adição de fibras ao pó e o uso de infiltrante na resistência mecânica e na porosidade aparente das peças produzidas.

Como parte do trabalho foi realizada a caracterização das matérias-primas e das peças produzidas. Foi realizada a análise mineralógica por difração de raios-X a fim de investigar o efeito da adição de fibras sobre as fases minerais formadas após o processamento. A estabilidade térmica e as temperaturas de degradação das peças com fibras e/ou com resina (infiltrante) foi analisada por meio de análise termogravimétrica. Por fim, a análise morfológica da superfície de fratura dos corpos de prova foi feita por imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Portanto, este trabalho avaliou a adição de fibras de sisal em um processo de jato de aglutinante em termos de propriedade mecânica e de caracterização do material.

### 1.3 Estrutura do Trabalho

O trabalho foi estruturado da seguinte forma: a revisão bibliográfica é encontrada no segundo e no terceiro capítulos; o capítulo 2 apresenta o processo de jato de aglutinante, como ele é realizado, sua matéria-prima, o mecanismo de aglomeração entre aglutinante e pó, e os principais pós-processos usados; o capítulo 3 aborda os materiais compósitos e a sua fabricação por MA e um breve estudo sobre MA para fabricar compósitos com fibras, além de um destaque sobre o artigo de Christ *et al.* [15] que utilizou fibras na técnica de BJ.

O Capítulo 4 mostra como foram fabricados os corpos de prova e também apresenta os materiais e equipamentos usados. O planejamento dos experimentos para a obtenção da tensão de ruptura e porosidade aparente também será apresentado neste capítulo.

A descrição dos ensaios de propriedades mecânicas e caracterização dos materiais encontram-se no Capítulo 5.

Os resultados dos ensaios de propriedade mecânica são apresentados no capítulo 6. O leitor também verá os resultados de caracterização das matéria-prima e das peças, assim como os resultados experimentais das propriedade de resistência mecânica e porosidade aparente.

Por fim os principais resultados obtidos e as conclusões com hipóteses para explicação das observações realizadas serão apresentadas. Além disto, são propostas perspectivas para trabalhos futuros.

## Capítulo 2

# Manufatura Aditiva por Jato de Aglutinante

Na Literatura é possível encontrar citações sobre diversas tecnologias de manufatura aditiva (MA), sendo cada uma mais indicada para um campo de aplicação específico. Segundo Eyers [19], as técnicas com maior relevância industrial, ou seja, os que tem maior maturidade em fabricar uma peças tridimensionais, sejam elas protótipos, ferramentais, moldes ou peças finais são:

- Jato de aglutinante
- Deposição direta de energia: *Laser cladding*, *Laser metal deposition* e *Laser Metal Fusion*
- Extrusão de Material: Deposição de material fundido
- Jateamento de material: Impressão a jato de tinta Polyjet
- Fusão sobre o leito de pó: Fusão Seletiva a Laser, Sinterização Seletiva a Laser e Fusão por Raio de Elétrons
- Manufatura de objetos em lâminas
- Estereolitografia

Assim como as demais tecnologias de manufatura aditiva, o processo de jato de aglutinante (BJ) consiste na deposição de camadas para a formação da peça - em contraposição à técnica de usinagem, onde há a remoção de material para que a peça final obtenha forma. Portanto, o fato de adicionar matéria-prima faz com que esta forma de produção tenha vantagens significativas, entre elas maior liberdade de fabricação e menor gasto em quantidade de matéria-prima para formar a peça.

Para a fabricação de peças via jato de aglutinante o processo é semelhante a todas as técnicas de MA. A integração de programas de CAD (*Computer Aided*

*Design*) com o equipamento de fabricação para a formação da peça final, faz com que poucas etapas sejam necessárias para formar a peça tridimensional, sendo elas enumeradas abaixo:

1. Formação de um modelo 3D;
2. Geração de um arquivo STL(*Standard Triangle Language*);
3. Transferência do arquivo STL para um software de construção;
4. Construção da(s) peça(s);
5. Pós-processo e;
6. Análise das peças.

Nas seções seguintes são explicadas a quarta e quinta etapas envolvidas na manufatura aditiva por jato de aglutinante. Primeiramente é detalhado o processo, depois será discutido sobre o pó como matéria-prima, em seguida o mecanismo que faz a peça tomar forma e por fim os pós-processos mais utilizados para melhorar as propriedades mecânicas das peças impressas. A sequência das etapas de fabricação por BJ pode ser entendido conforme fluxograma da Figura 2.1.



Figura 2.1: Fluxograma do processo de fabricação de peças feitas por BJ

## 2.1 Processo por Jato de Aglutinante

Manufatura aditiva por jato de aglutinante é um processo em base pó, onde há uma plataforma que servirá de base para a construção das peças, um cabeçote que despeja líquido sobre o leito de pó e um rolo que espalha o pó. A Figura 2.2 é uma representação esquemática do processo BJ onde o pó é armazenado por um silo e é despejado em uma região anterior ao leito de pó. Outra forma de armazenamento do pó também é possível, ao invés do silo, há outro leito de pó anterior a plataforma de impressão, desta forma o rolo retira o pó deste leito e espalha sobre a área de impressão.

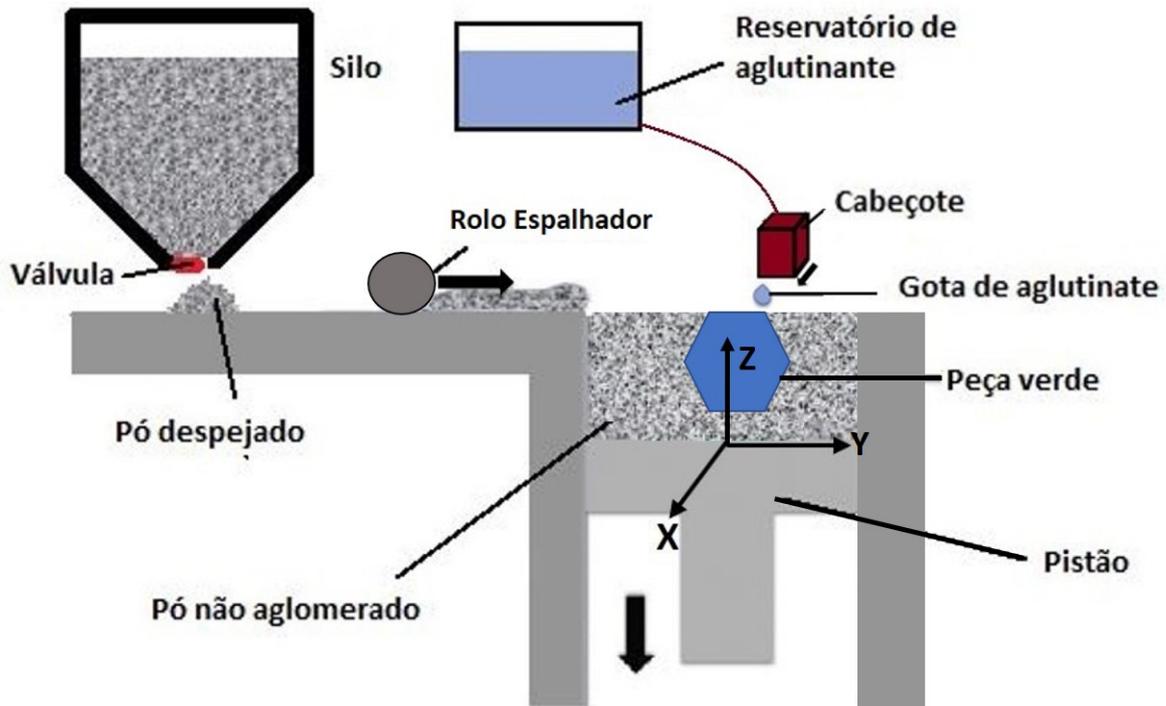


Figura 2.2: Esquema do processo de Jato de Aglutinante

Após o pó ter sido despejado pelo silo, o rolo irá espalhar este pó sobre a plataforma na direção do eixo  $y$ , em seguida um líquido será jateado ao longo do eixo  $x$  através do cabeçote, que se movimentará no eixo  $x$  e  $y$ , sobre a área da camada da peça a ser formada. Com a aglomeração dos pós, o pistão da plataforma desce no eixo  $z$  o equivalente à espessura da camada para que o rolo deposite novamente o pó, que por sua vez, terá a área desejada novamente jateada. O processo se repetirá até que todas as camadas necessárias para construção da(s) peça(s) sejam feitas. E por fim, o pó não aglomerado é removido com auxílio de um aspirador, para que assim as peças sejam removidas da máquina para o pós-processo necessário.

Um processo parecido também é descrito por [20, 21], com a seguinte diferença: ao invés do rolo depositar uma camada de pó seco, um cabeçote irá depositar o pó em dispersão em um aditivo químico dispersante formando uma pasta. Em seguida, um outro cabeçote irá depositar um aglutinante sobre a pasta na região de formação da camada. A razão de se depositar o pó em forma de pasta, está relacionada a pós com diâmetro de partícula muito pequeno que acabam se aglomerando sozinhas. Pós com esta característica possuem baixa escoabilidade devido às forças interpartículas serem maiores, o que inviabiliza a deposição do pó seco através de um rolo [2, 9, 20].

Como a técnica de BJ que utiliza pó seco é mais comentada em artigos, mais usada em equipamentos comerciais e a utilizada neste trabalho, a título de maior compreensão do texto as seções a seguir serão explicadas com o foco neste tipo de

técnica.

## 2.2 Pós utilizados como matéria-prima no BJ

O processo por jato de aglutinante é capaz de fabricar peças a partir de pós poliméricos, cerâmicos e metálicos. Nesta seção, além das características necessárias do pó, será apresentado alguns estudos sobre os tipos de pós já utilizados na técnica de BJ.

### 2.2.1 Características fundamentais do pó no BJ

Além da **composição da matéria-prima** a ser utilizada para a formação do pó, o **tamanho médio** e desvio-padrão do diâmetro do pó irão influenciar na qualidade final da peça a ser produzida. Pós com diâmetros muito pequenos diminuem sua escoabilidade (fluidez) o que prejudica sua deposição ao longo da camada pelo rolo. Porém, pós com diâmetros maiores resultam em peças com resistência mecânica menores e pior qualidade superficial [11, 22]. Segundo Utela *et al.* [23], partículas menores que  $1\ \mu\text{m}$  tendem a se aglomerar devido as forças de Van der Waals e de efeito da umidade, sendo ideais partículas acima de  $20\ \mu\text{m}$ . Para que partículas menores possam ser usadas, elas devem estar em menor quantidade volumétricas. Inclusive, uma distribuição de tamanho de partículas multimodal é vantajosa pois partículas maiores ajudam na fluidez e as menores preenchem os vazios, fazendo com que a densidade do leito de pó seja maior. A forma da partícula é um parâmetro de interesse, mas tem menor importância do que o seu tamanho médio. Partículas esféricas tendem a apresentar maior escoabilidade devido uma menor fricção entre elas [23].

Uma **alta fluidez** do pó é um fator crucial para que o pó seja facilmente removido da peça verde, para que camadas de pequena espessura possam ser depositadas pelo rolo e para que haja menos vazios durante a deposição do pó aumentando a ligação entre as camadas, logo, garantindo uma resistência mecânica adequada da peça. A escoabilidade de um pó pode ser medida quantitativamente ou qualitativamente. Métodos qualitativos podem ser feitos pela observação do comportamento de escoamento de um pó por um funil. Já métodos quantitativos podem ser feitos pela medição do ângulo de repouso, índice de Hausner ou utilizando a função de fluxo da célula de Jenike [9, 17, 24].

Além do tamanho da partícula do pó, outros fatores que podem afetar a fluidez de um pó são sua forma, rugosidade, composição, compressibilidade (dureza, elasticidade e ductibilidade), propriedades elétricas e umidade presente. Cabe ressaltar que fatores externos como umidade relativa do ar, temperatura e a forma de

compactação do pó podem afetar suas características de escoabilidade [24].

## 2.2.2 Materiais em pó usados em BJ

Na tecnologia por jato de aglutinante, podem ser utilizados pós cerâmicos, metálicos, poliméricos e misturas, como é visto a seguir. Uma breve comparação com outras técnicas que utilizam pó é feita no início de cada texto.

### Pós cerâmicos

Materiais cerâmicos podem ser fabricados por Manufatura Aditiva através de outras técnicas. Uma delas é quando o material cerâmico é incorporado à uma cera termoplástica, que é fundida para formar um filamento que formará cada camada. Outras tecnologias usam o material cerâmico como pó para ser sinterizado através de um *laser* ou feixe de elétrons e a deposição do pó pode ser por meio de um leito de pó ou através de um cabeçote. É possível também a dispersão de pó cerâmico em uma resina para ser posteriormente curada em um processo de Estereolitografia (SLA) [25].

Apesar da técnica de BJ produzir peças com excesso de porosidade, o que prejudica sua resistência mecânica, é o tipo de processo capaz de produzir maior diversidade de materiais cerâmicos [25]. Entre os tipos de pó cerâmico que são comumente utilizados para aplicações médicas estão os fosfatos de cálcio devido à similaridade de composição com o osso humano [26, 27]. A alumina (óxido de alumínio- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) já foi utilizada como pó por Gonzalez *et al.* [28] devido à sua grande gama de aplicações e seu alto custo de fabricação por métodos convencionais. Para fabricar peças com alta resistência ao choque térmico, Williams *et al.* [29] utilizou pós de cordierita ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{l}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ). Gaytan *et al.* [30] fabricou peças com titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) devido à sua propriedade de polarização que é importante para capacitores, sensores e transdutores.

Os cimentos são outro tipo de pós cerâmicos que são muito utilizados devido à sua capacidade de reagir e endurecer com a água através de uma reação de hidratação. Entre eles, o pó de gesso hemihidratado (sulfato de cálcio hemihidratado -  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) [11, 16, 31, 32]. As máquinas *Projet x60* da *3DSystems*, por exemplo, são projetadas para operar com este material. O cimento Portland teve seu uso reportado por Shakor *et al.* [33]. No estudo, este cimento foi misturado ao pó de aluminato de cálcio e carbonato de lítio foi adicionado para acelerar a reação entre água e cimento. Foi possível obter corpos de prova com até 8 MPa de resistência à compressão depois de 28 dias da fabricação do modelo verde.

## Pós metálicos

Os processos de AM para a fabricação de peças metálicas como *Selective Laser Melting*-SLM, *Selective Laser Sintering*-SLS e *Electron Beam Melting*-EBM utilizam a energia de um *laser* de gás carbônico (SLM e SLS) ou de um feixe de elétrons (EBM) para poder sinterizar o pó metálico. Estas técnicas são, de certa forma, parecidas com a técnica de BJ, porém a diferença se encontra na forma como o pó é aglutinando [34].

O fato de se utilizar meios mais sofisticados para formar uma camada inteiramente sólida, as tecnologias SLM, SLS e EBM são substancialmente mais caras do que o processo por Jato de Aglutinante. Cabe ressaltar ainda, que o excesso de calor envolvido no processo faz com que seja necessário a utilização de suportes para a transferência do calor gerado no momento em que as camadas são feitas para que não haja deformações da camada metálica. Além disto, o excesso de gradiente de temperatura provoca tensões residuais na peça final sendo quase sempre necessário tratamentos térmico de alívio de tensões sobre a peça produzida [12, 34].

Portanto, como a aglutinação do pó no processo de BJ ocorre em temperatura ambiente, a técnica se apresenta como alternativa mais barata e sem a indução de tensões residuais para a fabricação de peças a partir de pós metálicos [12].

A Tabela (2.1) mostra alguns dos artigos recentes que reportaram o uso de pós metálicos com a técnica de BJ, como inconel, liga de memória de forma de nitinol, aço inox, ligas de neodímio e cobre puro.

Tabela 2.1: Relação dos tipos de pós metálicos já usados na literatura

Composição	Equipamento Utilizado	Referência
Inconel 625	M-Flex Ex-One	[12, 13]
TiNiHf	RX-1, ProMetal	[22]
Aço Inoxidável 316L	M-Flex ExOne	[35, 36]
Inconel 718	Ex-One lab	[37]
NdFeB	Ex-One Binder-jet Printer	[38]
Cobre puro	ExOne R2 3D printer	[39]

## Pós poliméricos

Pós poliméricos são utilizados basicamente nas técnicas de sinterização seletiva a laser (SLS) e por jato de aglutinante. Enquanto que um utiliza o laser para que as partículas sejam sinterizadas e assim formando a camada da peça, a outra usa o aglutinante para o endurecimento desta região. SLS normalmente apresenta um

custo de processamento maior devido principalmente o custo do equipamento, no entanto, sua acurácia é maior do que ao processo por jato de aglutinante.

O poli(ácido láctico) - PLA foi utilizado através do método de BJ por Giordano *et al.* [40] por ser biodegradável e biocompatível. Porém, foi usado clorofórmio como aglutinante, que é tóxico.

A fim de conseguir fabricar polímeros para matriz celular sem usar aglutinantes orgânicos que possam ser tóxicos ao organismo, Lam *et al.* [41] fez uma blenda de pós poliméricos que se aglomerasse com água. Foram usados três polímeros naturais: amido de milho, gelatina e dextrano (polissacarídeo de elevado peso molecular).

Outros artigos já reportaram o uso de outros pós poliméricos como polietileno [42] e policaprolactona [43]. No entanto, uma das maiores aplicações dos pós poliméricos na tecnologia BJ é sua adição a pó de outras classes de material para formar compósitos como será visto adiante.

### **Compósitos: mistura de pós**

A utilização de pós com diferentes composições têm diversas funcionalidades. Para formar ligas metálicas, por exemplo, se utiliza diferentes tipos de metais para obter melhores características. Nesta parte do texto, no entanto, serão abordados os casos onde foram utilizados materiais de diferentes classes, ou seja, pós metálicos, cerâmicos e/ou poliméricos misturados entre si.

Crane *et al.* [35] utilizou mistura de pós de nylon com pós de aço inoxidável 316L com duas concentrações diferentes: com 25 vol.% e 33 vol.% de nylon. O propósito desta mistura foi de criar peças de aço porosas através do processo de sinterização em alta temperatura das peças verdes (pós-processo) para haver a decomposição do nylon e conseqüentemente a formação de vazios. Foi visto que as peças tiveram resistência mecânica adequadas e, desta forma sendo adequada para aplicações como trocadores de calor e filtros.

Cox *et al.*, [17] a fim de criar matrizes porosas (*scaffolds*) para crescimento celular, fez o uso de pó de hidroxiapatita juntamente com pó de álcool polivinílico. A composição do osso humano é muito similar à hidroxiapatita, sendo ideal o seu uso para a osteointegração e osteoindução. O álcool polivinílico durante o pós-processo de sinterização foi degradado e a peça tornou-se porosa, condição ideal para o uso da peça como *scaffold*.

Além das possibilidades citadas, o processo por jato de aglutinante também pode ter fibras incorporadas ao processo, conforme reportado no artigo de Christ *et al.* [15]. E como já explicitado na introdução (Capítulo 1), este trabalho irá abordar a incorporação da fibra de sisal junto ao processo de BJ, portanto, no capítulo 3 será mostrado uma revisão de materiais compósitos reforçados por fibras juntamente com técnicas de manufatura aditiva que operam diretamente com compósitos, e em

especial, a técnica de Jato de Aglutinante.

## 2.3 Aglutinante e a interação com os pós

Após a deposição de cada camada de pó, o cabeçote percorre uma trajetória definida pelo *software*, sobre a qual ele despeja o líquido que aglomera as partículas de pó e com isso irá compor o material da peça verde. O líquido pode ser o próprio agente ligante ou pode interagir com o agente ligante presente no leito de pó. A escolha do tipo de pó e aglomerante deve conferir resistência mecânica o suficiente para a retirada da peça verde da máquina e para resistir a(s) operação(ões) de pós-processo [20, 23].

O mecanismo que ocorre quando o líquido é despejado sobre o pó pode ser observado conforme a Fig. 2.3. A gota é despejada pelo cabeçote (1), e ao entrar em contato com as partículas forma uma pequena cratera na camada de pó (2) e se espalha para os outros grãos de pó (3). Em seguida, haverá interação do pó com o líquido causando o endurecimento da região (3 e 4). O processo é dado sequência para toda a camada, e depois há a adição de uma nova camada de pó (4) [9, 15].

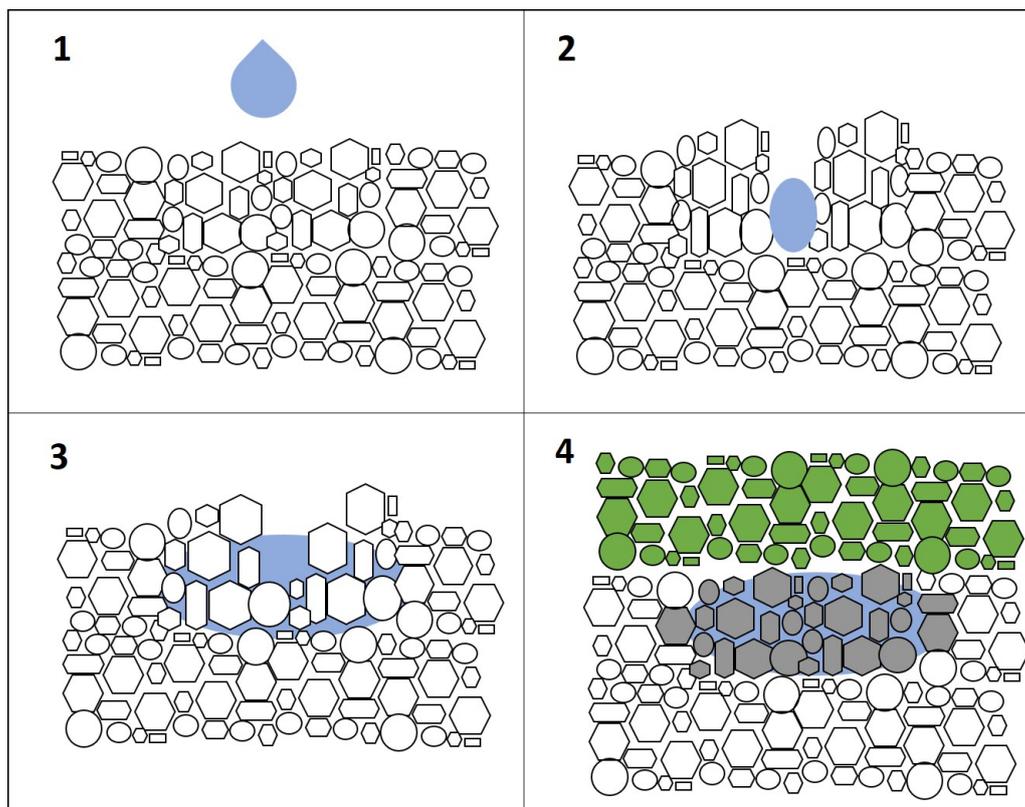


Figura 2.3: Processo de formação da camada. Adaptado de [9]

Utela *et al.* [23] enumeraram nove tipos de aglomeração entre aglutinante e pó, podendo utilizar aglutinantes orgânicos, inorgânicos, sais de metal, adesivos

espalhados junto ao pó, reações de hidratação e reações ácidas, uso de matérias-primas que mudam de fase e uso de inibidores de sinterização.

Os aglutinantes orgânicos podem ser resinas poliméricas, polivinil e outros componentes orgânicos dissolvidos em solvente adequado para ser depositado pelo cabeçote. Materiais adesivos, como maltodextrina e sacarose presentes no pó se solubilizam no líquido despejado que deve ser evaporado em seguida. O modo de ligação entre as partículas do pó e o aglutinante é demonstrado nas subseção 2.3.1.

O processo de aglomeração em que há a reação química, que é o tipo de interação estudada neste trabalho, é abordado na subseção 2.3.2. Nela será descrita de forma mais detalhada como ocorre a formação da camada com a cura do aglutinante ou quando ocorre a reação de cristalização. Os outros tipos de aglomeração não serão abordados neste trabalho.

### 2.3.1 Formação da camada por meio de aglutinante orgânico ou adesivo

Após a deposição do líquido pelo cabeçote, ocorre a secagem do aglutinante a partir do fornecimento de calor fazendo com que a configuração entre pó e polímero do aglutinante seja conforme Figura 2.4. Segundo Uhland *et al.* [20], a resistência mecânica de uma peça verde é proporcionada pela força de coesão do polímero (aglutinante) ou pelas forças de adesão na interface entre o polímero e a partícula cerâmica.

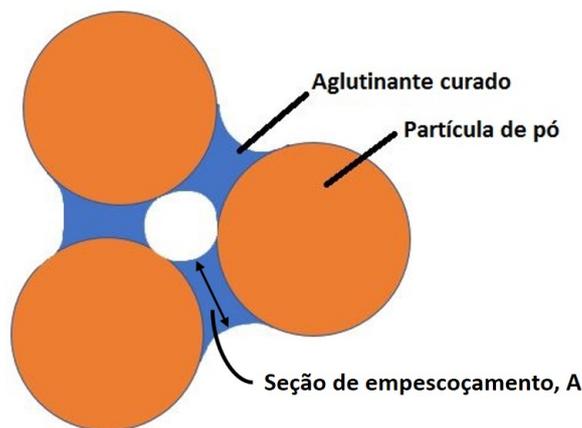


Figura 2.4: Modelo de ligação entre o aglutinante e o pó. Adaptado de [20]

Uhland *et al.* [20] apresentaram um modelo teórico para calcular a tensão de ruptura ( $\sigma$ ) que representa a resistência mecânica de um modelo verde após a secagem do aglutinante. Este modelo foi proposto a partir da teoria mecânica de corpos com esferas de tamanho uniforme e espalhadas aleatoriamente 2.1 [44]:

$$\sigma = \left( \frac{27\phi}{32(1-\sigma)\pi r^2} \right) F_b \quad (2.1)$$

onde  $\phi$  é a fração de empacotamento das esferas,  $r$  é o raio da partícula do pó e  $F_b$  é a força de adesão entre as partículas do pó.

Na Figura 2.4 a área,  $A$ , da região de empescoamento do aglutinante entre partículas do pó pode ser calculada de acordo com efeito da capilaridade, de acordo com a Equação 2.2:

$$A = \frac{(4\pi r^2(\sigma - 1)^{1/2})}{3} (\nu_B)^{1/2} \quad (2.2)$$

onde  $\nu_B$  é a fração volumétrica da concentração de aglutinante em relação ao pó. A força,  $F_b$ , é aquela necessária para quebrar a região do aglutinante e pode ser calculada de acordo com a Equação 2.3:

$$F_b = \sigma_B A \quad (2.3)$$

onde  $\sigma_B$  é a resistência mecânica do aglutinante depois do processo de secagem.

Logo, a tensão de ruptura teórica ( $\sigma_v$ ) para uma peça verde pode ser obtida com as equações 2.1, 2.2, 2.3:

$$\sigma_v = \left( \frac{9\Phi}{8(1-\sigma)^{1/2}} \right) (\nu_B)^{1/2} \sigma_B \quad (2.4)$$

### 2.3.2 Formação da camada por meio de reação química

Ao serem utilizados pós que capazes de reagir quimicamente com o líquido despejado pelo cabeçote, ocorrerá a cristalização do pó, ou seja, há a formação de cristais a partir de condições onde as moléculas se agrupam e se organizam em estruturas tridimensionais. Entre os possíveis tipos de pó que fazem a reação de endurecimento são o gesso de Paris, fosfatos de cálcio e cimento portland.

A água é um dos tipos de aglutinantes mais utilizados para este tipo de reação, um exemplo é o gesso hemidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), que é o pó comercial utilizado neste trabalho. Este pó reage com um aglutinante aquoso por meio de uma reação exotérmica (2.5) de hidratação formando a gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [9].



Além da água, outros aglutinantes que reagem com o pó também podem ser utilizados como, por exemplo, o ácido fosfórico que reage com o pó de fosfato tricálcico formando peças de fosfato dicálcio dihidratado ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Vorndran *et al.* [45] utilizou este pó com este aglutinante, e além desta combinação, o pó de

fosfato tricálcico foi colocado junto a 5 vol.% de hidroxipropilmetilcelulose e água foi utilizada como aglutinante.

### 2.3.3 Propriedades de interação entre aglutinante e pó

As características importantes a serem consideradas para o aglutinante são a molhabilidade, capilaridade, o tamanho e velocidade da gota formada no cabeçote, reatividade entre aglutinante e pó, nível de saturação e adsorção em relação ao pó [2, 11].

Um fator fundamental para a acurácia e precisão dimensional do modelo verde é a molhabilidade do pó com o aglutinante. Ou seja, quanto maior o nível de molhabilidade, maior área que o aglutinante irá se espalhar sobre a camada, consequentemente, há uma maior dificuldade em formar peças com maior resolução. Por outro lado, um menor nível de molhabilidade do pó dificulta a infiltração do aglutinante na camada, fazendo com que ele não consiga ligar a camada inferior à superior. Como consequência, a peça verde poderá não possuir a resistência mecânica adequada. O nível de molhabilidade dependerá do ângulo de contato entre o pó e o aglutinante utilizado, viscosidade do aglutinante, forma e tamanho das partículas do pó e se haverá alguma reação entre pó e aglutinante [9].

O nível de saturação ( $S$ ) é a razão de volume de aglutinante depositada ( $V_b$ ) sobre o volume de ar ( $V_{ar}$ ) presente na camada de pó, conforme Equação 2.6 [24].

$$S = \frac{V_b}{V_{ar}} \quad (2.6)$$

O parâmetro de saturação adequado dependerá da compactabilidade do pó e da molhabilidade do aglutinante sobre o pó. O nível de compactação do pó irá mostrar o quanto de ar há presente na camada de pó, logo indicando a quantidade de aglutinante a ser usado. Um menor nível de saturação poderá resultar em delaminação das camadas, enquanto que um maior nível poderá molhar demais a camada fazendo com que o pó grude no rolo espalhador causando a desuniformidade da camada. [37, 39].

O fator em questão foi avaliado por Vaezi e Chua [11] em um artigo experimental com testes mecânicos e análises microscópicas. Foi observado que com a mesma espessura de camada, modelos verdes com aplicação de aglutinantes com 90% de saturação tiveram resistência mecânicas piores que os com 125% de saturação, no entanto, apresentaram maior uniformidade superficial. E ao utilizar o mesmo nível de saturação, quando o tamanho de camada foi diminuído, observou-se uma resistência à flexão maior.

A **adsorção** e a **reatividade** do aglutinante ao pó são parâmetros distintos que irão ter influência de acordo com tipo de endurecimento da região da camada

da peça. A adsorção, ou seja, a eficácia de um aglutinante em se aderir ao pó, será levada em conta quando o aglutinante não reagir com o pó, apenas ligando-os. Logicamente, a reatividade será importante quando ocorrer a reação entre pó e aglutinante. Baixa reatividade entre o pó e o aglutinante faz com que o *binder* se espalhe em demasia sobre o leito de pó, enquanto um excesso de reatividade resulta em pouco espalhamento sobre o pó [9].

A adsorção irá depender da química de superfície do pó cerâmico utilizado no processo. Uhland *et al.* [20] estudaram a resistência mecânica de peças verdes com a aplicação de pequeno volume de aglutinante de base acrílica. Para o estudo, foi utilizado diferentes composições de aglutinantes a partir da solução de ácido poliacrílico(PAA) e glicerol. A relação do ponto isoelétrico (pI) dos pós cerâmicos mostrou afetar a afinidade entre o aglutinante e o pó: pós cerâmicos com menor ponto isoelétrico demonstraram menor adsorção do aglutinante. Ponto isoelétrico é o valor de pH quando uma molécula tem sua carga elétrica igual a zero. No artigo de Uhland *et al.* [20] foi observado uma resistência mecânica maior para peças que tiveram um ponto isoelétrico maior com a aplicação do mesmo tipo de aglutinante, o que indica que o mesmo teve maior adsorção pelos pós de pI maiores. O mecanismo da fratura dos modelos verdes foi explicado por [20]. Em pós que tiveram maior afinidade com aglutinante, a trinca se propaga na região de menor quantidade de aglutinante, enquanto que nos pós que tiveram menor adsorção, a trinca se propaga na interface entre aglutinante e pó devido a pouca adesão entre ambos, resultando em uma resistência mecânica menor.

## 2.4 Movimentação e função dos eixos na construção da peça verde

Os eixos de referência nos processos de MA são os mesmos utilizados no sistema cartesiano:  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Na tecnologia BJ, para cada eixo, há uma função específica: o cabeçote deposita o aglutinante ao longo de  $x$ , sendo este eixo chamado de eixo rápido, a camada de pó é depositada na direção  $y$  (eixo lento) e as camadas de impressão são sobrepostas uma as outras ao longo de  $z$ . A Figura 2.5 mostra a área de impressão do equipamento BJ e os eixos de referência.

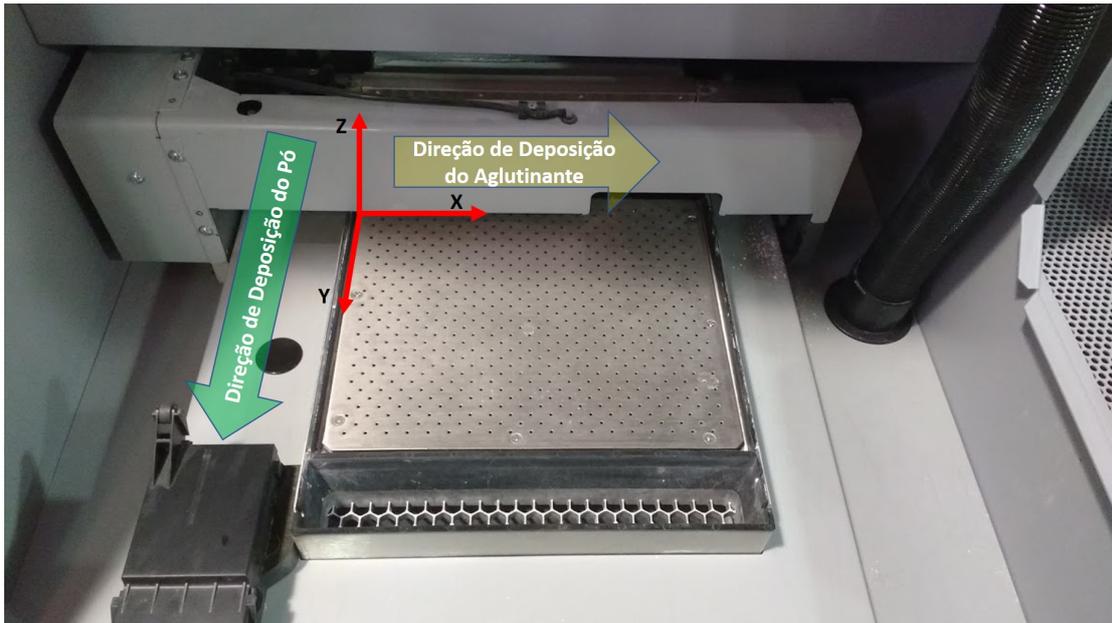


Figura 2.5: Direções  $x$ ,  $y$  e  $z$  em um equipamento BJ.

Um dos parâmetros que é mais estudado em todos os processos de MA é a orientação de construção da peça verde sobre a plataforma de impressão. A natureza aditiva deste método de fabricação faz com que a peça não seja isotrópica, portanto, os estudos visam identificar as direções de construções que resultarão em melhor qualidade superficial e/ou resistência mecânica.

Cox *et al.* [17] analisou os efeitos da direção do eixo  $x$  e  $y$  sobre peças fabricadas com pó de blendas de hidroxiapatita e álcool polivinílico. Foi observado que peças fabricadas na direção  $x$  tiveram menos vazios entre os poros, o que levaria à uma resistência mecânica maior. No entanto foi observado que as peças construídas na direção do eixo lento (eixo  $y$ ) tiveram maior resistência à compressão, que foi explicado pela direção da força de aplicação, pois camadas paralelas à esta direção tiveram menor resistência. Em contraponto ao estudo de Cox *et al.* [17], Farzard *et al.* [16] fez um estudo onde foi avaliado diversos parâmetros, entre eles a orientação da peça na plataforma. Foi observado que peças fabricadas na direção  $x$  tiveram melhores resultados em termos de resistência mecânica à compressão.

## 2.5 Etapas de Pós-processo

O pós-processo é a etapa que ocorre após a fabricação da peça verde. No processo de BJ, independentemente do tipo de material utilizado, uma etapa que sempre tem que ser feita é a remoção do pó não aglutinado no leito de impressão. Quando a peça está ainda imersa no leito de pó, a remoção do pó não aglutinado é feita com auxílio de um aspirador (Fig. 2.6) para que a remoção da peça verde seja mais fácil

e se evite danos à mesma.



Figura 2.6: Remoção do pó não aglomerado com auxílio do aspirador.

Nas máquinas de BJ, há um espaço para a remoção do resto do pó, que é feita geralmente utilizando uma mangueira de ar comprimido e ferramentas delicadas como pincéis e escavadores.

Seguinte a remoção do pó, diversos pós-processos podem ser feitos a fim de obter propriedades mecânicas finais. Nas seções seguintes serão abordados os principais tipos realizados após a impressão do modelo verde em máquinas de BJ, são eles: secagem e/ou cura da peça verde, queima do aglutinante, infiltração da peça verde e sinterização. Outros pós-processos, como tratamentos térmicos [13] e revestimento [38] também pode ser feitos, mas não serão abordados neste texto.

### 2.5.1 Processo de secagem/cura da peça verde

Para melhorar a resistência mecânica, o processo de secagem se dá por meio do aquecimento da peça verde, podendo ser antes ou depois de retirar a peça do leito de pó. Desta forma, haverá a remoção do excesso de água ou outro solvente de aglutinante do modelo verde. E nos casos onde há o uso de aglutinante orgânico, as regiões onde o mesmo não foi totalmente curado serão polimerizadas garantindo o seu respectivo endurecimento e ação ligante entre as partículas de pó [14, 37].

### 2.5.2 Queima do Aglutinante

Nos casos onde a peça não possui porosidade para um processo de infiltração, os aglutinantes poliméricos devem ser completamente removidos da peça verde por meio de sua degradação por pirólise. Já quando se quer sinterizar a peça verde e a presença de aglutinante não é desejada, a queima do mesmo se faz necessária [14, 20, 37].

### 2.5.3 Infiltração do modelo verde

No caso da utilização de pós base em gesso, a peça verde possui uma porosidade alta, em torno de 62% de acordo com Christ *et al.* [15], o que permite ser infiltrada por vários tipos de líquidos. Na maioria das vezes o infiltrante pode ser uma resina epoxy, material adesivo, resina de poliuretano ou uma cera em solução ou fundida para que a peça adquira a resistência mecânica necessária a partir da cura do infiltrante [11]. As principais formas para infiltração podem ser por aplicação superficial (Figura 2.7) ou submersão no material a ser infiltrado.

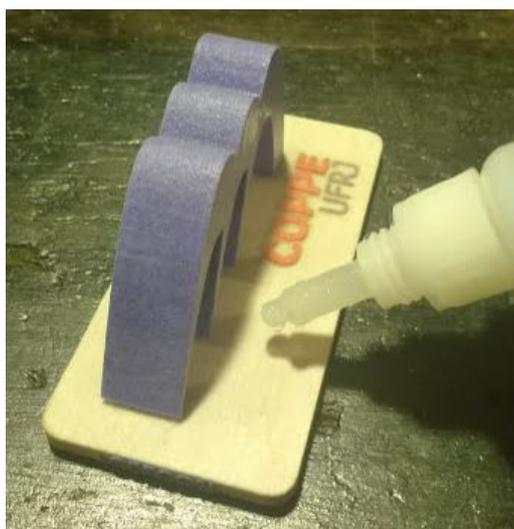


Figura 2.7: Pós-processo de infiltração por aplicação superficial. Foto registrada pelo autor.

No entanto, outras aplicações são possíveis, como foi feito no artigo de Gawel *et al.* [31], onde foi utilizado nanofibras de carbono em dispersão em uma resina epoxy a fim de obter condutividade elétrica na peça impressa.

A infiltração de metal também pode ser feita, como foi reportada no artigo de Myers *et al.* [14], no qual foi infiltrado alumínio em uma peça verde de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) com a técnica de infiltração reativa de metal (*reactive metal penetration*-RMP). Com a reação de redução entre o alumínio fundido há a formação de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ou seja, por meio do processo de BJ foi possível a criação de uma peça compósita de matriz cerâmica de alumina com alumínio com o auxílio da técnica de RMP.

O nível de capilaridade entre o metal fundido e a peça verde é o principal parâmetro a ser analisado quando for feita a infiltração, do contrário, a peça corre o risco de não ser preenchida. Nos casos onde as forças capilares impedem a infiltração, uma pressão deve ser aplicada sobre o fundido, aumentando custo e complexidade do processo [46].

## 2.5.4 Sinterização

A sinterização é um processo no qual partículas de um material em pó são coalescidas por meio do cozimento a uma temperatura elevada. O processo de sinterização é utilizado para fabricar tanto metais quanto cerâmicos. Nos processos convencionais, o pó sofre uma prensagem que a porosidade tende ser reduzida a zero. No caso dos pós metálicos podem haver deformação plástica das partículas enquanto que para pós cerâmicos isto não ocorre [47].

Segundo [47], os pós podem sofrer três tipos de prensagem: prensagem uniaxial, hidrostática e prensagem a quente. Na primeira, a pressão é em uma única direção através de uma matriz metálica; na segunda, a peça é envolvida por plástico e uma pressão isostática é exercida através de um fluido; e no terceiro, ocorre um tratamento térmico simultaneamente à aplicação de pressão. A vantagem da prensagem hidrostática é de conseguir realizar pressão sem a utilização de matrizes metálicas, logo, é o tipo ideal para a sinterização de peças com geometrias complexas, característica que já remete à topologia das produzidas por MA.

O processo de sinterização é quase sempre realizado quando é utilizado a técnica de BJ a partir de pós metálicos. Diversos artigos após o processo fabricação do modelo verde fizeram o processo de sinterização para remover o excesso de porosidade da peça.

Ziaee *et al.* [35] utilizou o processo de sinterização para formar peças com diferentes níveis de porosidade de acordo com o tipo de pó usando: utilizando somente aço inoxidável 316L atingiu densidades maiores, já com a blenda deste aço com nylon, obteve densidades menores devido a degradação do nylon durante a sinterização. Os vazios deixados pelo nylon faz com que as peças tenham aplicações como uso em filtros e trocadores de calor.

Wang e Zhao [48] realizaram um estudo sobre os fatores que influenciam a contração de peças de aço inoxidável 316L neste pós-processo. Foi visto que a temperatura de sinterização foi o fator que mais influencia na acurácia dimensional das peças.

Mostafaei *et al.* [12] conseguiram atingir uma densidade de até 99,6% ao sinterizar uma peça feita a partir de pós de inconel 625. Tal densidade é comparável à modelos feitos a partir do processo de fundição. A sinterização sobre a peça de inconel 625 fabricado por BJ é refletida na redução da porosidade interna e faz com que ocorra uma contração significativa na peça.

## 2.6 Propriedades Mecânicas de Peças Fabricadas por BJ com pós de gesso

Tendo em vista que neste trabalho foi utilizado peças de gesso fabricadas por BJ para avaliação de resistência mecânica, são apresentados nesta parte do texto estudos que também avaliaram o comportamento mecânico do gesso impresso.

No estudo de Asadi-Eydivand *et al.* [16] foi estudado a resistência mecânica à compressão e a porosidade total dos corpos de prova de gesso. Cabe ressaltar que foi observado que a espessura de camada e que o intervalo de tempo entre a deposição de uma camada e outra foram fatores que influenciaram nas propriedades mecânicas da peça. Os melhores resultados foram obtidos para camadas com espessura de 0,089 e 0,114 mm e com intervalo de deposição de 300 ms, sendo 0,75 MPa e 0,76 MPa de resistência à compressão e 67,71% e 63,60% de porosidade para peças fabricadas com camadas de 0,089 e 0,114 mm, respectivamente. Nestes estudo não foi verificado a resistência à flexão.

Dikici *et al.* [49] avaliou o efeito da adição de óxido de zinco em peças fabricadas com sulfato de cálcio. Foi visto que a resistência a compressão aumentou conforme a adição do óxido, alcançando valores de 2,48 MPa na presença de 0,5% em fração volumétrica, um ganho considerável se comparado quando sem adição: 0,87 MPa.

A resistência de flexão para peças feitas a partir de gesso hemidrato foi avaliada nos artigos de Suwanprateeb *et al.* [50] e de Christ *et al.* [15], e no projeto de Graduação de Catabriga [51]. Suwanprateeb *et al.* [50] utilizou um pó composto de 85% gesso hemidrato e 15% de pó de amido pré-gelatinizado onde registrou resistências para peça verde de 2,7 MPa e 2,9 MPa com níveis de saturação de 100% e 200%, respectivamente. Christ *et al.* [15] utilizou o gesso junto com fibras, neste artigo foi verificado que os corpos de prova verdes sem fibras tiveram uma resistência de flexão de 0,75 MPa para aqueles fabricados na direção  $x$  e de 1,0 MPa para os feitos em  $y$ . Neste mesmo artigo, as peças com infiltração com resina a base de poliuretano tiveram um aumento considerável na resistência: 17 MPa e 18,5 MPa para aquelas fabricadas em  $x$  e  $y$  sem fibras, respectivamente. No projeto de graduação de Catabriga [51] foi utilizado o mesmo tipo de pó e equipamento deste trabalho, nele foi obtido uma resistência mecânica de apenas 3,8 MPa para peças com infiltração com resina adesiva a base de cianoacrilato.

Percebe-se, portanto, uma variação considerável dos resultados entre estudos, o que pode ser explicado por causa de diferentes parâmetros de fabricação, equipamentos e pós com características específicas de cada fornecedor. No entanto, é de se esperar valores na ordem de grandeza de 0,6 a 5 MPa para corpos verdes, e que estes valores cresçam caso seja feito um pós-processo de infiltração.

# Capítulo 3

## Materiais Compósitos

Com a evolução tecnológica, a necessidade de materiais com propriedades mecânicas específicas foi se tornando cada vez mais necessária. A engenharia sempre buscou em único material as melhores propriedades possíveis: baixa massa específica, alta resistência mecânica, alta rigidez e resistência a abrasão, ao calor e às intempéries naturais. No entanto, uma única classe de material não atende todas estas características ao mesmo tempo, com isto o advento dos materiais compósitos mostrou a possibilidade da combinação da qualidade de diferentes classes (metais, polímeros e cerâmicos) [47].

Materiais compósitos são constituídos de duas fases, uma é a fase chamada matriz e outra é a fase dispersa. A matriz é contínua e envolverá a fase dispersa, neste sentido, as propriedades mecânicas serão um resultado da combinação destas duas fases [47]. Pode ser dito que os compósitos podem ter três tipos de classificação: os reforçados com partículas, os com fibras e por fim os compósitos estruturais. A Figura 3.1 é um esquema que demonstra a classificação dos materiais compósitos.

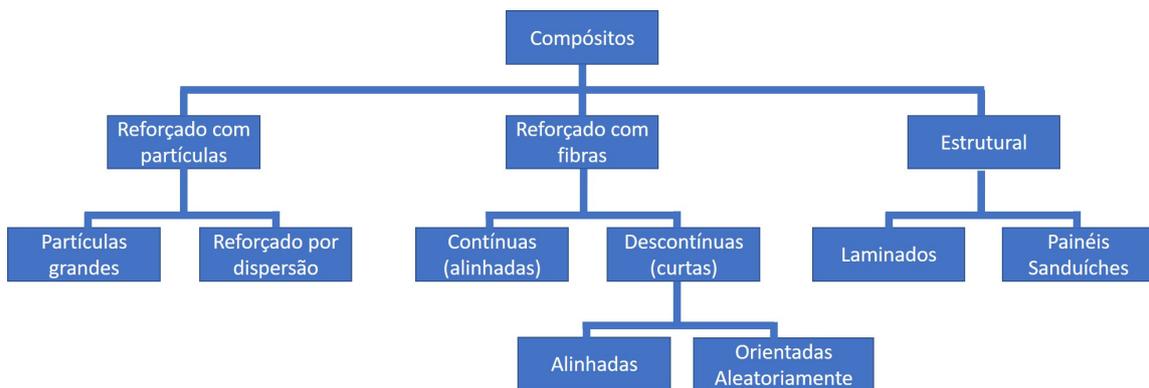
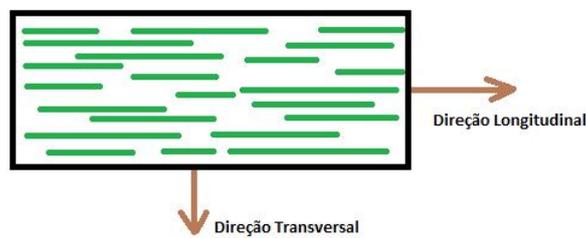


Figura 3.1: Esquema para classificação dos materiais compósitos. Adaptado de [47]

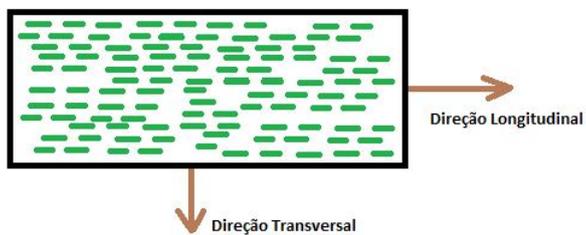
Como neste trabalho será estudado a adição de fibras ao processo de jato de

aglutinante, o texto terá como foco o tipos de compósito reforçado com fibras. Sabe-se que este tipo de material é reconhecido por possuir bons níveis de resistências e rigidez, isto ainda com a vantagem de não se ter uma densidade elevada. Um fator que é importante para aumentar a resistência específica (razão entre resistência mecânica e peso específico) e módulo de elasticidade específico (razão entre o módulo de elasticidade e o peso específico) é a orientação e arranjo entre as fibras. De acordo com [47], são possíveis três situações (Figura 3):

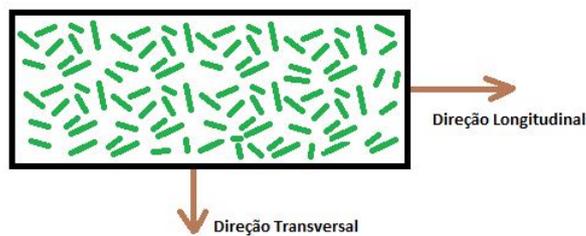
1. um alinhamento contínuo paralelo ao eixo longitudinal em uma direção (Figura 3.2(a)),
2. um alinhamento descontínuo paralelo ao eixo longitudinal em uma direção (Figura 3.2(b)),
3. uma dispersão aleatória das fibras de forma descontínua (Figura 3.2(c)).



(a) Compósitos reforçados com fibras contínuas e alinhadas



(b) Compósitos reforçados com fibras descontínuas e alinhadas



(c) Compósitos reforçados com fibras descontínuas e orientadas de forma aleatória

Figura 3.2: Situações possíveis de arranjo das fibras. Adaptado de [47]

A diferença entre fibras contínuas e descontínuas é o comprimento da fibra incor-

porada ao material. Devido ao mecanismo de transferência de tensão da fase matriz para a fibra, a interface entre estas fases é de grande importância para o aumento de resistência e rigidez. Ou seja, um comprimento de fibra grande faz com que a interface com a matriz também aumente pois maior será a área de transferência de carga. Callister [47] define que fibras contínuas são aquelas que tenham comprimento 15 vezes maior que o comprimento crítico ( $l_c$ ) e as descontínuas (ou curtas) são as que o comprimento é menor a este valor. O comprimento crítico pode ser definido pela equação 3.1 [47]:

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau_c} \quad (3.1)$$

onde  $d$  é o diâmetro da fibra,  $\sigma_f$  é a tensão de ruptura da fibra e  $\tau_c$  é a tensão de cisalhamento na interface matriz-fibra ou a tensão de cisalhamento da fase matriz, é considerado no cálculo aquela que for menor. Logo, é de se esperar que os compósitos com fibras contínuas e alinhadas tenham maior resistência mecânica do que as demais configurações, pois nesta situação haverá transferência da carga aplicada. Nas outras configurações a transferência de carga para a fibra é virtualmente zero.

As propriedades mecânicas quando as fibras estão alinhadas serão diferentes dependendo da direção da força aplicada, ou seja, é um material com característica anisotrópica. A condição de melhor resistência à uma carga é quando a tensão é aplicada no mesmo sentido das fibras (sentido longitudinal), e com isto pode ser denominado um parâmetro chamado de eficiência de reforço. Logo, esta é igual a 1 quando a direção de tensão é paralela às fibras quando alinhadas, e a 0 quando perpendicular às fibras [47, 52].

Entretanto, quando o arranjo das fibras é aleatório, que é o caso das peças produzidas neste trabalho, pode-se dizer que as características mecânicas são isotrópicas, isto caso as fibras estejam aleatórias e distribuídas de maneira uniforme nas três dimensões. Para este caso, a eficiência de reforço segundo Krenchel [52]apud[47] é de  $1/5$  independente da direção da força aplicada. As fibras também podem se apresentar de forma aleatória e uniforme em um plano específico, desta forma a eficiência de reforço passa a ser de  $3/8$  independente da direção da tensão, desde que esta seja aplicada no plano das fibras [47, 52].

Além da orientação como fator de influência sobre a resistência, as propriedades da fibra e da matriz assim como a quantidade de fibra presente são importantes para as propriedades mecânicas. Callister [47] define o módulo de elasticidade ( $E_{cd}$ ) para compósitos com fibras orientadas de forma aleatória e uniformes de acordo com a Equação 3.2 que foi obtida a partir da regra das misturas:

$$E_{cd} = K E_f V_f + E_m V_m \quad (3.2)$$

onde  $E_m$  é o módulo de elasticidade da fase matriz e  $E_f$  da fibra incorporada. Já  $V_f$  e  $V_m$  são as frações volumétricas das fibras e da matriz, respectivamente. Pode-se definir  $K$  como um parâmetro que dependerá de  $V_f$  e da razão entre o módulo de elasticidade da fibra com a da matriz, e quanto maior o valor de  $K$  maior será a eficiência da fibra.

Como foi dito anteriormente, a interface entre a fibra e matriz é importante para garantia da resistência mecânica. Para uma boa aderência das fibras à matriz, é preciso uma boa escolha de relação de materiais. E tendo em vista que o gesso é o tipo de material usado em grande partes das máquinas de BJ, inclusive no equipamento presente no laboratório (ver seção 4.1.1), foi escolhido este material para ser a fase matriz e nele ser incorporado as fase de reforços. Nesta última fase, a escolha das fibras que serão incorporadas ao gesso será justificada ao decorrer do texto.

### 3.1 Materiais Compósitos com matriz de Gesso

A vantagem de usar o gesso como matriz de um material compósito, é que o mesmo possui grande versatilidade da possibilidade de se utilizar diversos tipos de material como reforço, isto se justifica devido à sua natureza não-alcálica, o que faz com que seja possível adicionar diversas fibras sintéticas e vegetais assim como outros materiais como forma de particulado [53].

Na maioria dos casos, a adição de uma fase de reforço ao gesso contribui à uma melhoria nas propriedades de tenacidade, ou seja, resistência ao impacto e também à cargas de flexão, fazendo com que a fratura se torne mais dúctil, corrigindo umas das principais desvantagens de materiais cerâmicos que é sua excessiva fragilidade [47, 54].

Os principais materiais utilizados com matriz de gesso são as fibras vegetais [55]. Entre estas fibras, aquelas que se destacam como as mais utilizadas na literatura são a fibra de coco [53, 56] e de sisal [56, 57]. Outras fibras vegetais como a juta e a malva, foram estudadas por Oliveira [58] para a incorporação como fase de reforço em em matriz cimentícias (cimento com argamassa). Para as fibras sintéticas, é mencionado na literatura a utilização de fibra de poli (álcool vinílico) - PVAL e fibra de polipropileno - PP para matriz de gesso [59]. Com o propósito de comparação, a tabela 3.1 mostra tanto a resistência à tração quanto o módulo de elasticidade destas principais fibras.

Ao comparar as propriedades mecânicas das fibras percebe-se que a fibra de poli(álcool vinílico) tem as melhores propriedades em termos de tensão de ruptura, mas também fica claro que as fibras vegetais apresentam boas propriedades. Além disto, este tipo de fibra são melhores ao meio ambiente por não ser derivadas do

Tabela 3.1: Características mecânicas de diversas fibras

Fibras	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Referência
Coco	95 a 118	2,8	[53]
Sisal	347 a 378	15,2	[53]
Malva	160	17,4	[53]
Juta	405,33	29,70	[58]
Polipropileno	320 a 450	3,4-4	[59]
Poli(álcool vinílico)	1180	30,4	[59]

petróleo, terem a capacidade de retirada de dióxido de carbono da atmosfera e serem biodegradáveis [60]. Por este motivo, este trabalho optou em usar uma fibra vegetal para ser incorporado ao gesso, além de nunca ter sido reportado na literatura o uso de alguma fibra vegetal ao processo de Jato por Aglutinante.

Entre as fibras vegetais, a fibra de sisal e de juta são as que melhor apresentam resistência mecânica. Mas tendo em vista a facilidade de aquisição comercial, e como há estudos [56, 57] que comprovaram a melhoria de propriedades mecânicas do uso de sisal à uma matriz de gesso, esta dissertação optou na escolha da fibra de sisal para ser incorporada à matéria-prima do processo de BJ.

### 3.1.1 Gesso

O gesso é um aglomerante mineral que em contato com a água reage por meio de uma reação exotérmica (Equação 3.3) se tornando o sulfato de cálcio dihidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), essa reação é conhecida também como *pega do gesso*. É um material que tem a aplicação voltada principalmente para o ramo da construção civil como por exemplo em revestimentos, pré-moldados, painéis e forros. Pode ser utilizado na área médica como imobilizante em regiões onde houve lesão, e outra aplicação do gesso, além da área médica e da construção civil, é a utilização do mesmo como molde para fundição de metais não-ferrosos principalmente pelo método de cera perdida [47, 61, 62].



O gesso é um produto derivado da gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Figura 3.3), um mineral encontrado na natureza como rocha sedimentar que após sua extração sofre processos de beneficiamentos para que seja conduzida a um processo térmico conhecido como calcinação. Neste procedimento ela é desidratada, entre temperaturas de  $140^\circ\text{C}$  e  $160^\circ\text{C}$  [55], para formar o hemidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) através da reação 3.4, podendo formar dois tipos de hemidratos: alfa ou beta [61, 62].

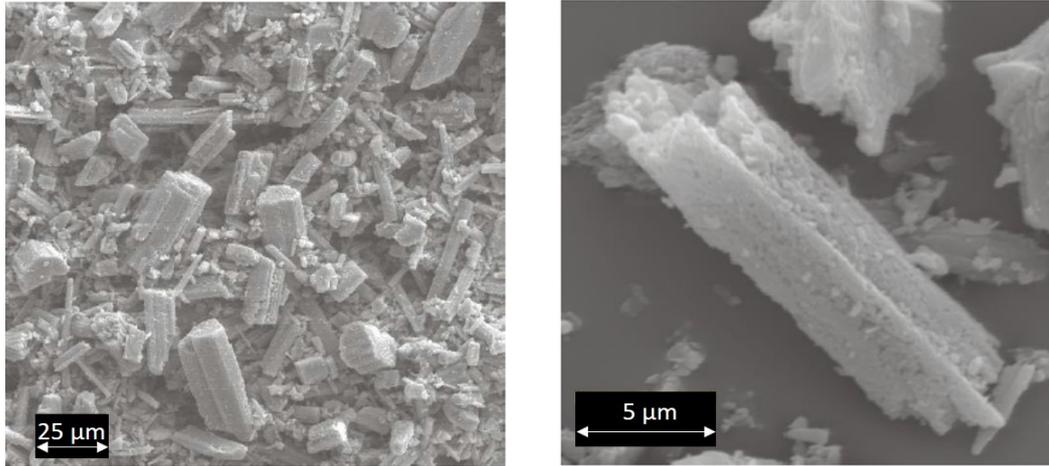


Figura 3.3: Mineral gipsita presente no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Foto registrada pelo autor.



A forma alfa ou beta do hemidrato, chamado também de bassanita, dependerá das condições ambientes durante a reação de desidratação. Desta forma, se a desidratação é realizada sob pressão de vapor saturado, cristais de hemidratos serão bem formados dando origem ao gesso hemihidratado alfa. Por sua vez, o hemidrato beta ocorre quando a calcinação é feita por via seca e feita em pressões próximas a atmosférica ou menores, gerando cristais mal formados e microporosos. Conforme pode ser visto na Figura 3.1.1, o hemidrato alfa possui cristais maiores e com melhor formação, já o hemidrato beta apresenta cristais menores [59, 63, 64].

Além disto, cabe ressaltar que a resistência mecânica do gesso dihidratado vindo do hemidrato alfa é maior, isto é devido a sua área superficial ser menor já que seus cristais são grandes e tem menos poros. Ou seja, durante o processo de hidratação uma menor área específica do hemidrato garante que o processo de dissolução seja lento fazendo com que os cristais do sulfato de cálcio dihidratado cresçam de forma lenta e ordenada formando menos poros que por consequência garante uma maior resistência mecânica [65].

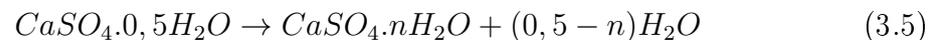


(a) Micrografia do gesso hemidrato alfa

(b) Micrografia do gesso hemidrato beta

Figura 3.4: Imagens de cristais de pasta de hemidratos alfa e beta. Adaptado de [59]

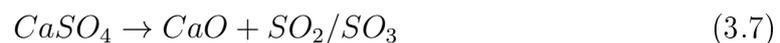
A desidratação em temperaturas elevadas gera a formação das anidritas I, II e III. Quando ela ocorre em faixas de temperatura de 160°C a 200°C o sulfato de cálcio hemidrato perde água formando a anidrita III conforme a reação 3.5 mas contendo ainda um pequeno teor de água ( $0,06 < n < 0,11$ ) [53, 55].



Acima de 250°C e até 800°C, a anidrita II é formada de acordo com a reação 3.6 e ao contrário da anidrita III que é solúvel, a anidrita II não é solúvel [53, 61].



A anidrita I, por sua vez, só é formada quando a temperatura é superior a 1200°C e é formada pela dissociação da anidrita II a partir da reação 3.7 de supercalcinação. A anidrita I só é observada acima de 1200°C pois ao ser resfriada a anidrita II é formada novamente [61].



### 3.1.2 Fibra de Sisal

O sisal é uma fibra vegetal da planta *Agave sisalana*, originária do México e que hoje é encontrada principalmente no nordeste do Brasil. As fibras de sisal possuem cor amarelada e resistência mecânica maior que grande parte das fibras vegetais. Tendo em vista essa qualidade, o sisal é muito utilizado em materiais compósitos a fim de melhorar as propriedades mecânicas [66].

Assim como outras fibras naturais de origem vegetal, o sisal é formado pela celulose, hemicelulose, lignina, lipídeos e minerais. A celulose presente na fibra vegetal é formada por uma parte cristalina e outra amorfa. Na parte cristalina da fibra há dois tipos de celulosas, a celulose I que é um polímero com conformação trans-gauche (t-g), e o segundo tipo, a celulose II, tem a conformação gauche-trans (t-g) ou uma mistura de t-g e g-t [67].

A elevada resistência mecânica pode ser explicada pela natureza compósita da fibra, onde as moléculas de celulose por serem longas e com elevada resistência mecânica formam as microfibrilas que são a fase de reforço. Desta forma, a matriz é formada pela hemicelulose pectina e/ou lignina onde nela estão imersas as microfibrilas [67].

## 3.2 Manufatura Aditiva de Materiais Compósitos com Fibras

A utilização de fibras em diversas técnicas de MA mostraram bons resultados de ganho de resistência mecânica, mas geralmente as fibras são curtas, o que implica em um menor ganho de reforço caso fosse uma fibra contínua [68]. No entanto, recentemente Matsuzaki *et al.* [69] apud [68] desenvolveu um método para fabricação via FDM de peças com fibras contínuas e alinhadas. O método consistiu em suprir o cabeçote de impressão com o filamento e a fibra de forma separadas e a junção das duas fases é feito no próprio cabeçote. As fibras utilizadas nesse estudo foram de juta e de carbono em conjunto e foi percebido melhores resultados de resistência mecânica do que para quando as fibras utilizadas são curtas.

Outras fibras utilizadas no método de FDM citadas pelos artigos de revisão de Hofstatter *et al.*[18] e Parandoush e Lin [68] são as de: vidro, madeira, nanotubo de carbono e kevlar. Além da técnica de FDM, outras tecnologias como a estereolitografia, manufatura de objetos em lâminas e sinterização seletiva a laser foram reportadas o uso de fibras junto a uma matriz polimérica nestes artigos de revisão, mas em nenhuma das técnicas além de FDM foi reportado o uso de fibras naturais.

A fabricação de material cerâmico com adição de fibras também não foram mostradas nesses artigos, e estudos que abordaram este tema é de difícil menção na Literatura. Um trabalho encontrado foi o de Hambach e Volkmer [70] o qual foi fabricado por meio da técnica de extrusão de material, o cimento portland com adição de fibras de carbono, vidro e basalto. Os resultados indicaram melhora na resistência à flexão com a adição de 1% de fibra de carbono, e não foram percebidas melhoras significativas para as outras fibras.

### 3.2.1 Impressão por Jato de Aglutinante de Materiais Reforçados com Fibras

Resultados satisfatórios do uso de compósitos com reforço de fibras em outros métodos de MA indicam que a adição de fibras no processo de jateamento de aglutinante pode representar novas formas de melhorar as propriedades das peças produzidas. No entanto foi só encontrado um estudo sobre com este tipo de fabricação.

Christ *et al.* [15] utilizou a técnica de BJ com pó de gesso dental com 5% de (hidroxipropil)metilcelulose misturado com quatro tipos de fibras: fibra de poliácridonitrila(PAN), fibra de poliácridonitrila em pequenos cortes, fibra de poliamida(PA) e fibras de vidro também em pequenos cortes. Para a análise da influência das fibras nos pós citados, foi realizada a impressão de duas peças em diferentes orientações ( $x$  e  $y$ ).

Neste estudo a resistência a flexão aumentou em quase 180% para a maioria das amostras no estado verde, e a orientação de fabricação não apresentou influência no resultado. Foi observado que a tenacidade à fratura das peças verdes tiveram resultados semelhantes ao da resistência à flexão. As fibras tiveram um papel importante ao absorver parte da carga mecânica através de forças de fricção entre a fibra e o pó aglutinado, o que faz com que a deformação antes da fratura atingisse valores maiores. As fibras também foram responsáveis pela diminuição da porosidade da peça verde. Foi verificado por [15] que um decréscimo de 62% de porosidade de peças que não tiveram adição de fibra para 56% de porosidade em peças verdes com adição de fibra.

Portanto, pode-se inferir que para o estágio em que a peça ainda não recebeu nenhum pós-processo (modelo verde) e ainda se encontra muito frágil, uma das formas de aumentar a resistência mecânica da peça nesta fase, é por meio da implementação de fibras misturadas ao pó, com isso são evitados quebras de partes da peça durante a remoção do pó, reduzindo a chance de desperdício de tempo e recursos.

Apesar de não ter sido visto a influência das fibras sobre a resistência mecânica quando infiltradas no artigo de Christ *et al.* [15], este tipo de combinação ainda vale ser estudado. Pois com a adição de uma resina a partir de um processo de infiltração, o compósito deixa de ter característica de matriz cerâmica reforçado com fibra e passa também ter características de compósitos de matriz polimérica que são os tipos mais comuns de compósitos feitos por MA e com maior diversidade de aplicações [47].

## Capítulo 4

# Fabricação dos Corpos de Prova e Planejamento dos Experimentos

Nesta dissertação foram realizados experimentos envolvendo a fabricação de peças de gesso e a adição de fibras de sisal com o objetivo de analisar se a adição das fibras juntamente com a orientação de fabricação e com o pós-processo de infiltração são fatores de influência sobre as propriedades mecânicas de peças produzidas por jato de aglutinante. Os testes realizados envolveram desde a fabricação dos corpos de prova até ensaios de porosidade aparente e resistência mecânica à flexão.

Neste capítulo é apresentado os materiais e equipamentos envolvidos durante os experimentos. Além disto, é demonstrado como foi preparado o pó compósito de gesso com fibras de sisal, e por fim o planejamento dos experimentos. Neste último caso, pode-se definir que para cada experimento houve quatro réplicas para que a confiança nos resultados fosse suficiente para aferir a influência sem que fossem produzidas peças em excesso, aumentando os custos do trabalho.

Em continuidade, a descrição da fabricação, os ensaios de flexão para determinação da tensão de ruptura e de porosidade aparente serão descritos no capítulo 5. Além destes ensaios, no capítulo 5 serão apresentados os ensaios difração por raios-X, medição de partículas, análises termogravimétricas e de microscopia por varredura eletrônica.

Um fluxograma é mostrado na Figura 4.1 para que o leitor tenha melhor visualização de como foram feitos os experimentos e seus respectivos ensaios.

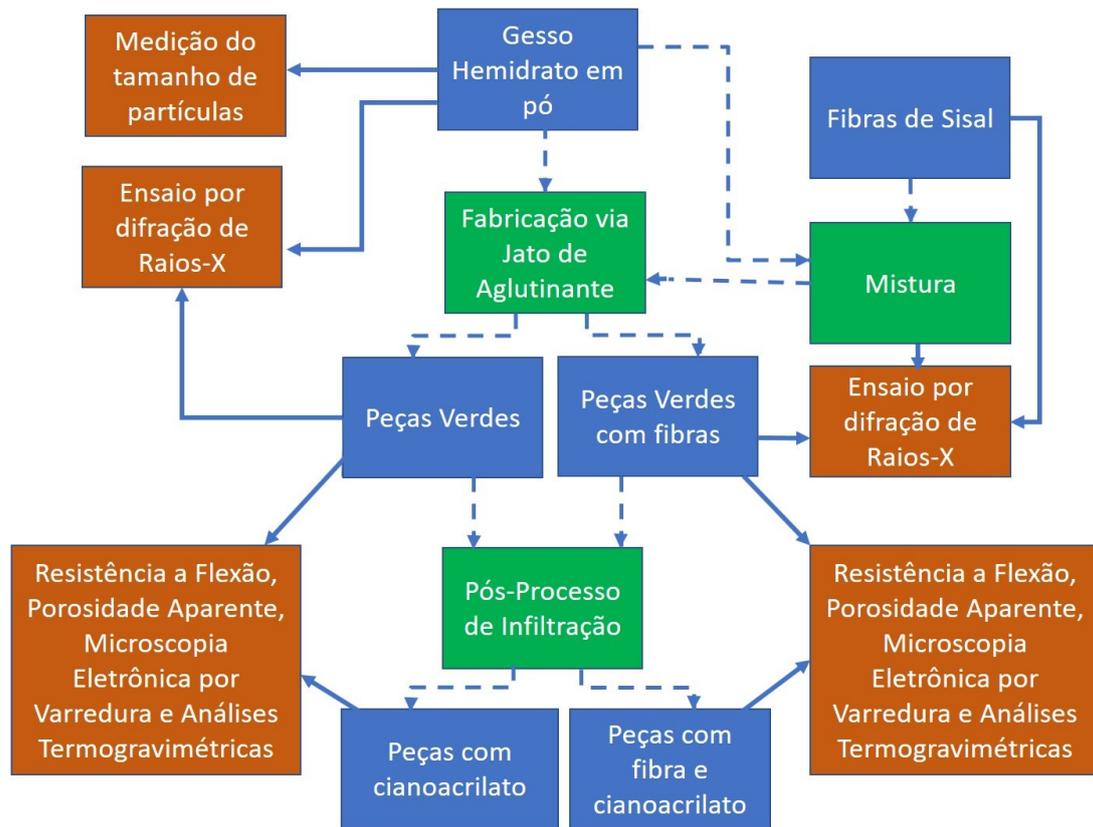


Figura 4.1: Fluxograma dos ensaios

## 4.1 Materiais e Equipamentos

### 4.1.1 Equipamento de Jato de Aglutinante

O equipamento utilizado para a fabricação das peças é a *Projet460* da *3DSys-tems* presente no laboratório CEFCON-COPPE/UFRJ, como apresentado na Figura 4.2(b). A plataforma de impressão da máquina tem dimensões (x,y) de 203x254 mm e a altura (z) máxima que o pistão do leito de pó pode descer é de 203 mm. Ao lado da área de construção da máquina há a zona de pós-processo onde o pó não aglomerado pode ser removido com uma mangueira de ar comprimido e outros acessórios de limpeza. A altura de cada camada é de 0,089 a 0,102 mm e a resolução é de 300 x 450 dpi, segundo o manual do fabricante [71].



(a) Equipamento fechado

(b) Equipamento aberto

Figura 4.2: Equipamento de Jato de Aglutinante do laboratório

### 4.1.2 Matérias-primas para fabricação dos corpos de prova por Jato de Aglutinante

As principais matérias-primas para a fabricação dos corpos de prova foram o pó de gesso hemidrato, o aglutinante, o infiltrante e as fibras de sisal. Cada um deles será detalhado nesta seção.

#### Gesso Hemidrato

O gesso hemidrato em pó é vendido pela fabricante da máquina e tem nome comercial *VisiJet PXL Core*. Segundo o catálogo do fabricante [72], há a presença de 80 a 90% de sulfato de cálcio hemidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), com densidade de 2,6 a 2,7  $\text{g/cm}^3$ . A figura 2.6 mostra esse mesmo pó durante a remoção de uma peça.

#### Aglutinante (*Binder*)

O aglutinante também é fornecido pela *3DSystems* com nome comercial *VisiJet PXL Clear*. De acordo com o manual [73], o aglutinante tem pH de 9,8, e a densidade do produto é de 1,0  $\text{g/cm}^3$ , seu ponto de fusão ocorre a 100°C e há a presença de até 1% de 2-Pirrolidona ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$ ), composto orgânico que é usado como solvente polar não corrosivo [74].

#### Infiltrante adesivo

Quando realizado o pós-processamento de infiltração, o infiltrante a base de resina utilizado será o adesivo etil-2-cianoacrilato, a aquisição do mesmo é feita comercialmente pela compra do produto de nome comercial *TekBond 791*. Segundo a ficha técnica do produto [75], o mesmo é a base de etil-2-cianoacrilato, a cura total

é de 24 horas, a viscosidade é de 10 a 30 cps em temperatura ambiente, o ponto de fulgor é acima dos 80° e densidade de 1,04 a 1,06 g/cm<sup>3</sup>.

### **Fibras de sisal**

As fibras de sisal foram adquiridas comercialmente, e segundo o fabricante, a fibra tem apenas 3% de impureza, 14% de umidade e cor branca para amarelo.



Figura 4.3: Fibras de sisal

## **4.2 Procedimento Experimental**

### **4.2.1 Preparação da Fibra de Sisal**

Para a que seja possível a fabricação direta da peça compósita de gesso e fibra, a preparação da fibra de sisal consiste basicamente em duas etapas. A primeira etapa é o corte da fibra em comprimentos de 1 a 2 mm, conforme indicado no artigo de Christ et al. [15] para que seja possível a impressão. Já a segunda etapa é a remoção das fibras longas por meio de peneiramento.

Uma primeira tentativa do corte destas fibras foi realizada em um moinho de facas. No entanto, o corte não foi possível devido a falta de rigidez da fibra durante o processo. Portanto, o corte das fibras foi feito com auxílio de um canudo de plástico para confiná-las e com isso guiá-las (Figura 4.4) para que as estas fossem cortadas em um tamanho de 1 a 2 mm com uma tesoura.



Figura 4.4: Fibras de sisal no canudo plástico

Após o corte do sisal, a fim de retirar as fibras com mais de 2 mm de comprimento foi utilizada uma peneira ABNT 10 com abertura de malha de 2 mm. Devido o diâmetro da fibra ser bem menor que o seu comprimento, as fibras passaram cinco vezes pela peneira de forma a remover o máximo possível de fibras longas. Cada peneiramento foi feito em pequenas quantidades de fibras para que elas não se acumulassem sobre a malha da peneira. A figura 4.5 mostra parte das fibras de sisal sendo peneiradas.



Figura 4.5: Peneiramento das fibras de sisal

#### 4.2.2 Preparação do pó compósito

As fibras depois de peneiradas foram misturadas ao pó de gesso hemidrato na proporção volumétrica de 1,5% ( $v_{sisal}$ ). A razão para ter sido escolhido esta quantidade se deve ao artigo de Christ *et al.* [15], o qual revela que os melhores resultados de tensão de ruptura a um ensaio de flexão ocorreu com a adição volumétrica de 1,5% de fibras de poliácrlonitrila, de poliamida e de vidro de silicato de zircônia.

Para determinar o volume de fibra a ser misturada, foi determinada a sua densidade por meio de picnometria. O gás utilizado no ensaio foi gás hélio, a massa da amostra foi de 0,9411 g e a temperatura foi de 21,05°C. A partir da análise, foi determinada que a massa específica do sisal ( $\rho_{sisal}$ ) é de 1,4527 g/cm<sup>3</sup>.

Consequentemente, é possível determinar a quantidade de volume de fibra adicionada apenas pesando o sisal em uma balança comum. Logo, o pó de gesso hemihidratado foi dividido em volumes de 0,5 litros e cada volume misturados com 10,90 g de fibras de sisal. Para garantir a homogeneidade da mistura fibra e pó, cada volume de gesso com fibra foi agitado manualmente em um recipiente fechado de plástico.

O volume total de pó misturado as fibras foi de 6 litros - quantidade mínima que o equipamento opera. Este montante foi colocado no silo da máquina previamente esvaziado para que não houvesse alteração da proporção volumétrica de fibras, e em

seguida por meio do comando *fluidize feeder*, o leito de pó com fibras foi fluidizado a fim de aumentar e garantir a distribuição das fibras no pó.

### 4.3 Planejamento dos Experimentos

Um dos principais objetivos do trabalho é a análise dos efeitos da adição de fibras de sisal sobre propriedades de peças produzidas por BJ. Para a análise das propriedades de resistência à flexão e porosidade aparente, além do fator de adição de fibras, este trabalho buscou analisar o efeito de outros três fatores: direção de comprimento, direção da força de flexão e pós-processo de infiltração. Estes quatro fatores se relacionam com as etapas do processo de fabricação; a adição de fibras é um fator da pré-fabricação, a direção de comprimento e direção de flexão são fatores que dizem respeito à orientação do corpo de prova na plataforma de impressão, e por fim, o fator relacionado ao pós-processo é a infiltração.

A partir do método de análise de variância (ANOVA), estes quatro fatores serão analisados se eles e/ou a interação deles influenciam nas variáveis de saída que serão a resistência mecânica à flexão com a obtenção da tensão de ruptura,  $\sigma_r$  e a porosidade aparente ( $P_a$ ). A adição de fibra, direção de comprimento, direção de flexão e por fim o fator infiltração, todos eles terão dois níveis cada. A Tabela 4.1 demonstra estes fatores e seus respectivos níveis.

Tabela 4.1: Tabela de Planejamento dos Experimentos

Fatores	Níveis	
Adição de Fibras	Sem(-1)	Com(+1)
Direção de Comprimento	X(-1)	Y(+1)
Direção de Flexão	Horizontal(-1)	Vertical(+1)
Infiltração	Sem(-1)	Com(+1)

Desta forma, segundo Montgomery [76] uma forma de analisar os efeitos de cada fator é por meio do planejamento fatorial completo. Foi escolhido este tipo de planejamento pois é o que se mostra mais eficiente para análise do efeito de determinados parâmetros sobre uma resposta a ser analisada pois todas as combinações entre fatores e seus respectivos níveis são feitas.

Portanto, se para cada experimento há quatro réplicas e a partir de um planejamento fatorial completo  $2^4$ , haverá um total de 64 testes (2 níveis<sup>4fatores</sup> x 4 réplicas) para cada tipo de variável de saída (tensão de ruptura e porosidade aparente), logo o número de corpo de provas total fabricados no trabalho será de 128. Na tabela 4.2 são apresentados o número de cada experimento e com os fatores e seus respectivos níveis. Os experimentos estão numerados de 1 a 16, e a letra ao lado de cada número identifica as variáveis de saída a qual o experimento corresponde. Para a variável

de saída de tensão ruptura será adotado a letra A e a para a porosidade aparente a letra B.

Os corpos de prova dos experimentos foram fabricados com dimensões de 4 mm de largura, 3 mm de espessura e com comprimento de 45 mm, e foram fabricados em oito processos de fabricação, quatro para quando a máquina operasse com o pó compósito e os outros quatro para quando o silo do equipamento estivesse o pó sem adição de fibras de sisal. A tabela 4.3 mostra a ordem dos processos de fabricação e quais experimentos foram feitos em cada um deles.

Tabela 4.2: Experimentos para tensão de ruptura e porosidade aparente com seus respectivos fatores

Experi- mentos	Fatores			
	Adição de Fibras	Infil- tração	Direção de Comprimento	Direção de Flexão
1A e 1B	Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)
2A e 2B	Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)
3A e 3B	Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)
4A e 4B	Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)
5A e 5B	Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)
6A e 6B	Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)
7A e 7B	Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)
8A e 8B	Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)
9A e 9B	Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)
10A e 10B	Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)
11A e 11B	Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)
12A e 12B	Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)
13A e 13B	Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)
14A e 14B	Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)
15A e 15B	Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)
16A e 16B	Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)

Tabela 4.3: Experimentos feitos em cada processos de impressão

<b>Processo de Impressão</b>	<b>Experimentos</b>
1	1A, 2A, 3A e 4A
2	5A, 6A, 7A e 8A
3	1B, 2B, 3B e 4B
4	5B, 6B, 7B e 8B
5	9A, 10A, 11A e 12A
6	13A, 14A, 15A e 16A
7	9B, 10B, 11B e 12B
8	13B, 14B, 15B e 16B

No processo de preparação do pó compósito foi visto que a adição de fibras ao pó de gesso hemidrato foi de 1,5% em fração volumétrica. Portanto, para este trabalho o fator de adição de fibras irá ter dois níveis: sem adição de fibras e com adição volumétrica de 1,5% de fibra de sisal.

A segunda etapa do processo de fabricação é a construção da peça verde no processo de jato de aglutinante. E nesta fase, um dos fatores que pode influenciar nas propriedades mecânicas da peça verde é a orientação de fabricação. O estudo Christ *et al.* [15] avaliou apenas peças com fibras fabricadas nas direções  $x$  e  $y$  sem considerar peças fabricadas em  $z$ , e foi visto que a resistência mecânica não foi influenciada por essas direções. Contudo, Groll *et al.* [16] e Cox *et al.* [17] analisaram que a orientação tem influência sobre a resistência.

Portanto, nesta pesquisa a orientação das peças fabricadas será estudada como dois fatores: fator direção do comprimento e fator direção de flexão. Como será visto na seção 5.3.1, os corpos de prova que terão as propriedades mecânicas analisadas serão de formato de paralelepípedo - comprimento ( $c$ ) x largura ( $l$ ) x espessura( $e$ ). Com isto, o fator direção do comprimento terá dois níveis:  $X$  e  $Y$ , o nível  $X$  corresponde quando a peça for fabricada com seu comprimento paralelo ao eixo  $x$  da máquina, por sua vez e de forma análoga ao nível  $X$ , o nível  $Y$  será quando o comprimento da peça for paralela ao eixo  $y$  do equipamento.

O fator direção de flexão corresponde à relação entre o plano  $xy$  da plataforma de impressão com os planos do corpo de prova. Cabe ressaltar aqui, que o plano  $xy$  é paralelo ao plano das camadas. Este fator terá dois níveis, sendo o primeiro quando o corpo de prova é construído de forma a ter seu plano de aplicação de força do ensaio de flexão (comprimento x largura) paralelo ao plano  $xy$  da máquina, este

nível será chamado de *horizontal* por conveniência prática. Enquanto o segundo nível deste fator será quando o plano perpendicular de aplicação de força (comprimento  $x$  espessura) do corpo de prova for paralelo ao plano  $xy$  da máquina, este nível será chamado de *vertical*. Para um melhor entendimento a Figura 4.6 apresenta de forma esquemática como os corpos de prova serão construídos na plataforma de impressão de acordo com a combinação dos dois fatores citados previamente.

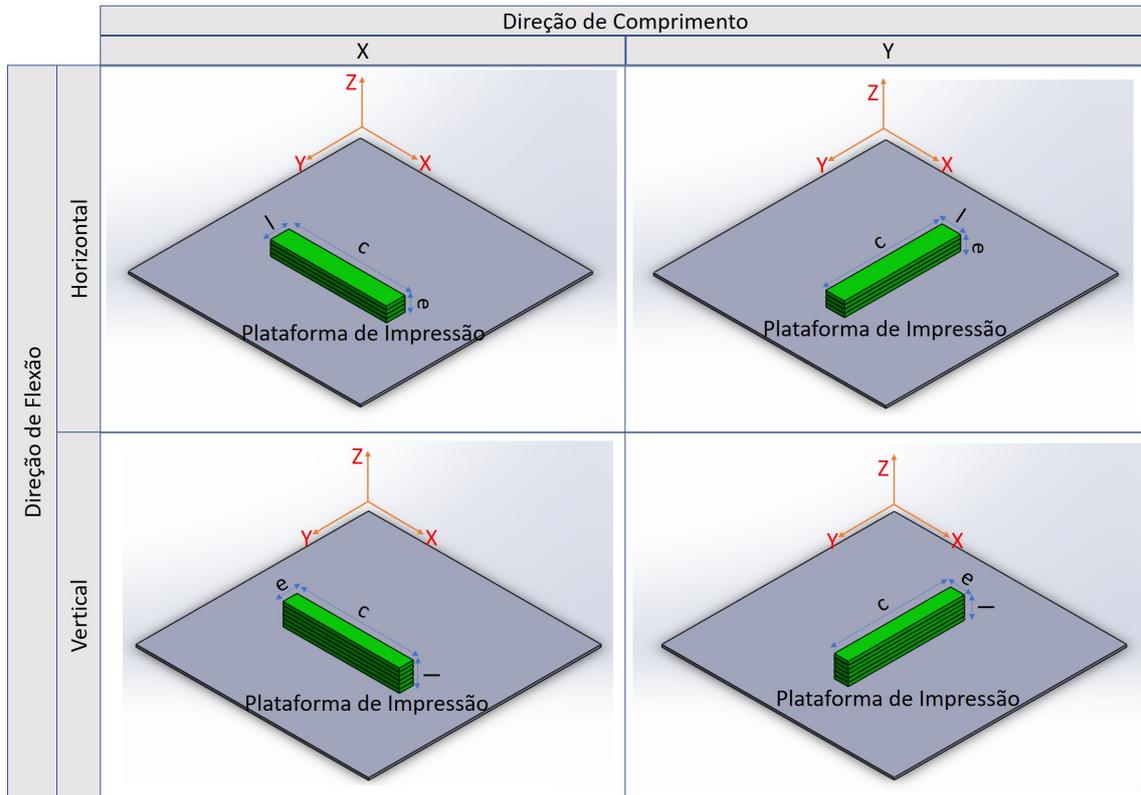


Figura 4.6: Quatro posicionamentos de fabricação dos corpos de prova de acordo com os fatores direção de comprimento e direção de flexão

A Figura 4.7, mostra como os corpos de prova foram testados no ensaio de flexão de acordo com o nível do fator de direção de flexão. Como observado, o plano das camadas quando a peça é construída de acordo com o nível vertical se encontra paralela ao plano de aplicação da força do ensaio, já quando a peça é fabricada no sentido horizontal o plano das camadas é perpendicular.

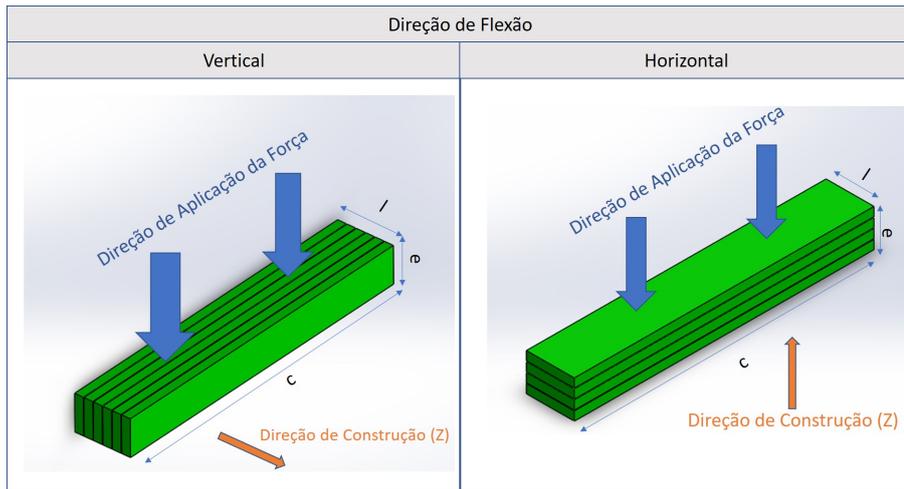


Figura 4.7: Relação dos níveis da direção de flexão com o plano das camadas

A última etapa do processo de fabricação é o pós-processo para que assim a peça ganhe resistência mecânica, e como foi visto na seção 2.5, nesta fase poderá ser feita a sinterização ou infiltração. Usualmente, a utilização de uma resina adesiva como infiltrante é mais comum por ser mais simples de ser realizada, logo neste trabalho o quarto fator de interesse para análise é a infiltração de resina à base de cianoacrilato nos corpos de prova. Portanto, o fator infiltração terá dois níveis: corpos de prova com e sem o pós-processo de infiltração.

## 4.4 Fabricação dos corpos de prova por BJ

Os corpos de prova foram modelados em um programa CAD e foram exportados em formato de arquivo STL em representação binária. O refinamento da triangulação do STL foi realizada com resolução padrão definida pelo programa CAD e os corpos de prova tiveram um total de 12 triângulos. Os arquivos foram importados ao *software* de impressão do próprio equipamento de BJ.

O tamanho de camada foi de 0,1 mm e o nível de saturação escolhido foi de 1,1 para os contornos da camada e de 1,0 para o interior. Esse valor foi mantido constante para todos os corpos de prova fabricados. A localização na plataforma foi escolhida de maneira aleatória de forma que a mesma influencie de forma randômica os resultados, isto caso este parâmetro tenha alguma influência.

Outros parâmetros como: velocidade do cabeçote de impressão ao depositar aglutinante, velocidade de deposição da camada, intervalo de tempo entre deposição das camadas, distância entre trajetórias da deposição do aglutinante, não são possíveis de alteração no equipamento utilizado.

O pós-processo de secagem foi o padrão da máquina, com as peças ainda no leito de pó e um tempo de secagem total de 1h30 com a temperatura cerca de 50°C.

A remoção do pó foi feita com uma mangueira de ar de baixa pressão presente no próprio equipamento de jato de aglutinante. Para os experimentos de número par, foi realizado o pós-processo de infiltração com resina adesiva por meio de gotejamento sobre a superfície dos corpos de prova.

## Capítulo 5

# Ensaio de Propriedades Mecânica e Caracterização do Materiais

Neste capítulo são explicados como foram os feitos os ensaios de caracterização dos materiais e de propriedade mecânica. São considerados os ensaios de caracterização de material: análise morfológica pelo medidor de partículas *Malvern*, análise mineralógica por difração de Raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA e DTG) e por fim a microscopia eletrônica por varredura (MEV). De outra forma, os ensaios de propriedades mecânicas são os ensaios de flexão e de porosidade aparente.

### 5.1 Caracterização dos Materiais

#### 5.1.1 Análise Morfológica

Para realizar a análise morfológica das partículas do gesso hemihidratado em pó, estas foram analisadas de acordo com sua forma por meio do medidor de partículas *Malvern* (Fig. 5.1). O funcionamento do equipamento em questão se baseia em um *laser*, de comprimento de onda de  $\lambda = 632,8$  nm, que é incidido sobre a partícula e com isso o tamanho da mesma pode ser determinado por meio da difração gerada. O meio dispersante utilizado na técnica foi a água.



Figura 5.1: Equipamento *Malvern* presente no CETEM

### 5.1.2 Análise Mineralógica por Difração de Raios-x (DRX)

Neste ensaio foram avaliadas amostras de fibras de sisal, pó de gesso da pré-impressão com e sem adição de sisal, e amostras de peça de gesso impressas sem e com sisal. A amostra de fibras de sisal foi a mesma da utilizada para fabricar as peças compósitas. Os pós de gesso pré-impressão também foram retirados do lote preparado para a fabricação de peças. Já para as amostras de gesso pós-impressão foram fabricados paralelepípedos de base com arestas de 10 mm cada e altura de 5 mm. O intervalo de tempo da impressão e posterior ensaio de difração por raios-X foi de um dia. Um fluxograma é apresentado na Figura 5.2 para que o leitor tenha melhor entendimento sobre as amostras que serão analisadas por DRX.

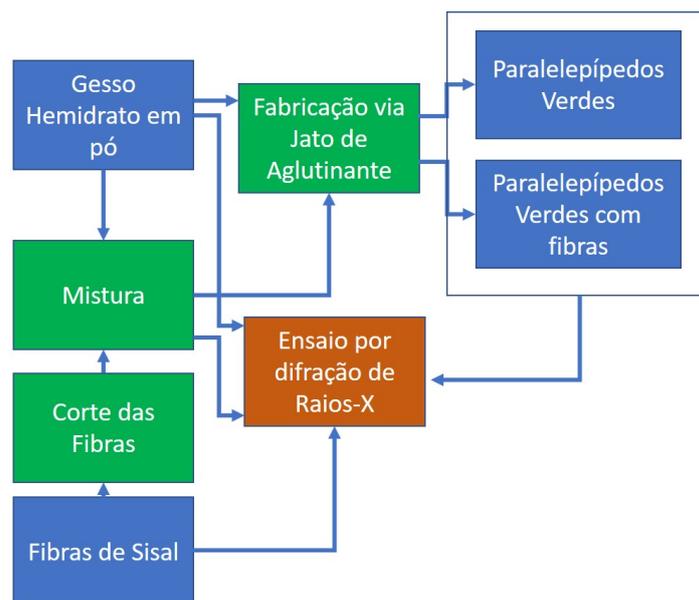


Figura 5.2: Fluxograma para o processo de análise por Difração de Raios-X

O ensaio de difração por raios-X foi realizado por meio de um difratômetro de raios-X *Shimadzu*, modelo 6000, com tensão de operação de 30kV, corrente de 30 mA e fonte de radiação  $\text{CoK}\alpha(\lambda = 0,1542\text{nm})$ . A varredura foi efetuada de forma contínua e a faixa do ângulo  $2\theta$  variou de  $10^\circ$  até  $80^\circ$  a uma velocidade de  $2^\circ/\text{min}$  e com passo de  $0,02^\circ$ .

Este ensaio se mostrou útil para as amostras de gesso, pois foi determinado as fases presentes em cada amostra e com isso foi avaliada a influência da adição de fibras sobre a reação de hidratação durante a fabricação das peças. A porcentagem das fases de gesso hemidrato e de gesso dihidratado foi determinada de forma semi-quantitativa por meio do programa *Match! 3* onde os picos característicos foram comparados com difratogramas presente na base de dados COD (*Crystallography Open Database*).

Na análise das fibras de sisal, os espectros de DRX auxiliou na determinação da relação entre o percentual de fase cristalina e a fase amorfa destas pelo método empírico de Segal [77], onde o índice de cristalinidade ( $I_c$ ) pode ser determinado pela equação 5.1:

$$I_c = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (5.1)$$

onde  $I_{002}$  é a intensidade máxima do pico correspondente ao plano (002) e  $I_{am}$  corresponde a intensidade da parte amorfa, que é a parte de menor intensidade do difratograma entre os picos dos planos (002), em  $23^\circ$  e (101) em  $2\theta=16^\circ$ .

### 5.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As amostras analisadas foram obtidas de peças feitas por jato de aglutinante, onde cada amostra foi feita a partir da trituração de peças cúbicas de 1 mm de aresta e em quantidades menores que 1 mg. Foram fabricados 4 cubos, dois deles com fibras de sisal incorporadas e os outros dois sem a adição destas fibras. Cada grupo deste teve um cubo com infiltração de resina a base de cianoacrilato e outro cubo sem a infiltração. Um fluxograma é apresentado na Figura 5.3 onde é mostrado como foi realizado a análise térmica para os corpos de prova.

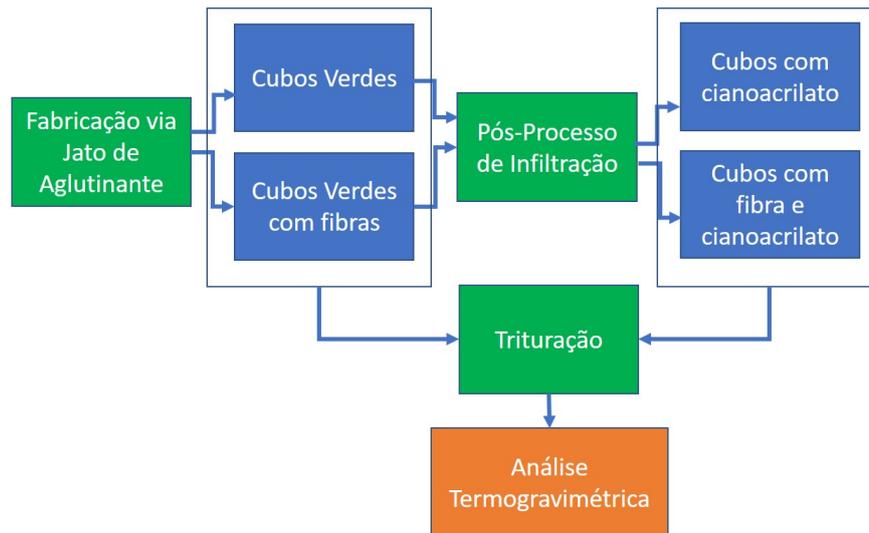


Figura 5.3: Fluxograma para o processo de análise termogravimétrica

A análise da estabilidade térmica das peças fabricadas por jato de aglutinante foi realizada no analisador termogravimétrico *Perkin Elmer* (modelo Pyrus 1). A taxa de aquecimento do ensaio foi de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até a temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$ . A partir do resultado da análise termogravimétrica foi feita a sua derivada com um código feito no programa *Matlab*. Chamada de Análise Termogravimétrica Derivada (DTG), a derivada da TGA é importante para identificar a temperatura onde a degradação é máxima e as temperaturas de início e final de uma etapa de decomposição e com isto saber etapas de decomposição tem o material.

De acordo com a Norma ASTM E2550-17 [78], as temperaturas de início e final de uma etapa de decomposição foram determinadas pelo começo da variação da curva DTG e do final da variação desta curva, respectivamente. A temperatura de máxima degradação é identificada no ponto mínimo da curva derivada entre as temperaturas iniciais e finais.

## 5.2 Microscopia Eletrônica por Varredura - MEV

A microscopia eletrônica por varredura foi realizada para analisar morfologicamente a região de fratura dos corpos de prova. Foram feitas três ampliações nas imagens obtidas pelos equipamentos: uma primeira ampliação de 30 a 50x a fim de se ter uma visão geral das amostras, uma segunda ampliação de 500x para observar a interface entre fibra e matriz de gesso, presença de resina e porosidade de forma qualitativa. A terceira ampliação foi de 1000x, e algumas imagens foram ampliadas ainda mais com objetivo de observar os cristais de gesso dihidratado formados.

O MEV foi feita em dois microscópios distintos. A primeira parte do ensaio foi realizada pelo equipamento *JEOL JSM* (modelo 6460 LV) e devido a problemas

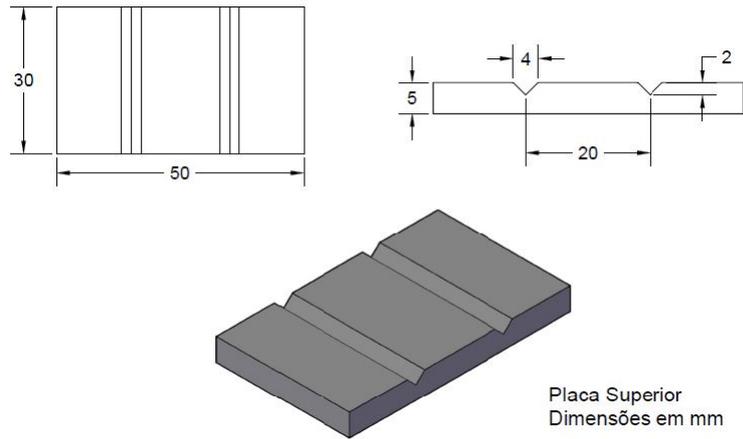
técnicos neste, os restantes dos ensaios foram feitos pelo microscópio *Tescan Vega* (modelo 3LMU). Em ambos os ensaios foram realizados com uma voltagem de 15 e 30 kV. Para preparar as amostras para análise microscópica foi depositado ouro a fim de tornar as regiões de fratura dos compósitos condutoras de eletricidade.

## 5.3 Propriedades Mecânicas

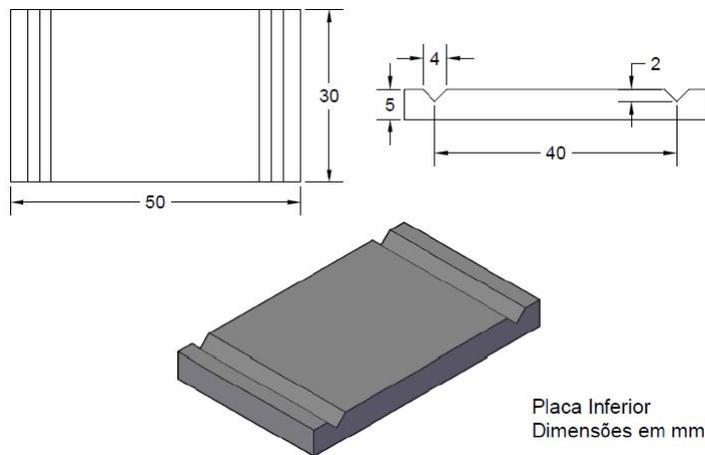
### 5.3.1 Ensaio de Flexão

Para a determinação da tensão de ruptura dos corpos de prova, foi decidido fazer ensaio de flexão em 4 pontos com base na norma ASTM C1161-13 [79]. Esta foi elaborada para cerâmicas avançadas em temperatura ambiente, mas devido a falta de uma norma adequada para o gesso feito por manufatura aditiva, a mesma se mostrou mais próxima à natureza dos corpos de prova e portanto suficiente para as análises desta dissertação.

Os corpos de prova foram fabricados com dimensões de 4 mm de largura, 3 mm de espessura e com comprimento de 45 mm para que a distância entre os apoios fosse de 40 mm. A fim de garantir que a distância dos apoios seja de 40 mm e dos roletes de aplicação de força seja de 20 mm, conforme especificado na norma, foram utilizados suportes de alumínio com ranhuras triangulares para a acomodação dos roletes. Estes suportes de alumínio foram os mesmos utilizados para o projeto de graduação de Catabriga [51], a Figura 5.3.1 mostra o desenho das dimensões das placas inferior e superior utilizadas como suporte.



(a) Desenho do suporte superior



(b) Desenho do suporte inferior

Figura 5.4: Desenho dos suportes utilizados para acomodações dos roletes. Retirado de [51]

Segundo a norma ASTM C1161-13 [79], os roletes utilizados devem ter 4,5 mm de diâmetro e ser de aço duro. Para isso foram utilizados pregos com diâmetros de 4,4 mm, apesar de não ser o diâmetro exato da norma foi considerado um valor suficientemente próximo para a análise, pois a norma não está sendo totalmente seguida devido a natureza do material analisado neste trabalho ser diferente do que a norma de fato pede.

No ensaio de flexão de 4 pontos, a norma ASTM C1161-13 dispõe da equação 5.2 para o cálculo da tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ):

$$\sigma_r = \frac{3PC}{4le^2} \quad (5.2)$$

onde  $P$  é a força máxima aplicada,  $C$  é a distância entre os apoios (um pouco menor que  $c$  - o comprimento do corpo de prova),  $l$  é a largura do corpo de prova e  $e$  é a espessura.

O comprimento  $C$  foi considerado fixo, já que foi utilizado o mesmo suporte para os apoios em todos os testes de flexão. Já a largura  $l$  e a espessura  $e$  são dimensões que terão alterações em seu valor devido à incertezas inerentes ao processo de fabricação. Tendo em vista essa variabilidade, cada corpo de prova teve tanto a largura quanto a espessura medidos por um paquímetro em três seções distintas - extremidades e centro.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas da UFRJ, onde os suportes de alumínio foram fixados nos discos com fita adesiva, conforme pode ser visto na figura 5.5. O equipamento para o ensaio de flexão operou com célula de carga de 200 kg e foi ajustado para que a velocidade de aproximação dos discos fosse de 0,5 mm/min até o momento da ruptura dos corpos de prova.

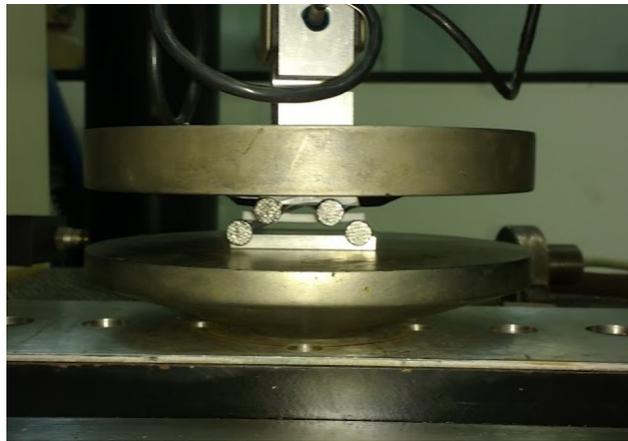


Figura 5.5: Arranjo do ensaio de flexão

### 5.3.2 Porosidade Aparente

A porosidade aparente dos corpos de prova foi determinada utilizando uma balança hidrostática do Laboratório de Polímeros (PEMM/COPPE/UFRJ). A massa real ( $W_{seco}$ ) e a massa aparente ( $W_{molhada}$ ) das peças, ou seja, a massa seca e a massa quando a peça está submersa no líquido respectivamente, foram registradas pela balança. A figura 5.6 mostra o aparato utilizado para medir as massas dos corpos de prova.



Figura 5.6: Aparato para medição da porosidade aparente

Os valores de massa foram aplicados à Equação 5.3 a fim de encontrar a densidade aparente ( $\rho$ ) do corpo de prova, onde se adotou a densidade do etanol como  $0,79 \text{ g/cm}^3$ . É utilizado o etanol ao invés de água como líquido devido a capacidade do gesso em absorver água por causa da presença de hemidratos não reagidos no corpo de prova; condições estas que poderiam influenciar negativamente o ensaio.

$$\rho = \frac{W_{seco} \cdot \rho_{etanol}}{(W_{seco} - W_{molhado})} \quad (5.3)$$

onde  $\rho_{etanol}$  é a densidade do etanol a temperatura de execução do experimento.

As dimensões dos corpos de prova foram determinadas através de um paquímetro, onde cada dimensão foi medida em 3 localizações distintas do corpo de prova antes do ensaio em questão. A partir da média das três medições de cada dimensão da amostra, foi possível medir o volume real dos corpos ( $V_{real}$ ) através da Equação 5.4:

$$V_{real} = c.l.e \quad (5.4)$$

onde  $c$  é o comprimento do corpo de prova,  $l$  a largura e  $e$  a espessura do mesmo.

Portanto, a porosidade de um corpo pode ser expressa pela relação entre seu volume real e o volume de vazios. Logo, através da Equação 5.5 pode-se medir o volume de poros ( $V_{poros}$ ) existente nos corpos de prova.

$$V_{poros} = V_{real} - \frac{W_{seco}}{\rho} \quad (5.5)$$

E com isso a porcentagem de porosidade aparente ( $P_a$ ) dos corpos de prova pode ser determinada através da equação 5.6

$$P_a = V_{real} - \frac{V_{poros}}{V_{real}} \quad (5.6)$$

# Capítulo 6

## Resultados Experimentais

Neste capítulo são mostradas a caracterização da matéria-prima e das peças fabricadas por jato de aglutinante, assim como os resultados experimentais relativos a resistência mecânica e porosidade aparente. Primeiramente são apresentados os resultados dos ensaios para a caracterização da matéria-prima e em seguida para as peças fabricadas. Por fim, a avaliação do produto em termos de propriedade mecânica é feita por meio da análise dos experimentos.

### 6.1 Caracterização das Matérias-Primas

Nesta parte da dissertação serão apresentados os resultados relativos à caracterização das matérias-primas: pó de gesso hemidrato, fibras de sisal e a mistura destes. Em primeira análise, é mostrado o resultado do tamanho de partículas para o pó do gesso hemihidratado, em seguida serão discutidos os difratogramas obtidos por difração por raios-X de todas as matérias-primas.

#### 6.1.1 Análise Morfológica de tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partículas do pó de gesso hemidrato retirado do leito de pó que pode ser observada na Figura 6.1. De acordo com a análise, foram obtidos as seguintes distribuições:  $d(0,1)=2,070 \mu\text{m}$ ,  $d(0,5)=39,819 \mu\text{m}$  e  $d(0,9)=80,168 \mu\text{m}$ . A área de superfície específica medida foi de  $0,866 \text{ m}^2/\text{g}$ .

É possível observar que há uma distribuição bimodal das partículas, este tipo de distribuição também foi vista por Asadi-Eydivand *et al.* [80] e por Farzadi *et al.* [81] para o pó de gesso comercial usados em seus estudos. No artigo de Asadi-Eydivand *et al.*, as distribuições foram de  $d(0,1)=0,64 \mu\text{m}$ ,  $d(0,5)=27,36 \mu\text{m}$  e  $d(0,9)=68,83 \mu\text{m}$  enquanto que no artigo de Farzadi *et al.*, foram de  $d(0,1)=0,64 \mu\text{m}$ ,  $d(0,5)=27 \mu\text{m}$  e  $d(0,9)=69 \mu\text{m}$ .

A partir da verificação morfológica, pode-se analisar que não há excesso de partículas grosseiras que sejam maior que  $100\mu\text{m}$ , tamanho equivalente a espessura da camada. E que também não há muitas partículas finas (menor que  $1\mu\text{m}$ : maior chance de aglomeração), visto que, apenas 10% delas são menores que  $2\mu\text{m}$ . Logo, conclui-se não ter ocorrido a interferência negativa dos resultados nos experimentos conduzidos.

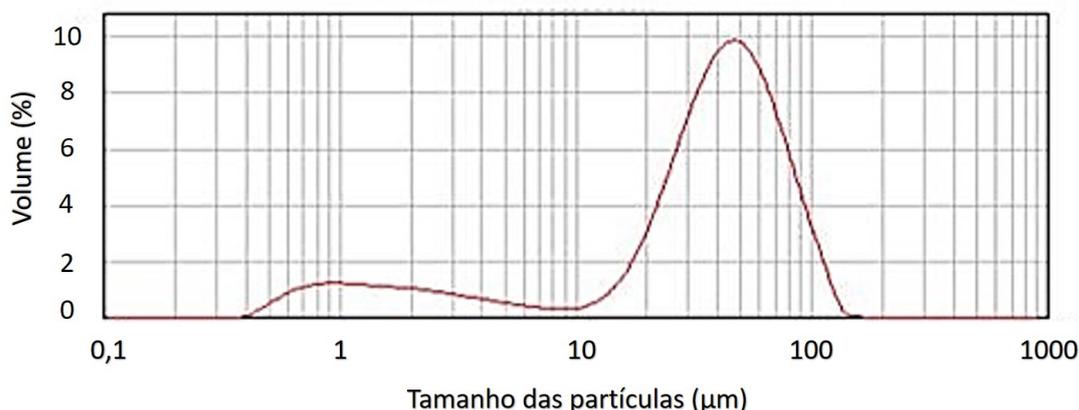


Figura 6.1: Distribuição do tamanho de partículas do pó de gesso hemihidratado

### 6.1.2 Análise Mineralógica por Difração de Raios-x(DRX)

Nesta parte do texto são apresentados os resultados obtidos a partir do ensaio de difração por raios-X das amostras de matéria-prima. O resultado apenas do pó de gesso e da mistura pó com fibras são mostrados, e em seguida, a análise das fibras de sisal é realizada.

#### Difração de raios-X nas amostras do pó

O resultado do espectro do pó de gesso sem adição de fibra é apresentado na Figura 6.2. A partir da análise no programa *Match!3* pode-se inferir que ela é essencialmente composta por sulfato de cálcio hemidrato uma vez que os picos característicos da bassanita (em azul), mineral composto por sulfato de cálcio hemihidratado, correspondem ao obtido experimentalmente (em vermelho). Os picos de maior intensidade são encontrados em  $2\theta = 14,67^\circ$ ,  $25,72^\circ$ ,  $29,79^\circ$ ,  $31,79^\circ$  e  $49,18^\circ$ , correspondentes aos planos (200), (220), (400), (204) e (424) respectivamente [62]. Não foi visto nenhum pico característico do gesso dihidratado, que seriam vistos em  $2\theta = 11,61^\circ$ ,  $20,69^\circ$  e  $29,16^\circ$ , logo pode-se concluir que o pó não sofreu ação da umidade ambiente de forma significativa.

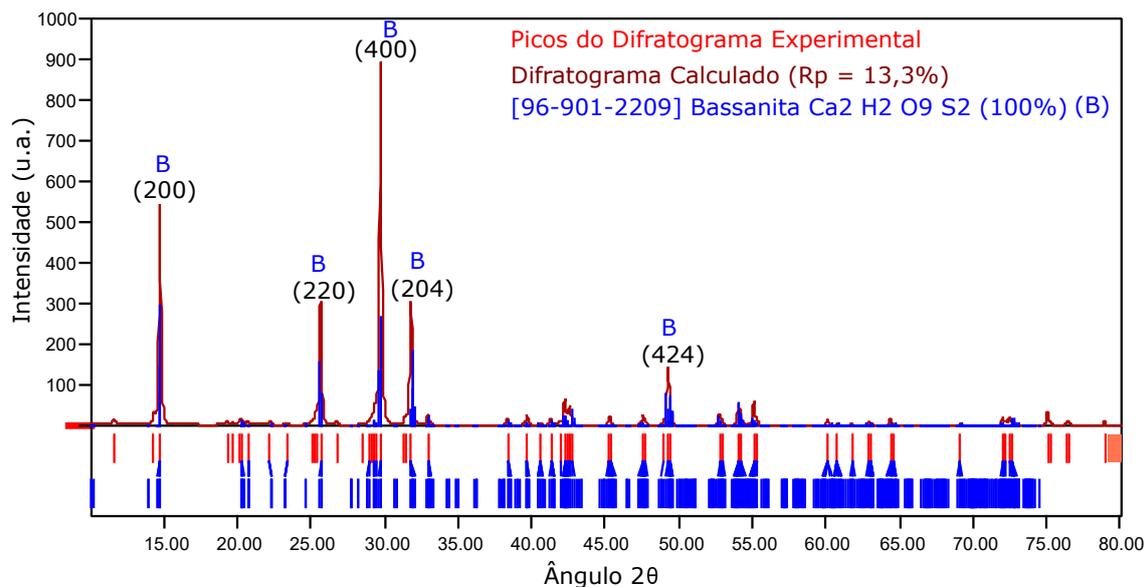


Figura 6.2: Difratograma do pó de gesso de pré-impressão sem sisal

Para o pó de gesso misturado com fibra de sisal, o difratograma é mostrado na Figura 6.3. De igual forma como foi feito para a amostra de gesso sem sisal, é possível concluir que a amostra é composta por sulfato de cálcio hemidrato, com os picos característicos da bassanita (em azul) se correspondendo ao obtido experimentalmente (em vermelho). Assim como mostrado anteriormente, os picos de maior intensidade são encontrados em  $2\theta = 14,67^\circ$ ,  $25,72^\circ$ ,  $29,79^\circ$ ,  $31,79^\circ$  e  $49,18^\circ$ , com seus respectivos planos: (200), (220), (400), (204) e (424). Como não foi visto nenhum pico característico do gesso dihidratado consegue-se concluir de forma qualitativa que a adição de sisal ao gesso não implica que a umidade presente no sisal, que é de 14% segundo fornecedor, irá afetar o pó de gesso. Os picos referentes o sisal também não foram observados, indicando que a baixa quantidade de sisal presente não foi suficiente para serem observados picos característicos.

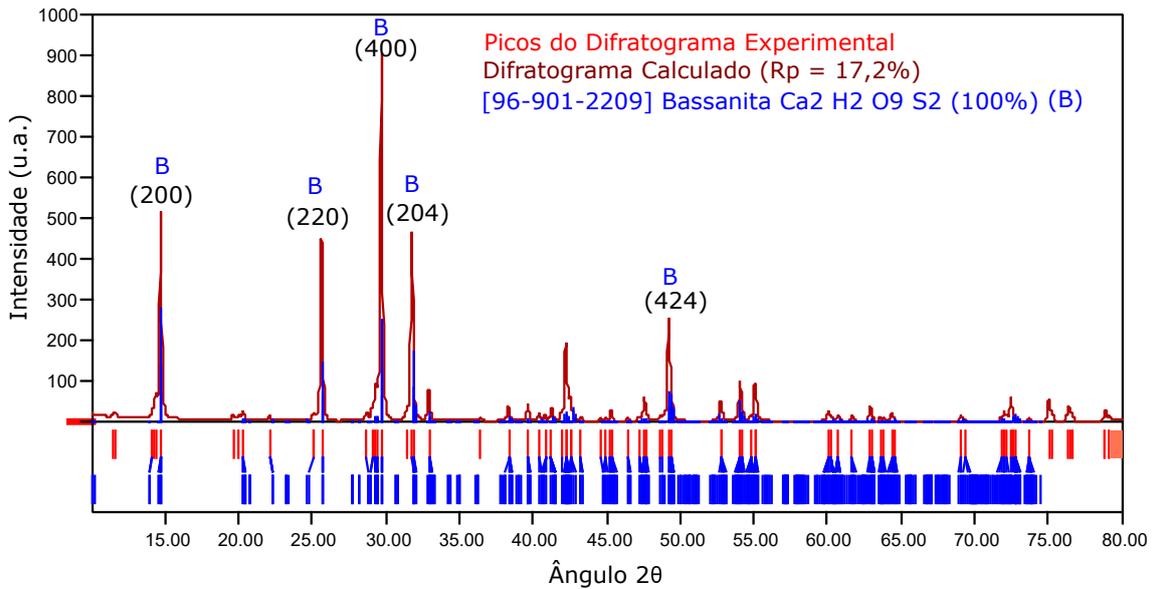


Figura 6.3: Difratoograma do pó de gesso de pré-impressão com sisal

### Difração de raios-X das fibras de sisal

O resultado do espectro das fibras de sisal é apresentado na Figura 6.4. Nele é possível perceber de forma bem clara os picos da celulose I em  $2\theta=16^\circ$  e  $23^\circ$ . Estes picos correspondem aos planos  $(10\bar{1})$  e ao plano  $(002)$ , respectivamente. Outro pico correspondente ao da celulose I aparece em  $2\theta=35^\circ$  mas não de forma tão evidente; este pico indica o plano  $(040)$  da celulose I. Os picos da celulose II, que apareceriam em  $2\theta=11^\circ$ ,  $20^\circ$  e  $22^\circ$ , não podem ser observados no espectro. O pico de  $2\theta=22^\circ$  não seria possível de perceber pois o pico da celulose I em  $2\theta=23^\circ$  o sobrepõe.

A partir da equação 5.1, foi obtido o índice de cristalinidade das fibras de sisal utilizadas:

$$I_c = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 = \frac{830 - 292}{830} \times 100 = 64,81\% \quad (6.1)$$

Este índice de 64,81% é um pouco superior ao encontrado por Martins [67], no qual calculou um índice de 62% para fibras de sisal sem tratamento. A partir do valor da cristalinidade é possível perceber que a fibra pode ser utilizada como carga de reforço para formação de compósito, pois segundo este autor, a cristalinidade das fibras afeta diretamente na resistência mecânica da peça compósita.

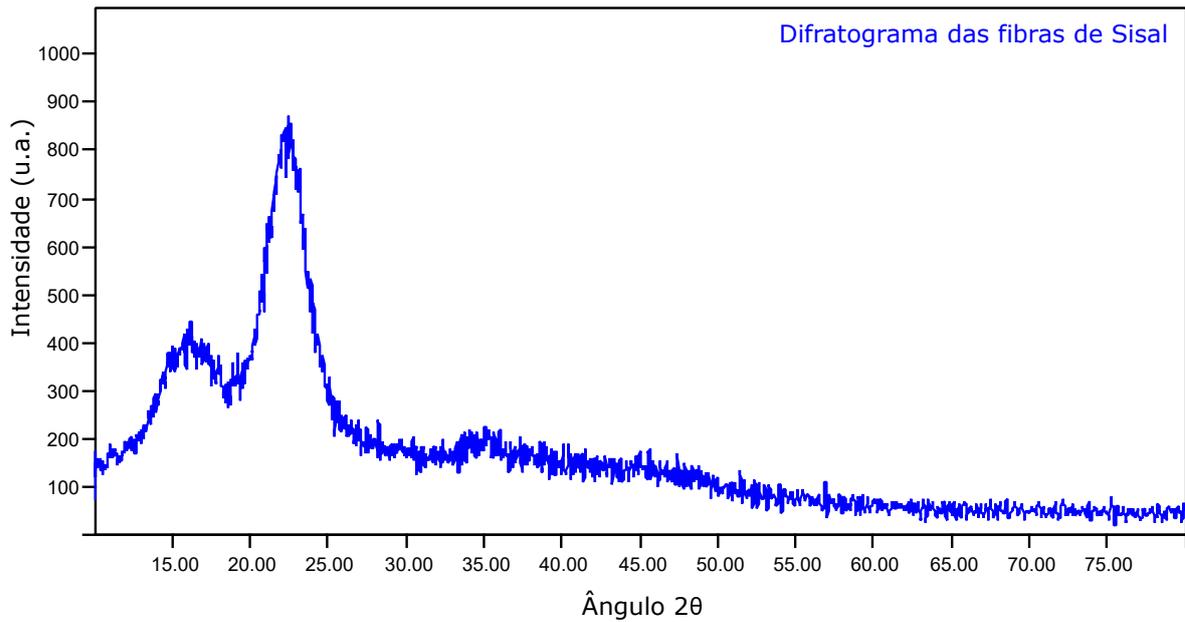
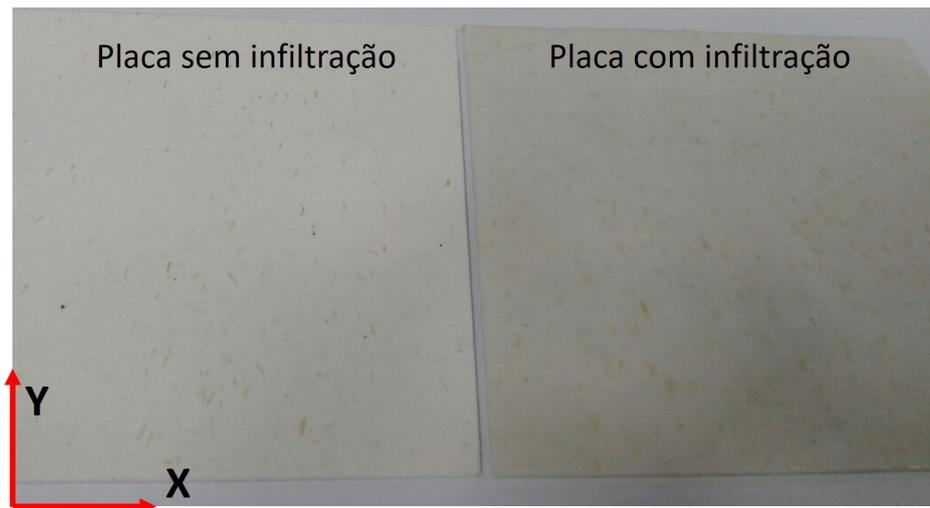


Figura 6.4: Difratograma da fibra de sisal

## 6.2 Avaliação do Processo de Impressão

Nesta parte do texto serão avaliadas a caracterização dos materiais das peças fabricadas. Tanto os corpos de prova com fibra quanto os sem fibra são avaliados mineralogicamente e por termogravimetria. Neste último ensaio, amostras que sofreram infiltração também foram estudadas.

Em termos qualitativos, a impressão das peças com fibras de sisal ocorreu dentro do esperado; as fibras se espalharam ao longo da plataforma e as peças fabricadas tinham fibras contidas nelas. Como por exemplo, duas placas de 100x100 mm com 1mm de espessura foram fabricadas e em uma delas foi aplicado pós-processo de infiltração. A Figura 6.5(b) mostra estas peças e nela é possível perceber as fibras contidas na peça.



(a) Placas sem e com infiltração



(b) Ampliação sobre placa sem infiltração

Figura 6.5: Placas fabricadas por BJ com fibras

### 6.2.1 Análise Mineralógica por Difração de Raios-x(DRX)

O resultado do espectro das amostras de pó de gesso após a impressão sem a adição de sisal é apresentado na Figura 6.6. Os principais picos evidenciam que a amostra ainda é composta majoritariamente de gesso hemidrato, revelando que nem todo pó de gesso conseguiu reagir com o aglutinante durante o processo de impressão. No entanto, é possível perceber picos de baixa intensidade característicos do gesso dihidratado em  $2\theta = 11,61^\circ$ ,  $20,69^\circ$  e  $29,16^\circ$  que se relacionam aos planos (020), (021) e (041), respectivamente.

Na análise semi-quantitativa feita pelo programa *Match!* é estimado a presença mineral de 15,9% de sulfato de cálcio dihidratado e de 84,1% de sulfato de cálcio hemidrato. Este resultado é semelhante ao obtido por Asadi-Eydivand *et al.* [80], o qual constatou por meio do difratograma da amostra de gesso pós-impresão a presença de 11% sulfato de cálcio dihidratado. A baixa presença de gesso dihidratado indica uma baixo nível de reação de hidratação do gesso que também pode ser relacionado com os altos valores percentuais de porosidade aparente verificados na seção 6.4.2.

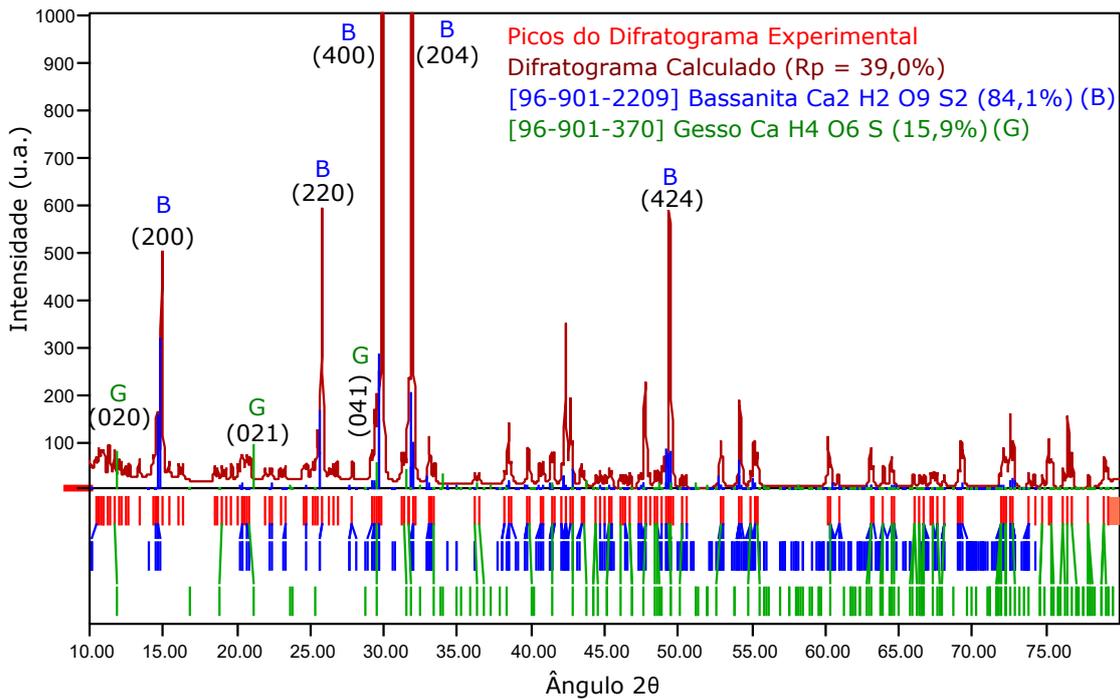


Figura 6.6: Difratograma do peça de gesso sem sisal após a impressão

A última análise de amostras à base de gesso é apresentada na Figura 6.7 a qual mostra o espectro de raios-X obtido a partir da peça fabricada com adição de sisal. Assim como visto na Figura 6.6, os principais picos mostram que a peça ainda tem como principal presença o gesso hemidrato, o que indica novamente que nem todo pó de gesso conseguiu reagir com o aglutinante mesmo com a adição de fibras de sisal. Também é possível perceber picos característicos do gesso dihidratado com picos pouco intensos em  $2\theta = 11,61^\circ$ ,  $20,69^\circ$  e  $29,16^\circ$  que se relacionam aos planos (020), (021) e (041), respectivamente.

De igual forma, a partir da análise semi-quantitativa é estimado a presença mineral de 13,9% de sulfato de cálcio dihidratado e de 86,1% de sulfato de cálcio hemidrato. A quantidade de dihidratado é ligeiramente menor do que o obtido pela peça sem adição de fibra de sisal o que pode indicar que as fibras influenciaram negativamente na interação entre aglutinante e pó de gesso.

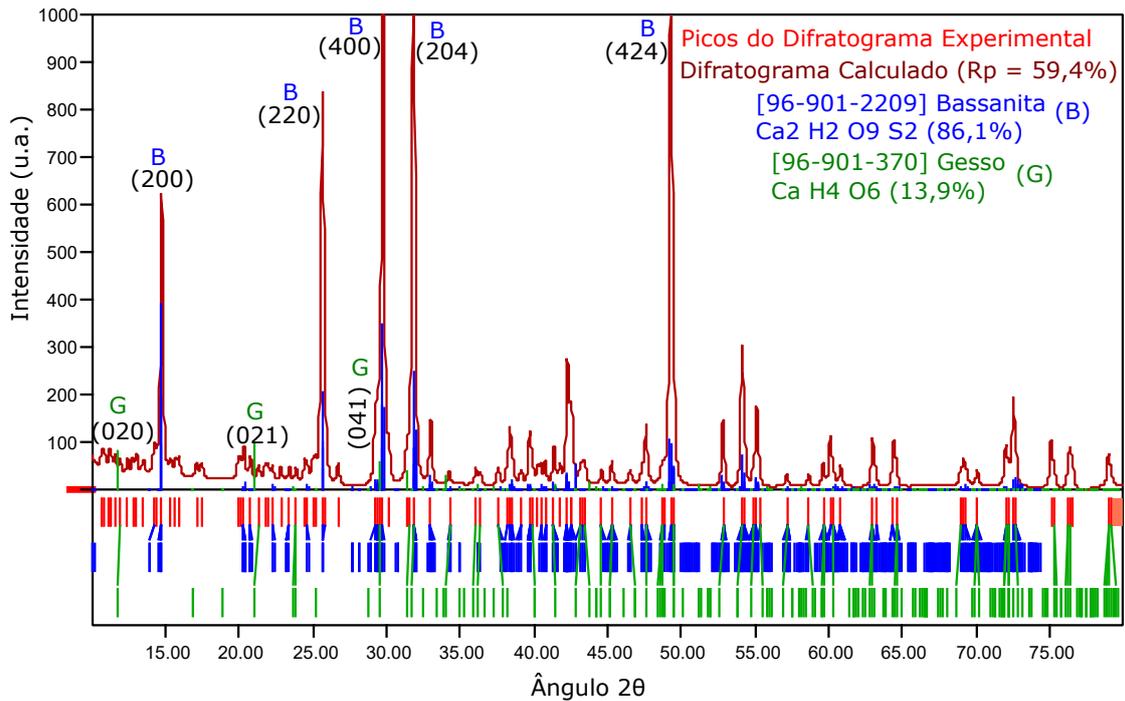


Figura 6.7: Difratoograma do peça de gesso com sisal após a impressão

## 6.2.2 Análise termogravimétrica

Nesta seção serão apresentados os resultados das análises termogravimétrica e a análise termogravimétrica derivada das amostras de peças fabricadas por jato de aglutinante. A ordem dos resultados dar-se-á da seguinte maneira: amostras sem fibra e sem infiltração, sem fibra e com infiltração, com fibra e sem infiltração e por fim, com fibra e com infiltração.

### Amostras sem fibras e sem infiltração

O resultado da análise térmica da amostra de peça de gesso sem adição de fibras e sem infiltração é apresentado na Figura 6.8. No gráfico, é mostrado tanto a termogravimetria quanto a sua derivada. Pela curva derivada consegue-se perceber quatro etapas de perda de massa, a porcentagem mássica perdida em cada etapa assim como as temperaturas iniciais, finais e as extrapoladas são apresentadas na Tabela 6.1.

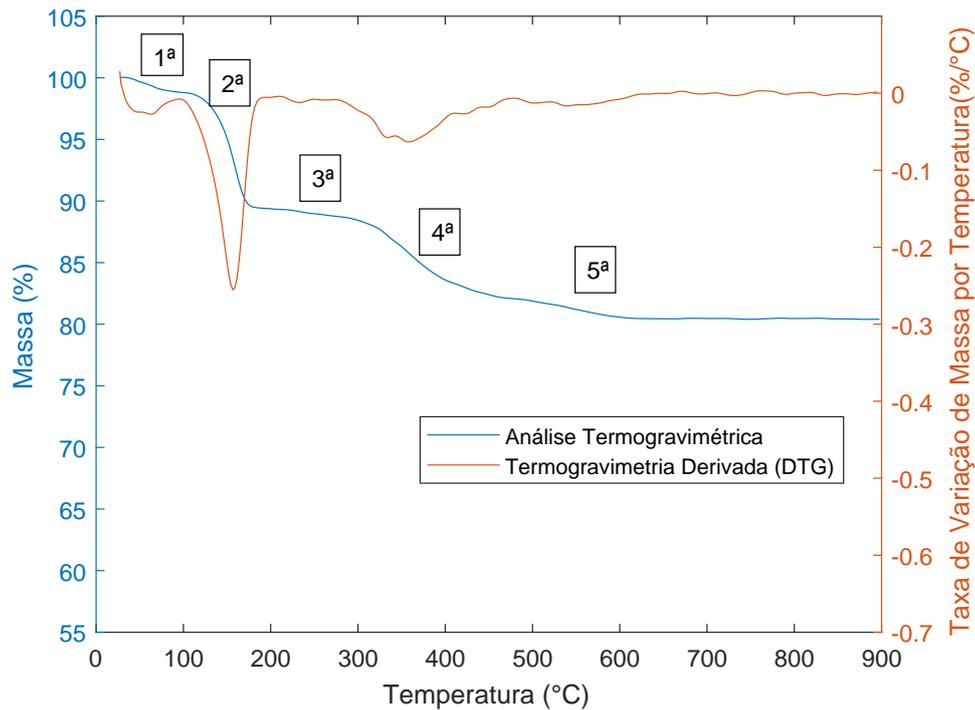


Figura 6.8: TGA e DTG das amostras sem fibra e sem infiltração

Tabela 6.1: Temperaturas e perdas de massas para amostra sem fibra e sem infiltração

	Etapas				
	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>
<b>T inicial (°C)</b>	27,2	99,47	214,1	281,6	481,7
<b>T de máxima degradação (°C)</b>	63,9	156,6	231,6	359,1	539,2
<b>T final (°C)</b>	97,0	191,6	249,2	476,6	645,0
<b>Perda de massa</b>	1,18%	9,39%	0,33%	6,63%	1,61%

Estudos [82, 83], que também utilizaram o pó de gesso comercial no processo de jato de aglutinante, apresentam resultados semelhantes: uma desidratação inicial abaixo dos 95°C, e uma perda mais severa de massa após os 95°C até os 170°C.

A primeira etapa de degradação, compreendida da temperatura 27,2°C a 97,0°C, se refere a perda de água zeolítica (ou intersticial), esta água é ligada à rede cristalina mas de forma que sua saída não altera a sua estrutura [82].

A segunda perda de massa, com a temperatura de início aos 99,5°C e temperatura de término aos 191,6°C corresponde a reação de desidratação (reação 3.4), correspondente a de perda d'água de cristalização do gesso dihidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

se transformando em gesso hemidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ). Nesta etapa, segundo Zhou *et al.*, o gesso hemidrato também perde sua água se tornando Anidrita III ( $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), conforme a reação 3.5.

A terceira etapa, compreendida entre 214,1°C e 249,2°C, tem uma pequena perda de massa. Não é esperado nenhum composto do gesso nesta região e como a perda de massa é muito pequena, esta etapa de degradação pode ser atribuída a impurezas presentes no material.

A quarta fase de decomposição, Asadi-Eydivand *et al.* [80] a atribui à queima de material orgânico presente na peça, o que implica que o gesso em pó comercial contém outros tipos de materiais não informados pelo fabricante. Estudos [82, 84] que também utilizaram o gesso comercial para análises, evidenciam que além do gesso hemidrato há compostos orgânicos que auxiliam na etapa de aglomeração entre o aglutinante e o pó. Farzadi *et al.* [84] utilizou o pó de gesso comercial zp150, o autor menciona que o mesmo contém polímeros vinílicos e carboidratos em quantidades menores que 20% e 10%, respectivamente.

Segundo Asadi-Eydivand *et al.* [80] a quinta e última perda de massa, corresponde a perda total da água com a formação da anidrita II ( $\text{CaSO}_4$ ) por meio da reação 3.6. No entanto, Zhou *et al.* [82] levanta a hipótese de que a anidrita II possa ter começado a se formar logo na quarta etapa, esta suposição pode estar correta, pois como visto na seção 3.1.1, a reação para formação da anidrita II é prevista ter seu início a partir dos 250°C.

### **Amostras sem fibras e com infiltração**

A termogravimetria e a derivada da amostra de peças de gesso sem adição de fibras e com infiltração podem ser visto na Figura 6.9. A partir da curva derivada são vistas seis etapas de perda de massa, duas etapas a mais quando comparadas às amostras sem o uso de material adesivo. A porcentagem mássica perdida em cada etapa assim como as temperaturas iniciais, finais e as extrapoladas são apresentadas na Tabela 6.2.

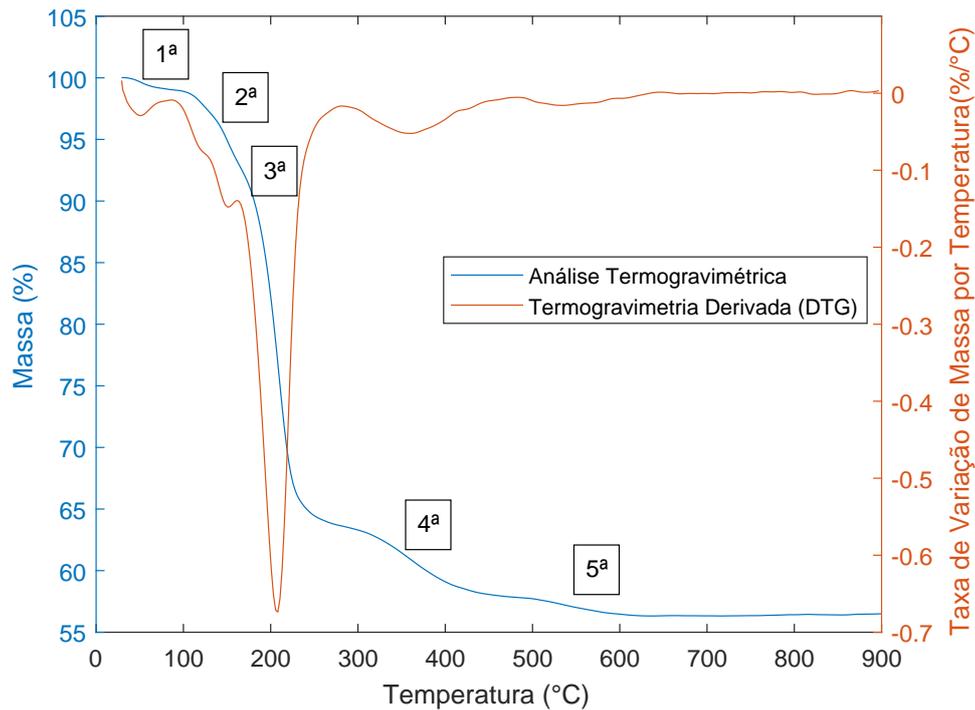


Figura 6.9: TGA e DTG das amostras sem fibra e com infiltração

Tabela 6.2: Temperaturas e perdas de massas para amostra sem fibra e com infiltração (x = ponto indeterminado a partir do gráfico)

	Etapas				
	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>
<b>T inicial (°C)</b>	29,24	93,37	x	288,3	490,7
<b>T de máxima degradação (°C)</b>	51,37	150,7	208,2	360,7	545,6
<b>T final (°C)</b>	86,15	x	280,7	480,7	644,1
<b>Perda de massa</b>	0,97%	35,34%		5,81%	1,45%

Pode ser visto que as etapas 2 e 3 são sobrepostas umas as outras. Como a temperatura de máxima degradação da segunda etapa é próxima a da segunda etapa da amostra sem fibra e sem infiltração, pode-se inferir que a segunda fase de perda mássica corresponde a perda de água do gesso dihidratado e também do hemidrato. A temperatura inicial menor desta segunda etapa pode ser atribuída à algum composto do material adesivo, pois segundo o fabricante, a temperatura de fulgor do material adesivo se dá aos 90°C, temperatura próxima a de início desta parte.

A terceira etapa indica que o composto degradado faz parte do adesivo a base de cianoacrilato, pois com base no estudo de Han *et al.* [85], o qual pesquisou

o comportamento do poli(etil-cianoacrilato), foi visto que a temperatura de início de degradação deste composto foi aos 160°C e a a temperatura de término foi de 300°C. Como era de se esperar, a adição do infiltrante implicou em um maior nível de degradação - as fases 2 e 3 somadas contribuíram em 35,34% de perda de massa.

As fases 1, 4 e 5 se equivalem as etapas 1, 3 e 4 das amostras sem fibras e sem infiltração. As temperaturas analisadas e o percentual de perda de massa são próximos e as diferenças não são significativas a ponto de afirmar que a infiltração afetou estes valores.

### Amostras com fibras e sem infiltração

A partir da amostra de peças de gesso com adição de fibras e sem infiltração foi feito o TGA e DTG que podem ser vistos na Figura 6.10.

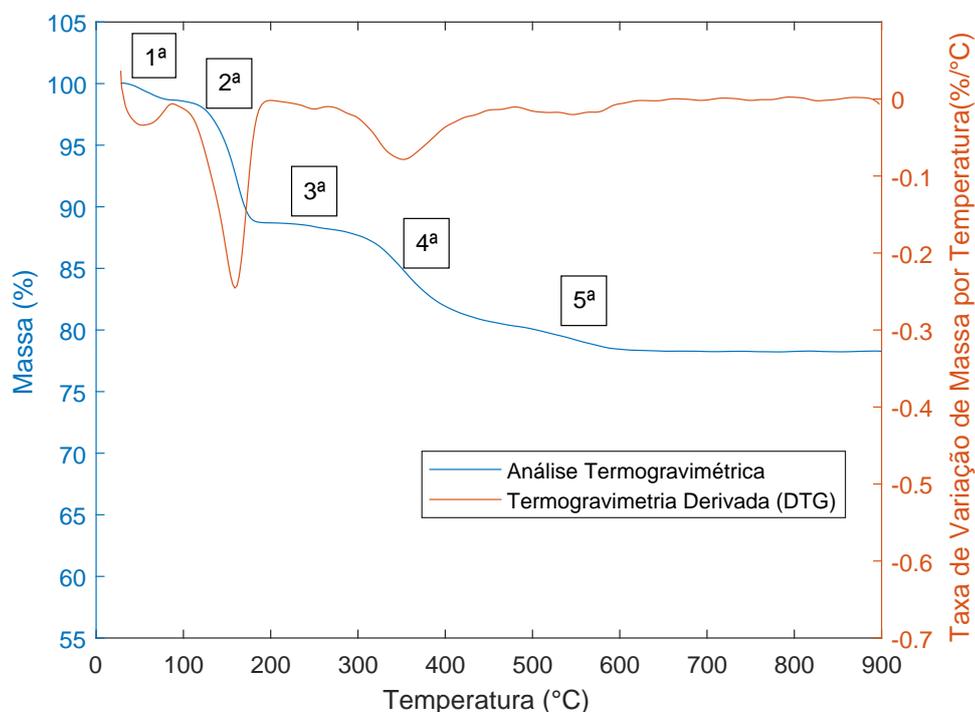


Figura 6.10: TGA e DTG das amostras com fibras e sem infiltração

No gráfico se percebe cinco etapas de perda de massa, e a partir dele foi determinada as temperaturas iniciais, finais e as extrapoladas e o percentual de perda mássica, todos estes valores foram colocados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Temperaturas e perdas de massas para amostra com fibra e sem infiltração

	Etapas				
	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>
<b>T inicial (°C)</b>	28,2	91,56	231,5	271,5	486,7
<b>T de máxima degradação (°C)</b>	54,2	158,9	249,0	351,6	544,1
<b>T final (°C)</b>	86,9	198,9	268,9	481,7	642,2
<b>Perda de massa</b>	1,33%	9,95%	0,4%	7,85%	1,94%

Pelo gráfico, a 2<sup>a</sup> etapa pode ser relacionada à perda de água de cristalização do gesso dihidratado, no entanto a temperatura inicial é mais baixa se comparada à análise sem fibra e sem infiltração. Isto pode indicar que ocorreu a perda de água relativa a umidade das fibras e com isto estas perdas se apresentam sobrepostas. Além destas, uma pequena perda de massa é possível de ser vista entre as temperaturas 231,5°C e 268,9°C, podendo ser atribuída às impurezas do material.

As decomposição da fibra de sisal possui três estágios de degradação, segundo Neira [86], o primeiro ocorre até os 120°C referente a perda de umidade, o segundo ocorre entre temperaturas de 240°C e 340°C devido a decomposição da celulose e derivados, e por fim a a degradação da lignina pode ser associada com a perda de massa em temperaturas de 340°C e 600°C Não é possível perceber a decomposição da celulose nem da lignina no gráfico da Figura 6.10, isto pode ser explicado pela baixa presença de fibras na amostra (1,5% em fração volumétrica) e também pela sobreposição da perda de massa referente aos compostos orgânicos do pó de gesso e a formação da anidrita II justamente na faixa de temperatura que seria possível perceber a degradação da celulose e da lignina.

As etapas 1, 2, 3, 4 e 5 correspondem aos mesmos tipos de degradação já constatados para as amostras sem fibra e sem infiltração, onde também podem ser associados as fases 1,2,3, 4 e 5. As temperaturas são relativamente próximas, logo não pode ser aferido que a fibra aumentou a estabilidade térmica das peças fabricadas por jato de aglutinante. A Figura apresenta o gráfico de TGA das amostras sem infiltração 6.11 e com isto corrobora que a estabilidade térmica não é afetada pela fibra. Ainda na Figura 6.11, é possível perceber uma maior perda de massa total para a amostra com fibra podendo ser inferido que a razão para isto é devido a degradação do sisal. A diferença de perda de massa para amostra com fibra foi 2,14% maior do que a sem fibra o que é dentro do esperado, pois levando em conta que há a presença

volumétrica de 1,50% ( $v_{sisal}$ ) de fibras e que a massa específica ( $\rho_{sisal}$ ) da mesma é de 1,45 g/cm<sup>3</sup> (calculado por picnometria), é de se esperar a perda mássica ( $m_{sisal}$ ) de 2,18% por meio da Equação 6.2.

$$m_{sisal} = \rho_{sisal} \cdot v_{sisal} = 1,50\% \cdot 1,45(g/cm^3) = 2,18\% \quad (6.2)$$

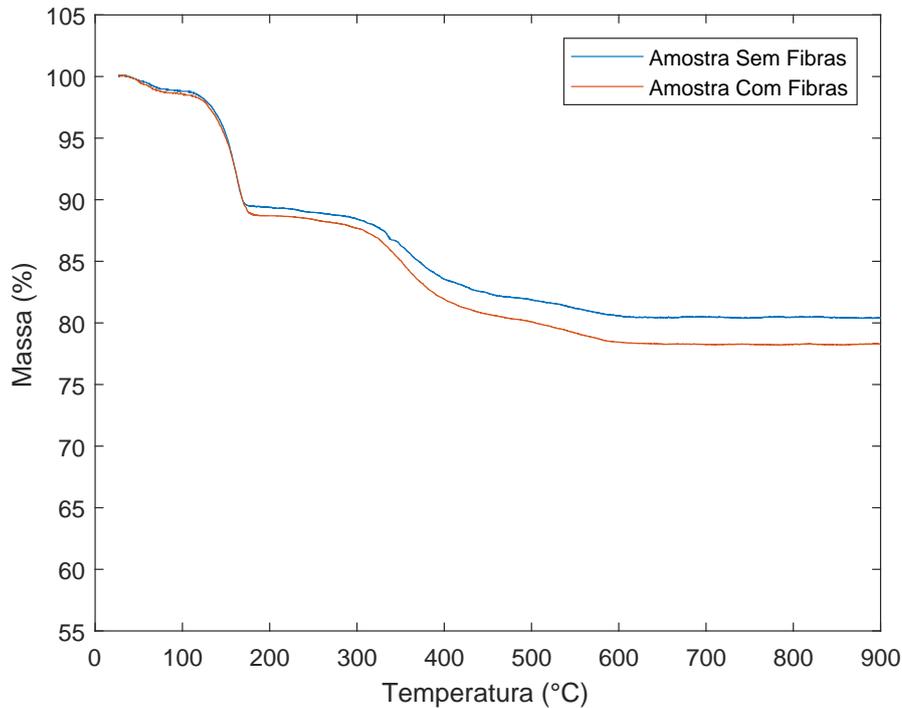


Figura 6.11: TGA das amostras sem infiltração

### Amostras com fibras e com infiltração

A termogravimetria e a derivada da amostra de peças de gesso com fibras e infiltração são apresentados na Figura 6.12. Assim como visto na Figura 6.9, pode-se perceber seis fases de perda massa, e assim como anteriormente, as etapas 2, 3 e 4 são sobrepostas, sendo a segunda etapa da presente amostra mais difícil de ser percebida. A tabela 6.4 mostra as temperaturas principais para todas etapas assim como suas respectivas perdas de massa.

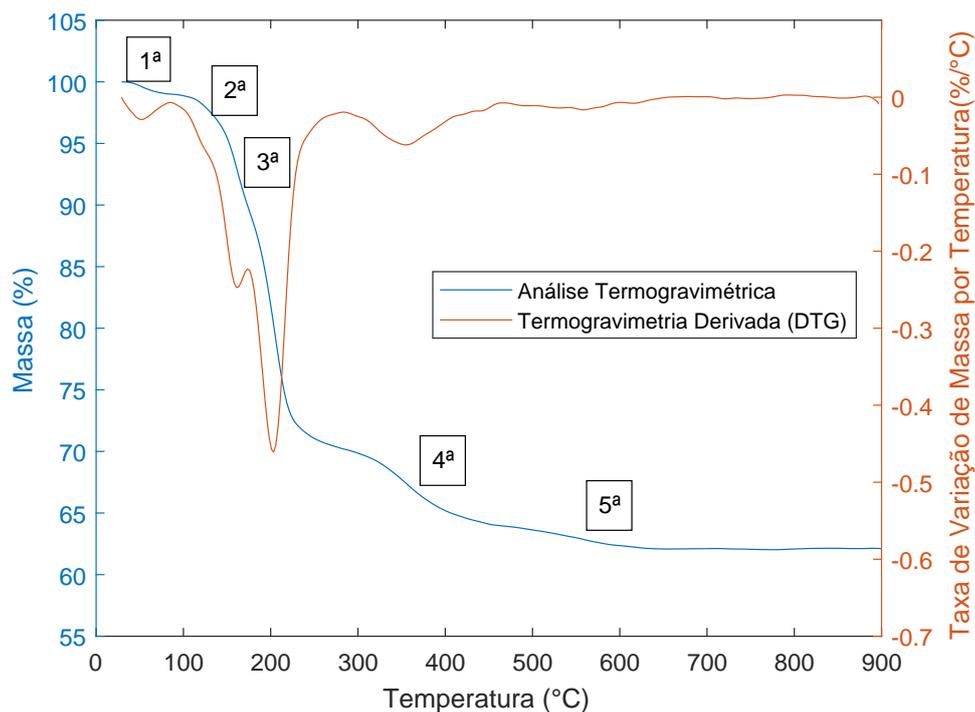


Figura 6.12: TGA e DTG das amostras com fibra e com infiltração

Tabela 6.4: Temperaturas e perdas de massas para amostra com fibra e com infiltração

	Etapas				
	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>
<b>T inicial (°C)</b>	29,2	91,0	x	290,9	478,4
<b>T de máxima degradação (°C)</b>	51,5	160,7	203,4	355,4	558,4
<b>T final (°C)</b>	86,3	x	280,9	466,5	654,1
<b>Perda de massa</b>	0,91%	28,72%		5,89%	1,78%

A partir do gráfico, pode-se inferir que as cinco etapas podem ser associadas às mesmas cinco da amostra sem fibra e com infiltração. Além disto, não é possível perceber nenhuma perda de massa relativa às fibras. Conforme explicado para amostra com fibra e sem infiltração, as decomposições da lignina e da celulose não podem ser vistas devido a sobreposição com as etapas 4 e 5. A perda de umidade da fibra também não podem ser percebida, pois além do pequeno percentual presente, a faixa de temperatura da segunda e terceira etapa, correspondentes ao infiltrante, sobrepõem as regiões que seriam possíveis de perceber a perda de água do sisal.

Se comparada as amostras infiltradas com fibra e sem fibra, percebe-se que as amostras sem fibra tiveram maior perda de massa, isto pode ser explicado devido a variação da quantidade de infiltrante aplicado durante o pós-processo. As temperaturas iniciais e finais continuaram próximas, e portanto, não pode ser afirmado que as fibras junto ao infiltrante aumentaram a estabilidade térmica do material.

## 6.3 Análise Morfológica da Superfície de Fratura

As imagens obtidas por meio de microscopia eletrônica por varredura foram usadas para que a superfície de fratura fosse morfológicamente analisada. Primeiramente será discutido sobre a formação dos cristais e em seguida será analisada as regiões que foram observadas as fibras junto ao gesso.

### 6.3.1 Análise da formação de cristais

Foram observados cristais em quase todos os corpos de prova fabricados, porém poucos cristais foram vistos nos corpos de provas relativos aos Experimentos 2,5,7 e 15. O leitor poderá averiguar no Apêndice B.5 e B.6 as imagens das superfícies de fratura de todos os corpos de prova. Nesta parte do texto são destacadas as imagens que revelaram cristais de gesso dihidratado de forma mais clara.

A Figura 6.3.1 mostra a imagem obtida do corpo de prova fabricado sem fibra, *X* na *vertical* e com infiltração (réplica do Experimento 10). Na imagem pode ser observados cristais, ainda pequenos com cerca de 3 a 12  $\mu\text{m}$  relativo ao sulfato de cálcio dihidratado, e cristais maiores que devem corresponder ao hemidrato com cerca de 30 a 60  $\mu\text{m}$ . Este resultado correspondente ao hemidrato é realístico se comparado com a análise morfológica de tamanho de partículas na Seção 6.1.1. E como visto nas análises de difração por Raios-X na Seção 6.2.1, os difratogramas das peças pós-impressão evidenciaram que há pouca formação da fase dihidratado. A presença de poros também é vista na Figura 6.3.1, podendo inferir que a reação entre pó e aglutinante é incompleta, não havendo tempo para o crescimento dos cristais do sulfato de cálcio dihidratado, a razão deste fenômeno pode ser atribuída à água não reagida durante o processo de impressão e que depois é evaporada no pós-processo de secagem.

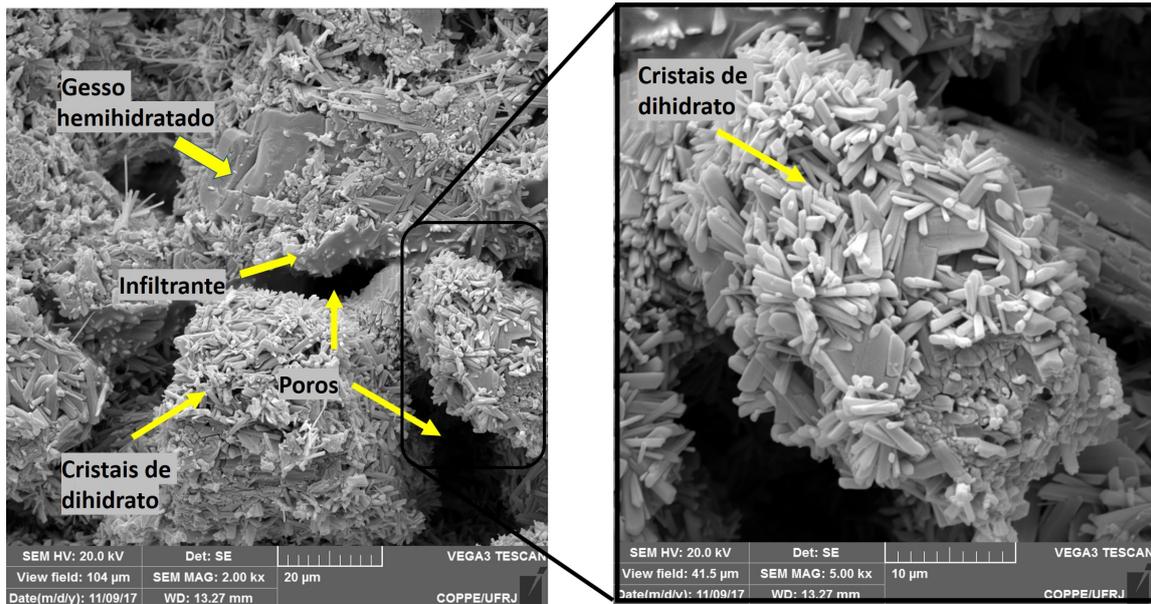


Figura 6.13: Ampliação do corpo de prova correspondente ao Experimento 10

Uma comparação qualitativa entre corpos de prova de diferentes experimentos foi feita entre aquele que teve a maior porosidade aparente sem infiltração calculada na Seção 6.4.2 e aquele com a menor porosidade sem infiltração. O experimento deste grupo com maior média foi o 7 (com fibras, em *Y* na *vertical*) e com menor foi o Experimento 11 (sem fibras, em *X* e na *horizontal*). Na Figura 6.3.1 é mostrado as superfícies inteiras de cada corpo de prova e uma ampliação sobre elas. Em termos qualitativos, a superfície relativa do primeiro é mais irregular e mais partes escuras de poros podem ser vistas. Quando se amplia a imagem, nota-se que há pouca formação de cristais de gesso dihidratado, já as partículas de hemidrato são mais visíveis para o corpo de prova do Experimento 7, de forma contrária, na imagem relativa ao experimento 11 há a formação de pequenos cristais de gesso dihidratado.

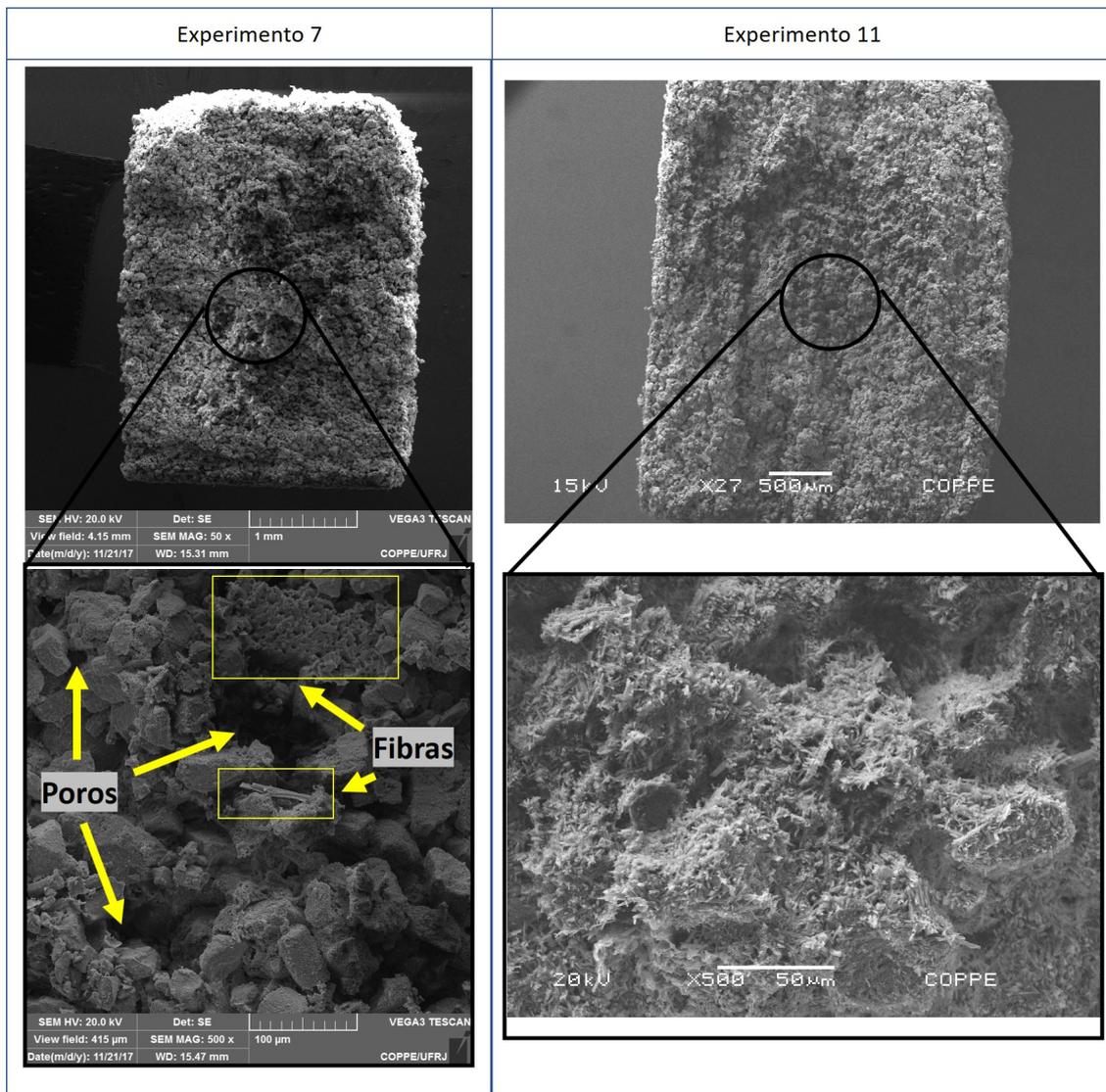


Figura 6.14: Comparação entre corpos de prova que tiveram maior e menor porosidade

Portanto, pode-se concluir que na análise morfológica por microscopia eletrônica, a causa da porosidade pode ser atribuída a reação incompleta entre as partículas do pó de gesso hemidrato com o aglutinante, fazendo com os cristais de sulfato de cálcio dihidratado pouco cresçam e não preencham os espaços vazios entre partículas. Não foi inferido quantitativamente, por meio da microscopia, se os fatores utilizados no planejamento dos experimentos afetam o número de vazios, mas é interessante ressaltar, que é justamente os corpos de prova fabricados em *Y vertical* sem infiltração (experimentos 7 e 15) onde foram observados menos formação de cristais.

### 6.3.2 Análise Morfológica da Interface Fibra-Matriz

Entre os corpos de prova que foram testados no ensaio de flexão com a presença de fibras, destacam-se os corpos de prova relativos aos Experimentos 1, 2 e 11 onde foi possível observar fibras juntas à superfície de fratura. O tamanho do diâmetro analisado foi de  $150\ \mu\text{m}$  da fibra vista na superfície de fratura correspondente ao Experimento 1 e de  $60\ \mu\text{m}$  para o Experimento 2, enquanto que a fibra presente no corpo de prova do Experimento 4 aparenta ter menos do que  $50\ \mu\text{m}$ . As imagens relativas aos Experimentos 1 e 4 indicam que a fibra não se rompeu durante a fratura indicando que houve *pullout* das mesmas, podendo inferir que a interface fibra-matriz não tenha ocorrido de maneira satisfatória.

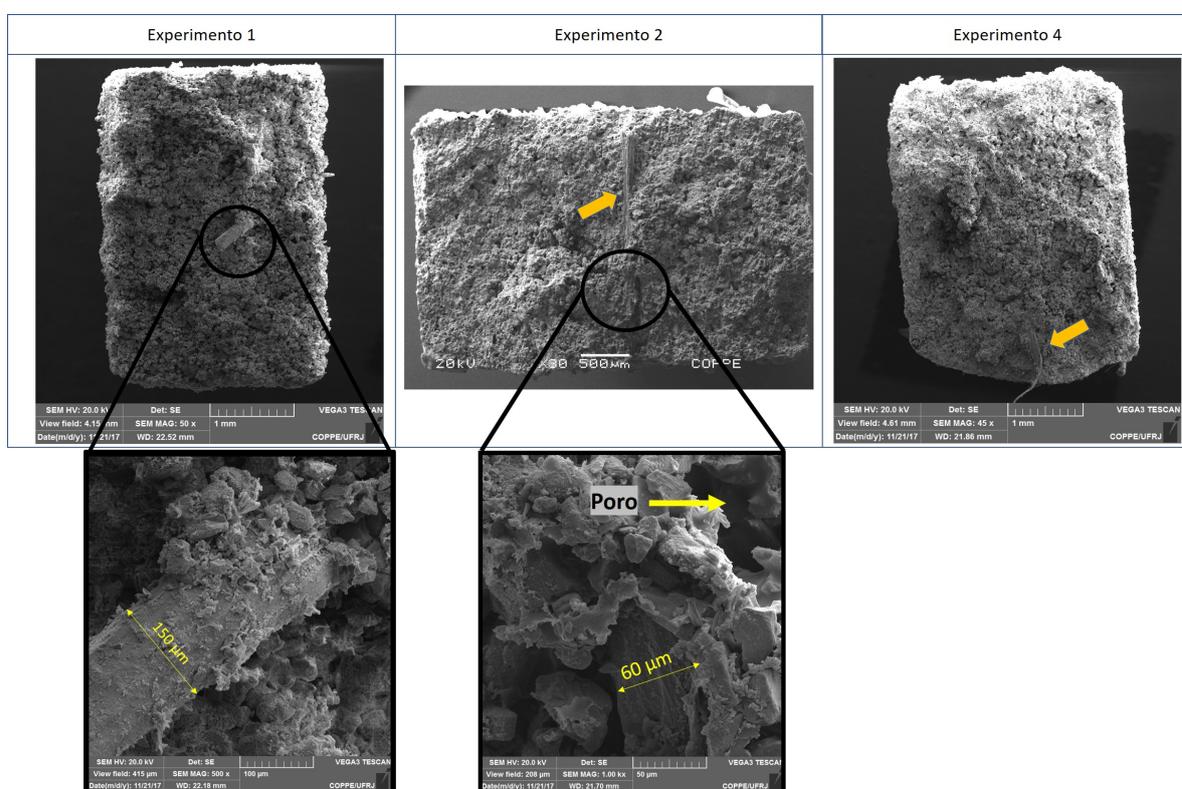


Figura 6.15: Fibras presentes na superfície de fratura

Ao ampliar a imagem em 500x e fazer uma procura sobre a superfície, foi encontrado mais fibras nos corpos de prova correspondentes aos experimentos 3 e 7. As imagens obtidas podem ser vistas na Figura 6.3.2 e é possível perceber que as fibras apresentam diâmetros menores em dois casos,  $18\ \mu\text{m}$  e  $10\ \mu\text{m}$ , e uma fibra com diâmetro de  $155\ \mu\text{m}$  na parte superior da imagem da direita.

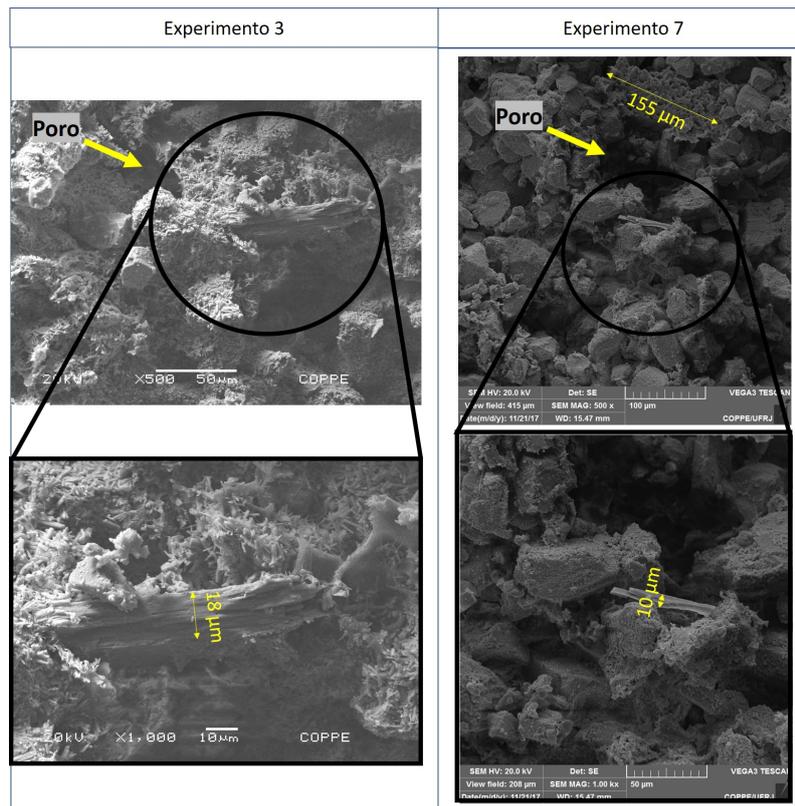


Figura 6.16: Comparação entre corpos de prova que tiveram maior e menor porosidade

A falta de mais imagens que possibilitem uma quantificação dos poros presentes ao redor das fibras inviabiliza uma afirmação significativa que explique a razão das fibras terem provocado um aumento de porosidade, conforme visto na Seção 6.4.2. No entanto, de forma qualitativa, percebe-se alguns poros próximos as fibras nos imagens relativas ao Experimento 2,3 e 7. Isto pode indicar que a natureza hidrofílica da fibra faz com parte do aglutinante nas regiões próximas a ela não aja diretamente sobre o pó, dificultando reações de hidratação do gesso hemidrato. Portanto, com o baixo crescimento dos cristais de gesso dihidratado ao redor da fibra e a falta de um tratamento de NaOH sobre a fibra, a adesão entre as superfícies da fibra e matriz é prejudicada, justificando os efeitos de *pullout* observados.

## 6.4 Avaliação do Produto

As propriedades mecânicas foram avaliadas em termos da medição de porosidade e tensão de ruptura. A influência dos fatores escolhidos (adição de fibras, direção de comprimento, direção de flexão e infiltração) sobre estas variáveis de resposta foram analisadas de forma que primeiramente é estudado sobre a tensão de ruptura, e em sequência, a porosidade aparente.

### 6.4.1 Resistência Mecânica: Tensão de Ruptura

Os resultados da média e seus respectivos desvios-padrão para cada experimento de resistência mecânica são apresentados na Tabela A.1 presente no Apêndice A.1. Estas médias foram colocadas em formato de gráfico na Figura 6.17 assim como seus respectivos desvios-padrão. É possível observar que o experimento 8A foi que obteve maior valor entre os demais experimentos, enquanto que o experimento 7A foi o que proporcionou peças com menor resistência mecânica. A fim de analisar se estas diferenças entre médias são significativas sob o ponto de vista estatístico, o método de análise de variância (ANOVA) foi realizado. No Apêndice C é explicado sobre este método.

Cabe ressaltar que durante a análise dos resultados foi visto que os corpos de prova dos experimentos 7A e 8A, apresentaram valores discrepantes aos demais, estes resultados podem ser verificados no Apêndice A.2. Devido a isto, foi decidido dobrar o número de réplicas para estes experimentos, resultando um total de mais quatro corpos de prova fabricados para os experimentos 7A e 8A.

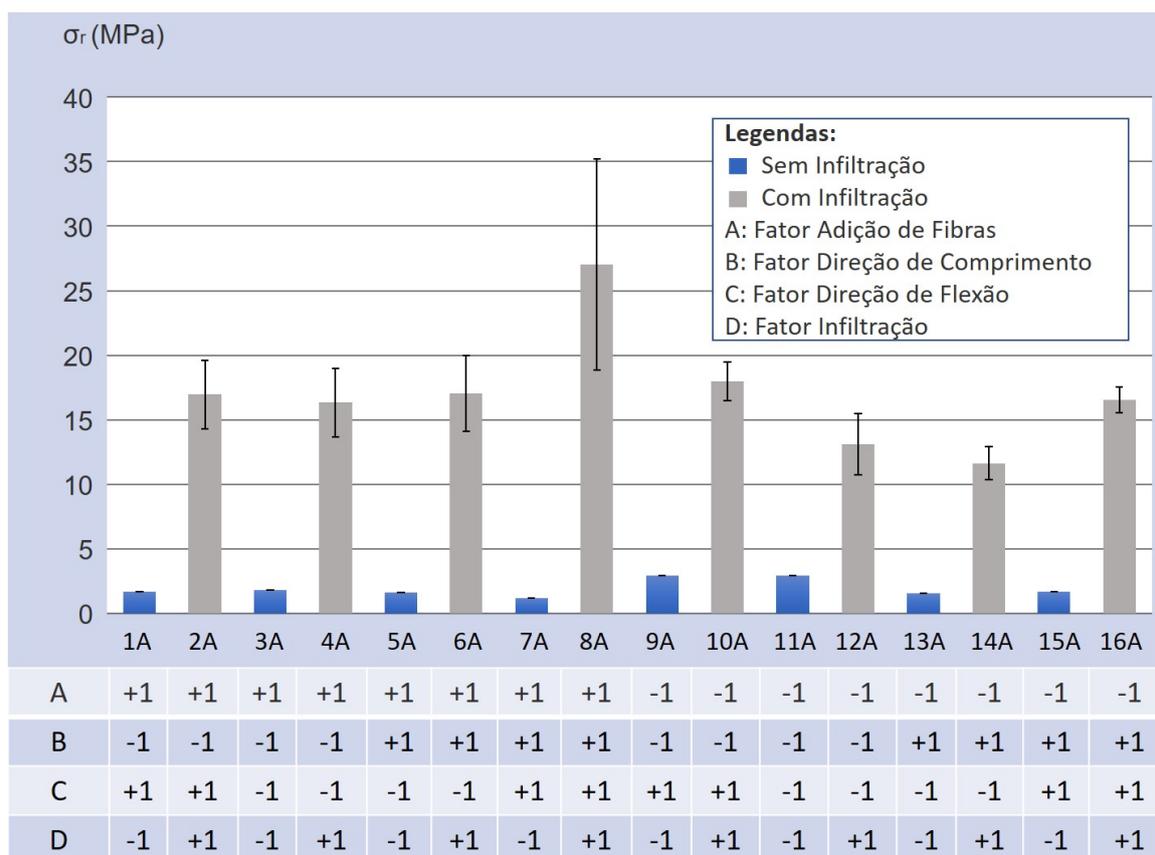


Figura 6.17: Gráfico das Médias de Tensão de Ruptura dos Experimentos

Neste trabalho, foi decidido como valor de significância,  $\alpha$ , de 0,05%. Ou seja, será dito com 95% de confiança que um fator ou interação de fatores apresentará efeito sobre a variável de saída caso o  $p$  – *valor* calculado seja menor ou igual a 0,05. Em outras palavras, um fator será considerado não significativo se o nível de confiança para rejeitar a hipótese nula for menor que 95%.

Com os resultados obtidos nos ensaios de flexão, foi montada a tabela ANOVA (Tabela 6.5) para estudo dos efeitos produzidos por cada fator assim como a interação entre eles sobre a variável de resposta.

Tabela 6.5: Tabela de Análise de Variância para Tensão de Ruptura

Fonte de Variação	Soma dos Quadros	G.L.	Quadrados Médios	Fator F	p-valor
Adição de Fibras (A)	62,52	1	62,52	6,37	0,014
Direção de Comprimento (B)	5,64	1	5,64	0,57	0,452
Direção de Flexão ( C)	106,71	1	106,71	10,85	0,002
Infiltração (D)	3910,96	1	3910,96	397,71	<0,001
A x B	64,76	1	64,76	6,59	0,013
A x C	0,00	1	0,00	0,00	0,983
A x D	116,92	1	116,92	11,89	0,001
B x C	22,59	1	22,59	2,30	0,135
B x D	32,46	1	32,46	3,30	0,075
C x D	115,25	1	115,25	11,72	0,001
A x B x C	20,97	1	20,97	2,13	0,150
A x B x D	37,19	1	37,19	3,78	0,057
A x C x D	0,64	1	0,64	0,06	0,800
B x C x D	24,88	1	24,88	2,53	0,117
A x B x C x D	25,37	1	25,37	2,58	0,114
Erro	550,69	56	9,83		
Total	6298,63	71			

A partir da tabela ANOVA (Tabela 6.5) pode-se dizer que dos quatro fatores escolhidos, a direção de comprimento (B) não apresenta efeito significativo e três

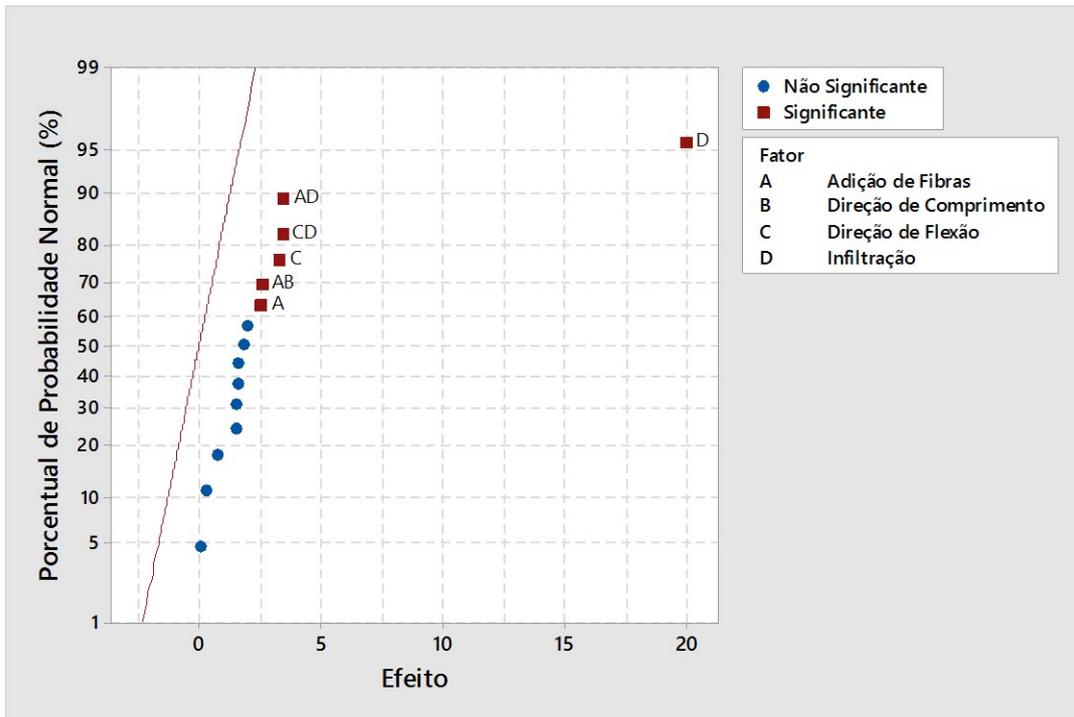
deles influenciam individualmente na tensão de ruptura dos corpos de prova, são eles: adição de fibras, direção de flexão e infiltração. Percebe-se que a infiltração é o fator mais significativo em termos estatísticos sobre a tensão de ruptura, pois o mesmo apresenta um  $p$  – *valor* menor que 0,001, podendo dizer que o efeito da infiltração afetará a tensão de ruptura com mais de 99,9% de certeza. A direção de flexão foi o segundo fator mais significativo, apresentando um p-valor de 0,002, ou seja, há 99,8% de confiança para se dizer que este parâmetro apresentará efeito sobre a saída de tensão de ruptura. Por último, o fator de adição de fibras tem a chance de 98,6% de influenciar na resposta, pois, como visto, o p-valor é de 0,014.

Ao analisar a interação dos fatores na tabela ANOVA, consegue-se perceber que as interações entre três e todos os fatores não apresentaram níveis significativos para se poder rejeitar a hipótese nula. No entanto, algumas interações entre dois fatores apresentaram efeito significativo ( $p$ -valor $<$ 0,05) para a variável de saída, sendo elas:

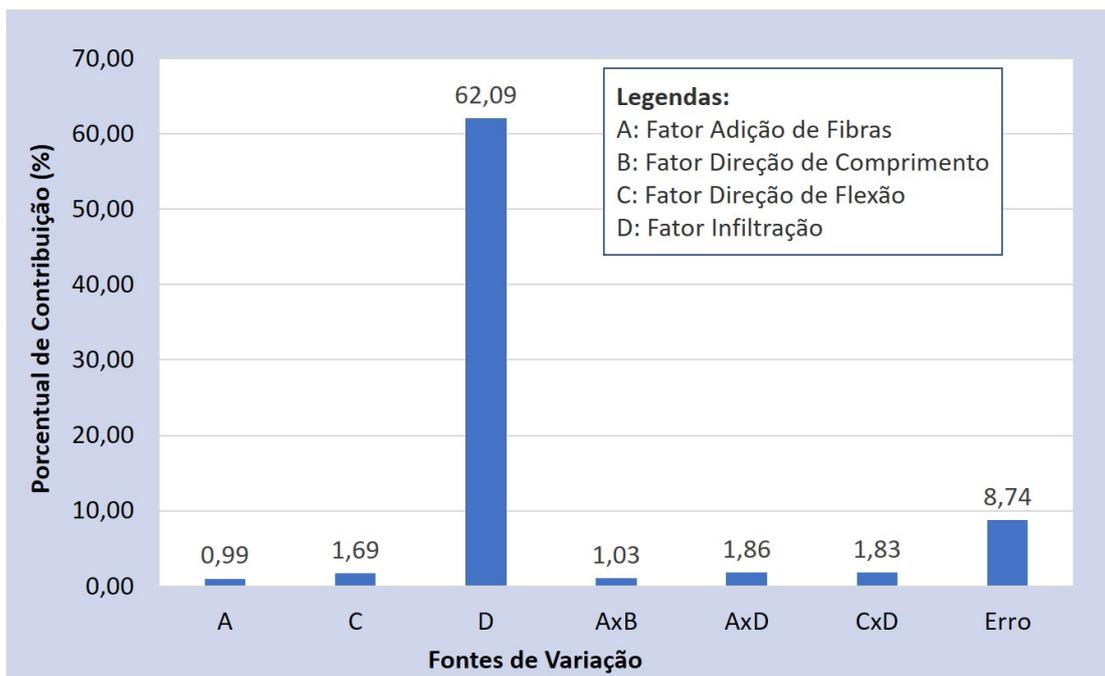
- adição de fibras com direção de comprimento (A x B): 98,7% de confiança,
- adição de fibras com infiltração (A x D): 99,9% de confiança e
- direção de Flexão com infiltração (C x D): 99,9% de confiança.

A fim de determinar o grau de influência de cada fator e suas interações sobre a resposta, um gráfico de probabilidade normal dos efeitos foi feito, o mesmo pode ser visto na Figura 6.18(a). Neste gráfico, os fatores não significativos são representados por um círculo azul enquanto que os significativos são representados por um quadrado vermelho. Quanto mais afastado de zero do eixo das coordenadas maior será o efeito do fator ou interação deles sobre a resposta, quando está a direita o efeito será de aumento sobre a resposta e esquerda será de diminuição quando se altera do nível -1 ao +1. [76].

O percentual de influência de cada fonte de variação também foi calculado. Segundo Montgomery [76], apesar de não ser uma medida precisa, a partir do cálculo do percentual de efeito de cada fonte, consegue-se ter uma noção da importância de cada fator e interação sobre a variável de saída. Portanto, o cálculo não-ponderado do percentual do efeito de cada fonte de variação pode ser feito dividindo a sua respectiva soma dos quadrados sobre a soma dos quadrados total. Desta forma, a Figura 6.18(b) mostra, de forma gráfica, o percentual de contribuição de cada fator sobre a tensão de ruptura.



(a) Gráfico de probabilidade normal dos efeitos para média da tensão de ruptura



(b) Percentual de contribuição das fontes de variação sobre a tensão de ruptura

Figura 6.18: Efeitos das fontes de variação sobre a tensão de ruptura

Como pode ser visto, a infiltração é o fator que mais influi na tensão de ruptura, este resultado está dentro do esperado, pois, conforme visto na seção 2.5, o pós-processo de infiltração tem justamente a finalidade de aumentar a resistência mecânica da peça. A direção de flexão foi o segundo fator que apresentou, indivi-

dualmente, mais efeito sobre a tensão de ruptura. No entanto, a interação adição de fibras com infiltração seguido da direção de flexão com infiltração apresentaram maior influência sobre a resposta, visto que os níveis +1 destes fatores influenciam positivamente sobre a tensão de ruptura. Os últimos, em termos de efeito sobre a tensão de ruptura, foram a interação dos fatores adição de fibras com direção de comprimento, seguido do fator adição de fibras.

A Figura 6.19 apresenta o resultado das médias dos corpos de prova de acordo com cada fator e seus níveis, nela fica evidente como a média dos corpos de prova com infiltração é maior do que os corpos de prova sem, onde se tem uma média de 18,80 MPa para os corpos de prova que sofreram infiltração contra apenas uma média 1,86 MPa de para as peças que não tiveram este pós-processo. O valor encontrado para peças com infiltração foi muito superior do que o de 3,80 MPa visto por Catabriga [51], isto pode ser explicado pelas marcas diferentes de resina adesiva utilizadas em cada trabalho.

Por outro lado, a diferença entre as médias dos fatores direção de flexão e adição de fibras é consideravelmente menor; para o primeiro, o nível *vertical* (+1) apresentou média de 11,43 MPa contra 8,23 MPa para o nível *horizontal*, e para o segundo, peças com fibra tiveram uma média de 11,20 MPa e as sem fibras 8,55 MPa.

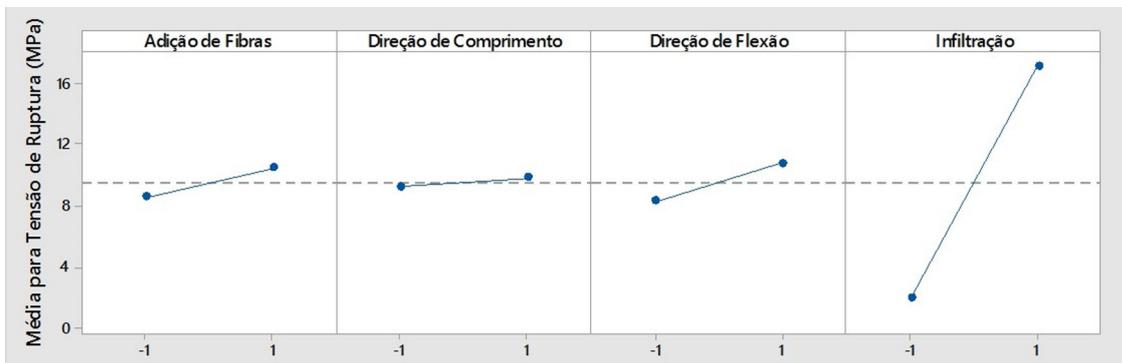


Figura 6.19: Efeito dos fatores e seus níveis para tensão de ruptura

A interação dos fatores também foi analisada para que se pudesse entender melhor as circunstâncias que levam os fatores direção de flexão e a adição de fibras apresentarem maiores médias nos níveis +1 (*vertical* e com fibra). A partir disto, foi montando um gráfico-matriz mostrado na Figura 6.20 para a análise do efeito das interações entre dois fatores sobre a resistência mecânica. Neste gráfico, são mostrados as médias da tensão de ruptura para cada interação de dois fatores possível e nele se destacam as interações que possuem efeito significativo sobre a variável de saída.

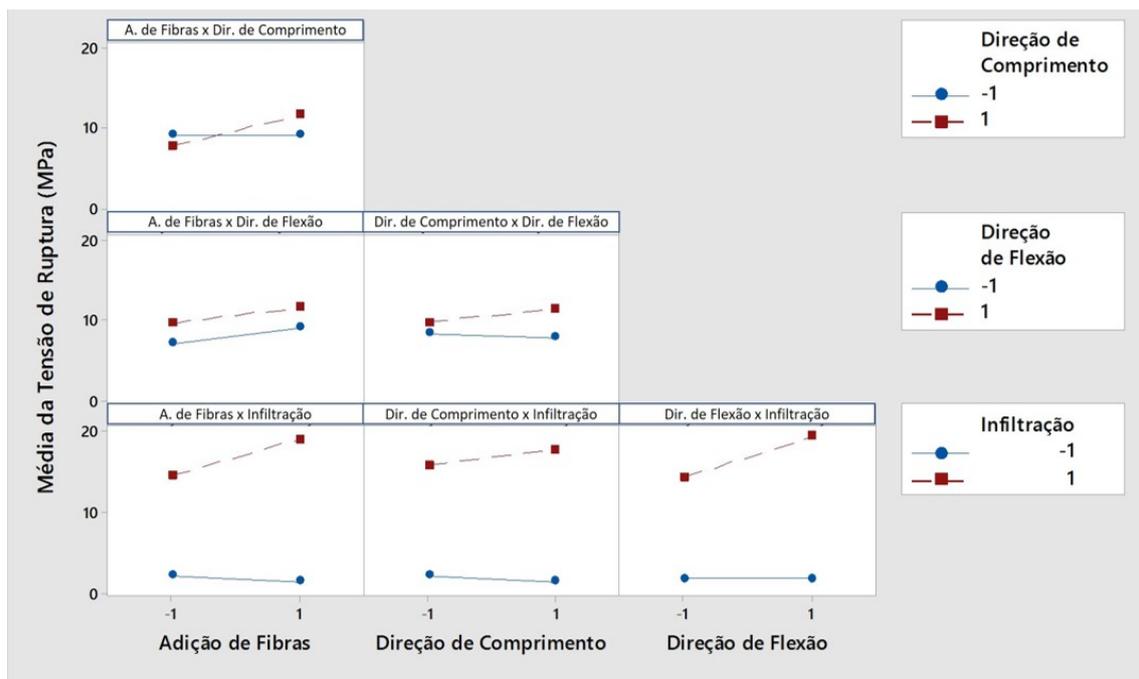


Figura 6.20: Gráfico-matriz das médias da tensão de ruptura para cada interação

O primeiro fator é a interação da adição de fibras com a direção de comprimento o qual percebe-se que quando não há adição de fibras, a média da tensão de ruptura é de 9,24 MPa quando o corpo de prova é fabricado na direção  $X$ , e de 7,86 MPa quando em  $Y$ . Ao se analisar uma peça compósita com fibras, a média da resistência mecânica se inverte, sendo maior para peças fabricadas na direção de comprimento  $Y$ , um valor de 12,52 MPa contra um média de 9,20 MPa para  $X$ . Ou seja, a adição de fibras pouco influenciou na resistência mecânica de peças fabricadas com seu comprimento na direção  $X$ , por outro lado teve grande influência dos corpos de prova fabricados em  $Y$  com um aumento de quase 60% sobre a tensão de ruptura. Este resultado levanta a hipótese de que as fibras, apesar de terem sido planejadas para terem uma orientação aleatória, elas podem ter adotado uma direção preferencial, em  $y$ , de alinhamento durante a deposição da mistura pó e fibras sobre a plataforma de impressão.

Seguindo a análise da interação entre fatores, a relação entre a adição das fibras de sisal com o pós-processo de infiltração se mostrou contraditória ao artigo de Christ *et al.* (2015) [15], o qual a adição de fibras teve efeito positivo nas peças verdes e não teve influência significativa para peças que foram infiltradas. Neste presente estudo, o tipo de fibra utilizado foi diferente das utilizadas por Christ *et al.* (2015) [15] o que pode explicar esta diferença de resultados. Como pode ser visto, quando as peças não sofrem infiltração, a média para tensão de ruptura é de 2,29 MPa quando não há fibras e ao se adicionar fibras esta média reduz para 1,56

MPa. O contrário ocorre ao realizar a infiltração sobre o corpo de prova, se tem uma média de 20,88 MPa para peças com fibra e uma média de 14,81 MPa para aquelas sem fibra. A hipótese levantada para esta diferença é explicada pelos resultados de porosidade (seção 6.4.2), onde foi vista que ela é maior em peças verdes feitas com fibras. Ou seja, a porosidade na peça enquanto verde prejudica a resistência, mas quando a mesma sofre o pós-processo de infiltração, maior quantidade de resina preenche o corpo de prova garantindo maior resistência. Outra hipótese que também pode explicar é o fato da resina adesiva aumentar a aderência entre matriz e fibra.

Por fim, a interação de significância da direção de flexão com a infiltração mostrou que para peças fabricadas no sentido *vertical* e que sofreram infiltração de cianoacrilato obtiveram resultados mais satisfatórios para resistência mecânica. Portanto, percebe-se que a média para peças infiltradas é de 21,89 MPa para a direção de flexão *vertical* e de 14,53 MPa para a *horizontal*. Já os corpos de prova sem infiltração tiveram resultados próximos, a média para a direção *horizontal* foi de 1,93 MPa contra 1,75 MPa para a direção *vertical*. A hipótese é a mesma que foi utilizada para a interação da adição de fibras com infiltração: a porosidade maior das peças feitas na *vertical* faz com que a resistência seja baixa assim que impressa, e maior depois da infiltração devido a maior quantidade de resina que entra.

### **Análise de Variância sem o fator Direção de Comprimento**

A partir dos resultados obtidos para a tensão de ruptura, uma nova interpretação dos resultados é possível. Pode-se retirar a fonte de variação que não foi significativa sobre a variável de saída, que neste caso é o fator direção de comprimento. Neste contexto, o planejamento fatorial completo deixa de ser  $2^4$  e passa a ser  $2^3$  e cada experimento passa a ter 8 réplicas. E a partir disto, uma nova tabela ANOVA (Tabela 6.6) pode ser montada:

É verificado que os três fatores ainda continuam sendo significativos e a interação deles também, exceto para adição de fibras com a direção de flexão como também foi percebido na ANOVA anterior (Tabela 6.5).

O grau de influência, nesta análise, pode ser visto no gráfico de probabilidade normal dos efeitos, representado na Figura 6.21. É assim como constatado na Figura 6.18(a) a ordem de influência dos fatores e suas interações é a mesma, e como era de se esperar o efeito da interação da adição de fibras com a a direção do comprimento não é vista.

Tabela 6.6: Tabela ANOVA apenas para fatores relevantes

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrados Médios	Fator F	p-valor
Adição de Fibras (A)	93,46	1	93,46	7,19	0,009
Direção de Flexão ( C)	146,69	1	146,69	11,29	0,001
Infiltração (D)	4302,75	1	4302,75	331,13	<0,001
A x C	3,00	1	3,00	0,23	0,632
A x D	170,78	1	170,78	13,14	0,001
C x D	168,73	1	168,73	12,99	0,001
Erro	844,62	65	12,99		
Total	6298,63	71			

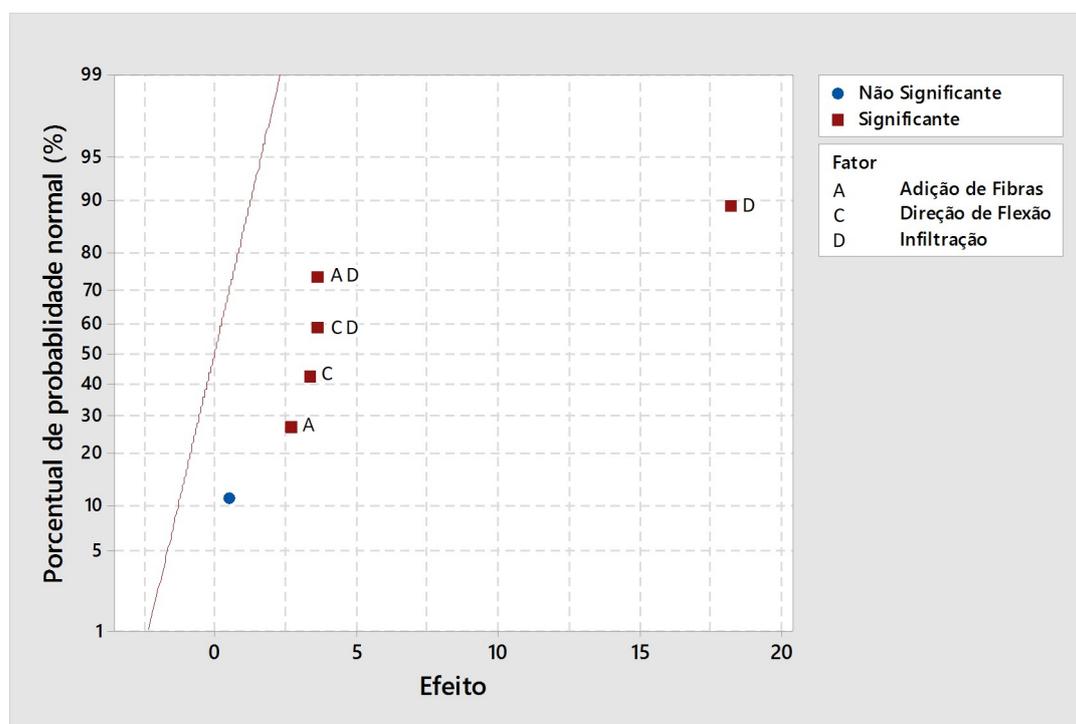


Figura 6.21: Gráfico de probabilidade normal dos efeitos para média da tensão de ruptura sem o fator B

Portanto, pode-se concluir que as interpretações feitas para o planejamento fatorial completo  $2^4$  podem ser mantidas.

## 6.4.2 Porosidade Aparente

A partir das médias e dos seus respectivos desvios-padrão foi montado o gráfico presente na Figura 6.22. Os resultados da média e seus respectivos desvios-padrão para cada experimento são apresentados na Tabela A.3 presente no Apêndice A.3 e os resultados para cada teste podem ser averiguados no Apêndice A.4.

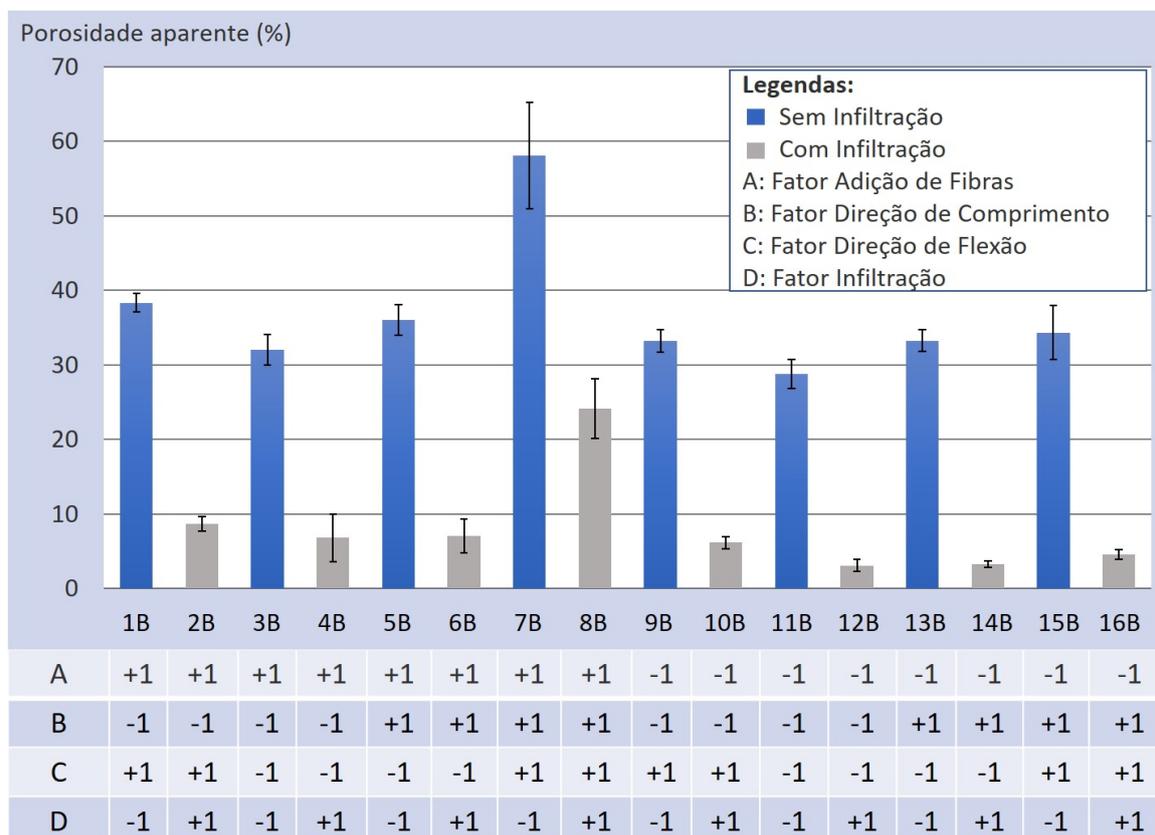


Figura 6.22: Gráfico das médias de porosidade aparente dos Experimentos

Na Figura 6.22, consegue-se perceber que o experimento 7B apresentou um nível de porosidade elevado se comparado aos demais assim como seu desvio-padrão. Este experimento é análogo aos níveis do experimento 7A, o que teve pior resultado para a tensão de ruptura (Figura 6.17). Conclui-se que um nível alto de porosidade afeta diretamente na piora da resistência mecânica em um processo por jato de aglutinante, fato este comum em outros tipos de peças fabricados por outros meios de fabricação. Já o experimento 12B, foi que apresentou menor porosidade aparente, no entanto o análogo deste para a tensão de ruptura, o experimento 12A, não foi aquele que apresentou maior resistência mecânica. Estes resultados indicam que há outras hipóteses que justificam a perda ou ganho de resistência mecânica de uma peça fabricada por BJ.

O método de análise de variância também foi feito para quantificar a influência de cada fator utilizado no experimento sobre a porosidade aparente, conforme feito para averiguar se as médias de tensão de ruptura dos experimentos são significativamente diferentes.

Com os mesmos fatores e níveis utilizados para a tensão de ruptura, a tabela de análise de variância (Tabela 6.7) foi montada a partir dos resultados de porosidade aparente. De igual forma feito para as análises de resistência mecânica, o valor de significância  $\alpha$  será de 0,05.

Tabela 6.7: Tabela de Análise de Variância para Porosidade Aparente

Fonte de Variação	Soma dos Quadra- dos	G.L.	Quadrados Médios	Fator F	p- valor
Adição de Fibras (A)	1027,6	1	1027,6	141,19	<0,001
Direção de Comprimento (B)	473,9	1	473,9	65,11	<0,001
Direção de Flexão ( C)	816,3	1	816,3	112,15	<0,001
Infiltração (D)	13262,5	1	13262,5	1822,20	<0,001
A x B	309,7	1	309,7	42,55	<0,001
A x C	347,1	1	347,1	47,69	<0,001
A x D	7,0	1	7,0	0,96	0,332
B x C	163,8	1	163,8	22,51	<0,001
B x D	55,1	1	55,1	7,58	0,008
C x D	27,4	1	27,4	3,76	0,058
A x B x C	317,7	1	317,7	43,64	<0,001
A x B x D	0,2	1	0,2	0,02	0,876
A x C x D	16,4	1	16,4	2,25	0,140
B x C x D	0,3	1	0,3	0,04	0,846
A x B x C x D	1,2	1	1,2	0,17	0,684
Erro	349,4	48	7,3		
Total	17175,5	63			

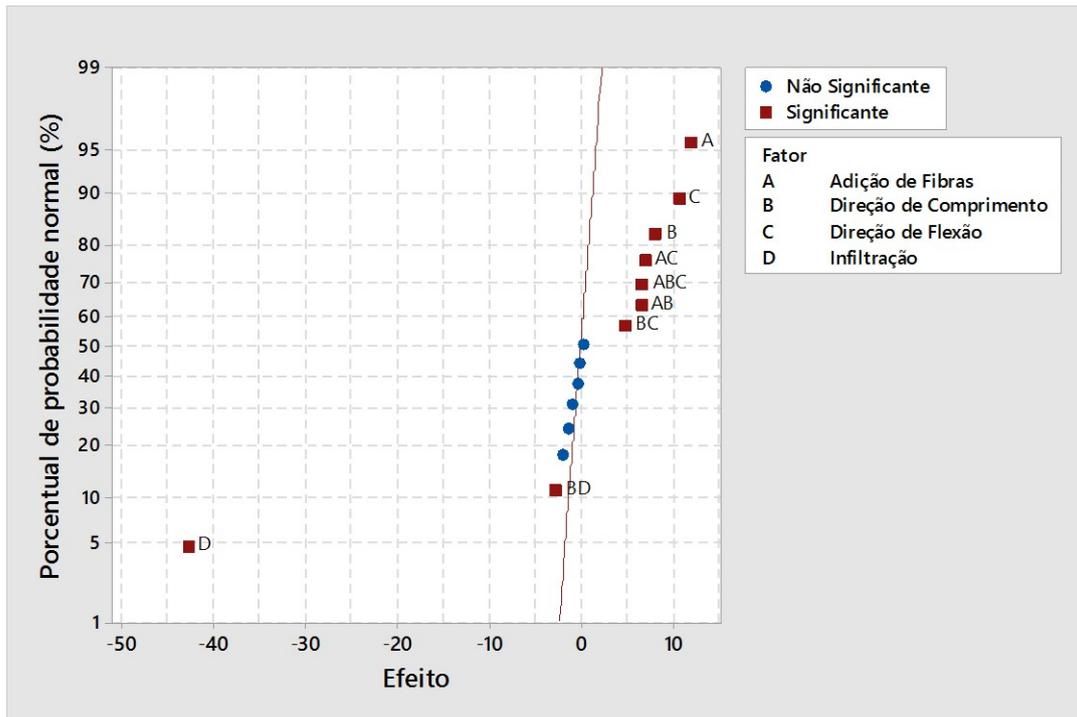
Com a Tabela ANOVA (Tabela 6.7), consegue-se perceber que todos os quatro fatores influenciam individualmente no resultado de porosidade aparente, ou seja

pode-se rejeitar a hipótese nula com mais de 95% de confiança. E neste caso, em particular, estas quatro fontes de variação são significativas com mais de 99,9% de certeza pois o p-valor é menor que 0,001 para todas elas.

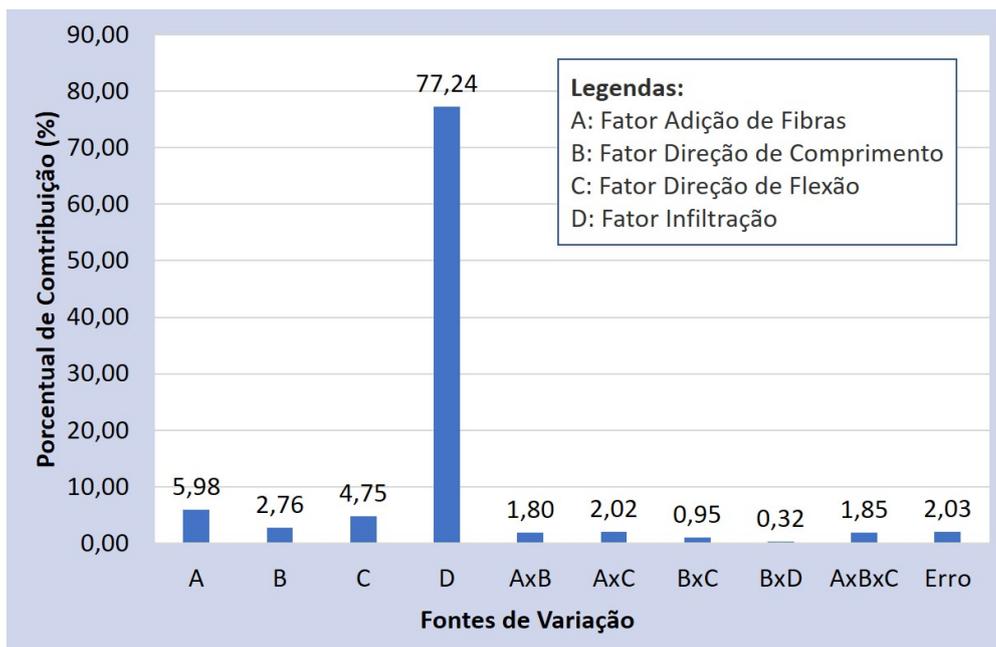
Na análise da interação dos fatores na tabela ANOVA, percebe-se que quase todas as interações entre dois fatores apresentaram influência (p-valor<0,05) sobre a variável de saída, exceto para duas: as interações entre o fator adição de fibras com infiltração e da interação direção de flexão com infiltração. Entre três fatores, a interação dos fatores adição de fibras, direção de comprimento e direção de flexão foi a única a ter influência sobre o resultado. Em resumo, as fontes de variação com interação que influenciaram na resposta porosidade aparente são:

- adição de fibras com direção de comprimento (A x B): mais de 99,9% de confiança,
- adição de fibras com direção de flexão (A x C): mais de 99,9% de confiança,
- direção de comprimento com direção de flexão (B x C): mais de 99,9% de confiança,
- direção de comprimento com infiltração (B x D): 99,2% de confiança e
- adição de fibras com direção de comprimento com direção de flexão (A x B x C): mais de 99,9% de confiança.

E assim como feito para a resistência mecânica, o gráfico de probabilidade normal dos efeitos foi feito e pode ser observado na Figura 6.23(a). Lembrando que quanto mais a direita do zero do eixo das coordenadas, maior será o efeito de aumento sobre a resposta quando se varia o nível do -1 ao +1 de cada fator, e quanto mais a esquerda, maior será a diminuição sobre a variável de resposta. O percentual de contribuição de cada fonte de variação também foi calculado e pode ser visto na Figura 6.23(b) em forma de gráfico.



(a) Gráfico de probabilidade normal dos efeitos para média da porosidade aparente



(b) Percentual de contribuição das fontes de variação sobre a porosidade aparente

Figura 6.23: Efeitos das fontes de variação sobre a porosidade aparente

Pode ser averiguado que o fator infiltração é o que mais influencia na porosidade, de forma a diminuir o seu valor quando a mesma é realizada. A adição de fibras é a segunda fonte de variação que mais tem efeito, mas ao contrário da infiltração, ela é responsável em aumentar a porosidade quando adicionada. Seguida da adição de fibras, as fontes de variação ao se variar do nível -1 ao mais 1 de cada fator seguem

esta ordem de influência sobre a porosidade aparente:

- 3°: direção de flexão: aumento da porosidade,
- 4°: direção de comprimento: aumento da porosidade,
- 5°: interação de adição de fibras com direção de flexão: aumento da porosidade,
- 6°: interação de adição de fibras com direção de comprimento com direção de flexão: aumento da porosidade
- 7°: interação de adição de fibras com direção de comprimento: aumento da porosidade.
- 8°: interação da direção de comprimento com direção de flexão: aumento da porosidade.
- 9°: interação de direção de comprimento com infiltração: diminuição da porosidade

Os resultados das médias dos corpos de prova de acordo com cada fator e seus níveis são mostrado na Figura 6.25. Na imagem verifica-se que quando o processo de infiltração ocorre, a porcentagem de porosidade aparente diminui drasticamente: a média para peças sem infiltração é de 36,76% de porosidade aparente enquanto que a média quando infiltrados vai para apenas 7,97%.

A adição de fibras ao pó de gesso implica em um aumento de 4% de porosidade aparente, sem sisal as peças têm uma média de 18,36% enquanto que corpos de prova com fibra apresentam uma média de 22,36%. Este resultado mostra que mesmo o nível de porosidade aumentando, a resistência mecânica também aumentou indicando uma contradição de resultados. E apesar da natureza de tipos de fibras diferentes, este resultado também contradiz o artigo de Christ *et al.* (2015) [15], o qual a adição de fibras fez com que a porosidade das peças sem infiltração reduzissem de 62% para 56%. As imagens de microscopia (seção 6.3) mostraram alguns poros ao lado das fibras e foi inferido que a natureza hidrofílica da fibra fez com ocorresse menos formação de gesso dihidrato ao seu redor, fazendo com que os poros não fossem preenchidos pelo crescimento dos cristais de hemidrato. Outra explicação a ser atribuída, é que as fibras afetaram a compactação do pó durante a deposição, criando vazios que geraram a porosidade nas peças.

Na Figura 6.25 também é percebido que corpos de prova fabricados com direção de comprimento no sentido  $Y$  resulta em um aumento da porosidade aparente; quando fabricados em  $X$  a média é de 19,64% contra 24,78% do nível  $Y$ . O resultado é contraditório ao artigo de Fazard *et al.* (2016) [16], onde foi verificado que peças

construídas em  $X$  são mais porosas do que as fabricadas na direção de comprimento  $Y$  ou  $Z$ . Esta porosidade maior para o nível  $Y$  mostrou não afetar diretamente na tensão de ruptura, visto que, o fator direção de comprimento não é individualmente significativo para os resultados de resistência mecânica. A porosidade maior em  $Y$  pode ser explicada pelo maior número de passes que o cabeçote tem que fazer para preencher a camada, e a cada passe a região de deposição sofre pequenas alterações devido a precisão natural da máquina, resultando em uma peça com superfície irregular que proporciona maior quantidade de poros abertos. Esta área é maior para peças fabricadas em  $Y$ , a Figura 6.24 mostra a diferença que teria estas superfícies fabricadas em  $X$  e  $Y$ .

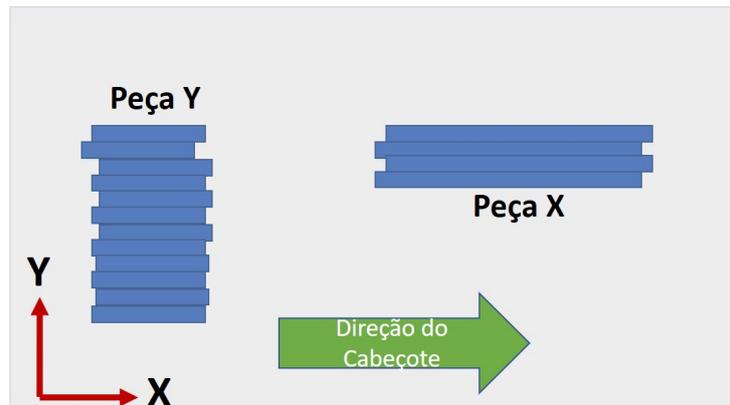


Figura 6.24: Corpos de prova  $X$  e  $Y$  com superfícies irregulares devido a imprecisão do cabeçote

Por fim, o nível *vertical* do fator direção de flexão resulta em uma maior porosidade aparente com uma média de 25,94%, enquanto que a média é de 18,79% para o nível *horizontal*. Uma hipótese que justificaria esta diferença é um maior número de camadas para os corpos de prova fabricadas na *vertical*, onde a adesão entre as camadas representaria um maior número de vazios. E novamente o resultado contradiz as análises de resistência mecânica, onde maior média de tensão de ruptura foi visto para o nível *vertical*.



Figura 6.25: Média dos fatores e seus níveis para porosidade aparente

Para melhor investigar parte das contradições presentes no resultado, um gráfico-matriz (Figura 6.26) para a análise do efeito das interações entre dois fatores sobre a porosidade aparente foi feito, e nele é possível ver as médias da porosidade aparente para cada interação de dois fatores possível.

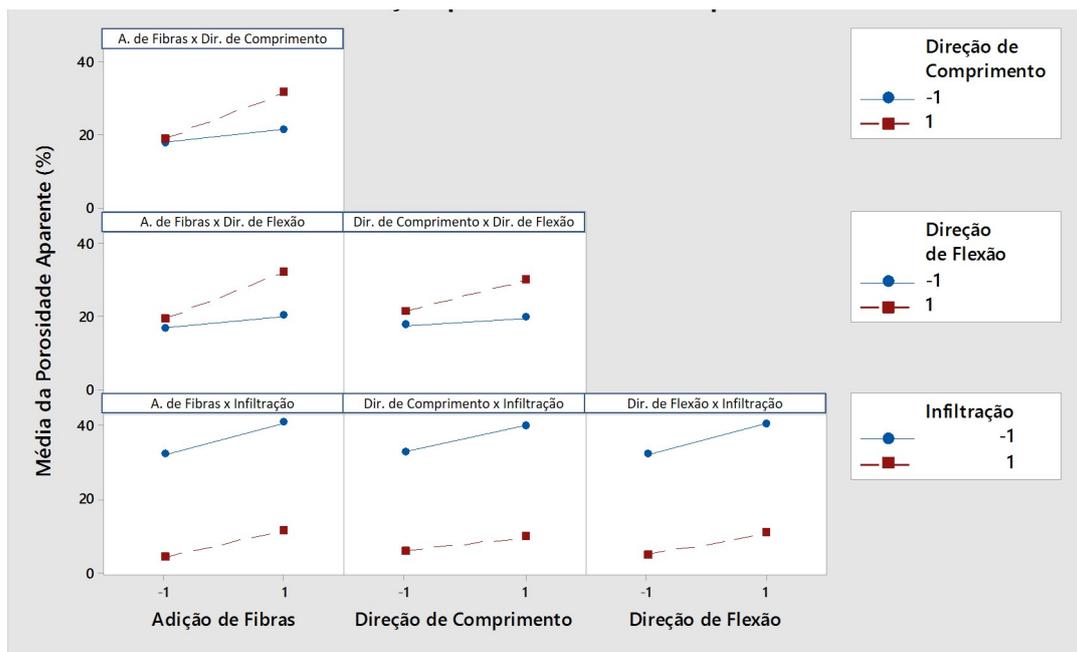


Figura 6.26: Gráfico-matriz das médias da tensão de ruptura para cada interação

A interação da adição de fibras com a direção de comprimento indica que quando a peça tem fibras em sua composição, a mesma vai atingir maiores porosidades caso fabricada no nível  $Y$  da direção de comprimento. Neste caso, a média de porosidade quando as peças têm fibra é de 21,45% e de 27,43% para os níveis  $X$  e  $Y$  respectivamente. No entanto, sem a adição de fibras as médias são similares, sendo 17,84% para  $X$  e 18,88% para  $Y$ . Isto corrobora a hipótese de que as fibras tiveram uma orientação preferencial, mas novamente, os níveis que contribuem para

uma maior porosidade também resultam em um aumento de resistência mecânica.

Além da direção de comprimento, o fator adição de fibras também interage com o fator direção de flexão. Para esta interação, percebe-se que os corpos de prova construídos no sentido *vertical* e com fibras apresentam maiores percentuais de porosidade, uma média de 32,47% , e sem fibras a média é de 19,60%. Por outro lado, as peças feitas na *horizontal* apresentam porcentagem similares para quando tem ou não fibra: 20,47% e 17,11%, respectivamente. A explicação possível para este resultado é o fato do diâmetro da fibra ser próximo ao tamanho da espessura de camada: nos resultados de MEV (Seção 6.3 foi vista fibras com mais de  $100\mu\text{m}$  que é a espessura da camada). E como visto que a adição de fibras aumenta a porosidade, é possível inferir que a fibra não influencie apenas na camada onde foi depositada e também nas camadas adjacentes devido seu diâmetro maior. Portanto, devido o nível *vertical* possuir maior número de camadas esta interação com a adição de fibra pode ser justificada desta forma.

Avançando nas análises de interação, a direção de flexão junto com a de comprimento representam um aumento de porosidade quando combinados os níveis *vertical* e *Y* dos respectivos fatores, a média para estes níveis combinados é de 30,26%, enquanto que para *Y* na *horizontal* a média é de 19,91%. Por outro lado, as médias do nível *X* apresenta valores relativamente próximos, 19,60% quando na *vertical* e 17,67% na *horizontal*. Então como a adição de fibras interage com os fatores de direção de comprimento e de flexão, e estes dois últimos interagem entre si, era de se esperar que os três juntos interagissem entre si, como atestado na tabela ANOVA (Tabela 6.7).

Em última análise, os fatores direção de comprimento e infiltração mostram que quando ocorre este pós-processo sobre o corpo de prova, a média é de 9,76% quando fabricado em *Y* e de 6,18% quando em *X*. Já quando não é infiltrado, as médias sobem para 40,41% e 33,11% para *Y* e *X*, nesta ordem. Sabe-se que, quando analisados individualmente, o nível -1 da infiltração e o +1 da direção de comprimento contribuem para o aumento da porosidade. No entanto, a interação indica que quando varia-se do *X* para *Y* e de sem infiltração para com infiltração, a porosidade diminui mais do que deveria diminuir caso não houvesse esta interação. Esta análise é corroborada pelo gráfico de probabilidade normal, onde percebe-se que a interação destes fatores diminui o valor da variável de saída (Figura 6.23(a))

### **ANOVA da Porosidade Aparente com interações até segunda ordem**

A fim de verificar se alguma das fontes de variação podem se tornar não significativa ou o contrário, foi retirada as interações de terceira ou maior ordem. A partir disto foi montada a tabela ANOVA (Tabela 6.8), apenas com interação de até dois fatores.

Tabela 6.8: Tabela ANOVA sem interações de ordem 2 ou mais

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma dos Quadra- dos</b>	<b>G.L.</b>	<b>Quadrados Médios</b>	<b>Fator F</b>	<b>p-valor</b>
Adição de Fibras (A)	1027,6	1	1027,6	79,50	<0,001
Direção de Comprimento (B)	473,9	1	473,9	36,66	<0,001
Direção de Flexão ( C)	816,3	1	816,3	63,15	<0,001
Infiltração (D)	13262,5	1	13262,5	1026,02	<0,001
A x B	309,7	1	309,7	23,96	<0,001
A x C	347,1	1	347,1	26,86	<0,001
A x D	7,0	1	7,0	0,54	0,465
B x C	163,8	1	163,8	12,68	<0,001
B x D	55,1	1	55,1	4,27	0,044
C x D	27,4	1	27,4	2,12	0,151
Erro	685,1	53			
Total	17175,5	63			

É possível perceber que as fontes de variação que antes eram significativas continuam sendo, assim como aqueles que não tinham significância. E a fim de avaliar o grau do efeito destes, novamente um gráfico de probabilidade normal foi realizado e é mostrado na Figura 6.27. Nele também percebe-se que a ordem de influência das fontes de variação sobre a porosidade continuam as mesmas.

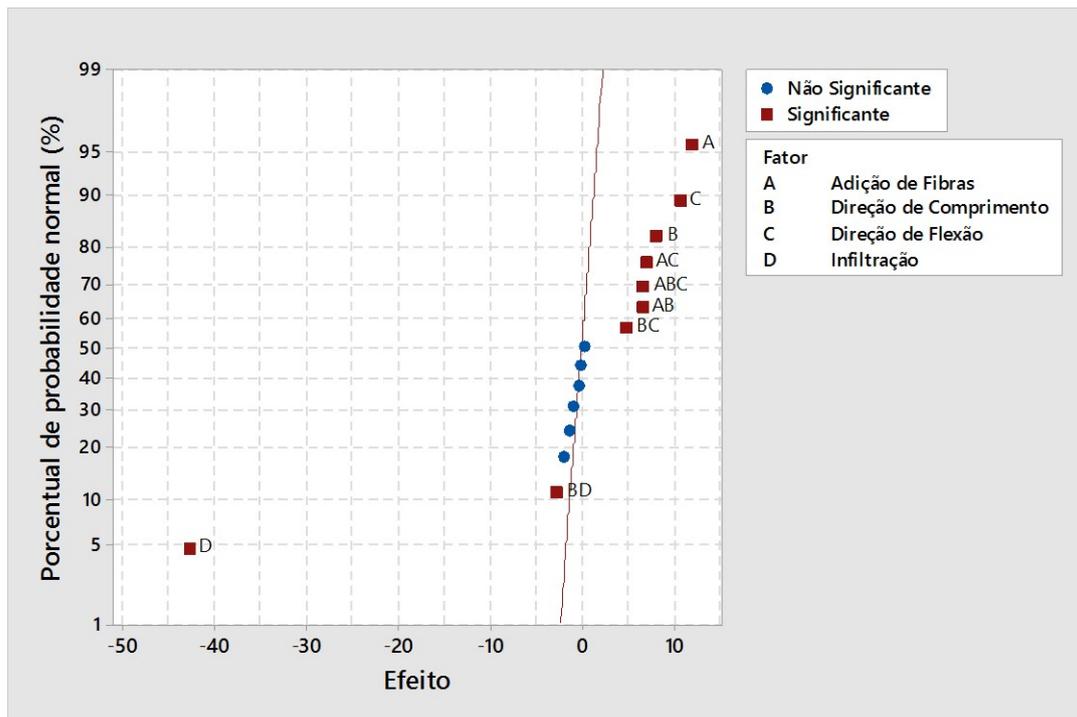


Figura 6.27: Gráfico de probabilidade normal dos efeitos para média da porosidade aparente

## 6.5 Considerações Finais

Como o fator infiltração teve grande influência sobre os resultados, as hipóteses acerca das outras fontes de variação sobre as propriedades mecânicas precisaram ficar mais evidentes. Portanto, nesta parte do trabalho foram feitas mais três análises estatísticas a partir dos resultados dos experimentos. Primeiramente é apresentado o estudo sobre os experimentos que não tiveram infiltração e em seguida dos que sim. Por fim, é realizada uma correlação entre as variáveis de saída, tensão de ruptura e porosidade aparente.

### 6.5.1 Análise Experimental de peças não infiltradas

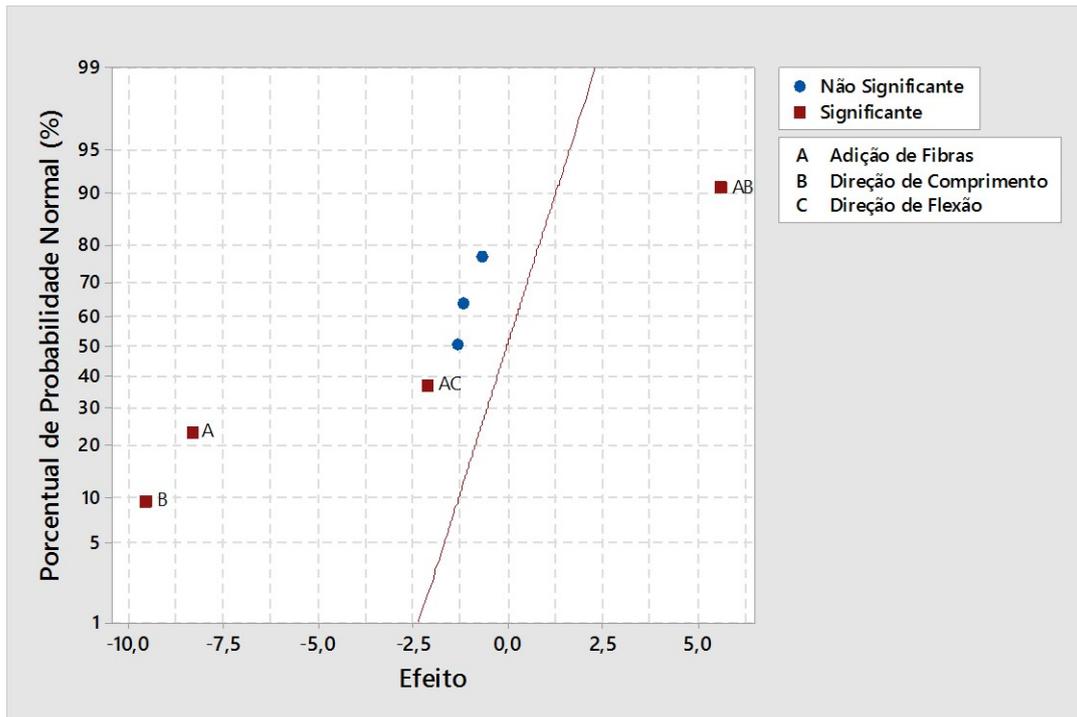
Ao desconsiderar o fator infiltração, o planejamento fatorial completo passa a ser  $2^3$ , tendo portanto somente os fatores: adição de fibras (A), direção de comprimento (B) e direção de flexão (C). Com isso, foi montada a tabela ANOVA (Tabela 6.9), onde percebe-se que quando comparada a Tabela 6.5, o fator direção de comprimento passa a ser significativo e o fator direção de flexão deixa de ser. A interação entre fatores se mantém igual, exceto para AxC que se mostrou significativa para corpos de prova sem infiltração.

Tabela 6.9: Tabela ANOVA para tensão de ruptura dos experimentos sem infiltração

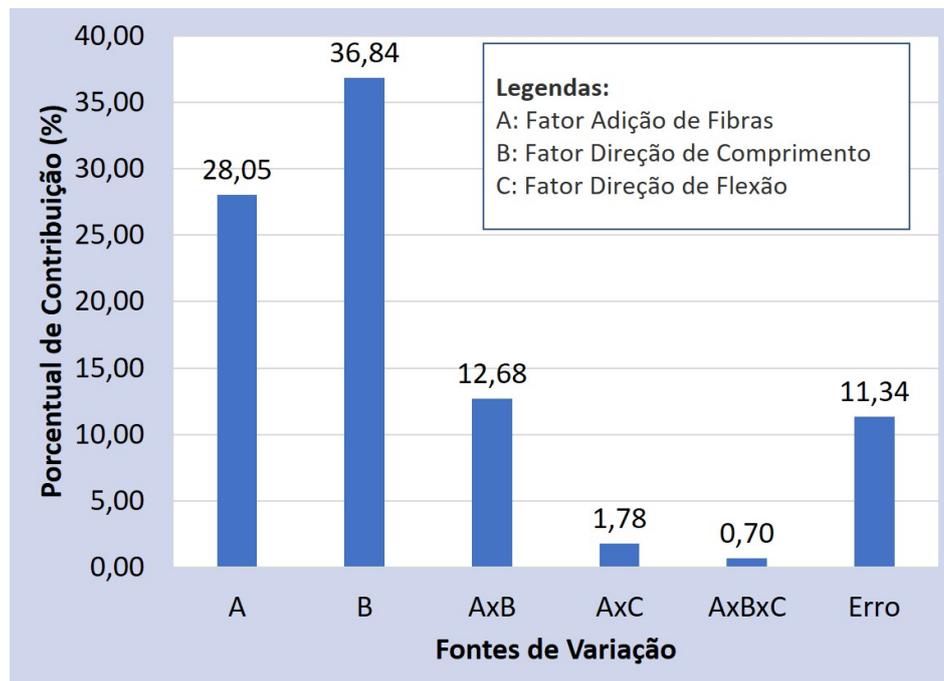
Fonte de Variação	Soma Quad.	G.L.	Quadrados Médios	Fator F	p-valor
Adição de Fibras (A)	4,2038	1	4,2038	69,29	<0,001
Direção de Comprimento (B)	5,5212	1	5,5212	91,00	<0,001
Direção de Flexão (C)	0,0822	1	0,0822	1,35	0,254
A x B	1,9001	1	1,9001	31,42	<0,001
A x C	0,2670	1	0,2670	4,4	0,045
B x C	0,0276	1	0,0276	0,45	0,506
A x B x C	0,1044	1	0,1044	1,72	0,200
Erro	1,6988	28	0,0607		
Total	14,987	35			

O gráfico de probabilidade normal, mostrado na Figura 6.28(a) reitera o estudo das interações na seção 6.4.1. A adição de fibras, ao invés de reforçar a peça verde, ela induz na perda de resistência mecânica, assim como fabricar na direção Y. Ou seja, para peças que não sofrerão infiltração é melhor fabricar na direção X e **sem** adição de fibras. Já a interação da adição de fibras e a direção de comprimento corrobora a hipótese de que as fibras podem ter tido algum alinhamento na direção  $y$  e com isso contribuem para o aumento da resistência para peças fabricadas em Y. Por fim, a interação entre o fator adição de fibras e a direção de flexão mostrou que a combinação do uso de fibras com peças construídas na *vertical* prejudicam a resistência. A explicação pode ser feita com base no gráfico de probabilidade normal da porosidade aparente (Figura 6.23(a)), onde nele é visto que estes fatores quando interagidos aumentam a porosidade, logo induzindo em uma resistência menor.

O porcentual dos efeitos é mostrado na Figura 6.28(b) e nele consegue-se observar que sem considerar o fator infiltração, as outras fontes de variação ficam mais evidentes. Com isso, conclui-se que o fator mais importante para peças verdes é a direção do comprimento seguido da adição de fibras.



(a) Gráfico de probabilidade normal dos efeitos para média da tensão de ruptura sem infiltração



(b) Percentual de contribuição das fontes de variação sobre a tensão de ruptura sem considerar infiltração

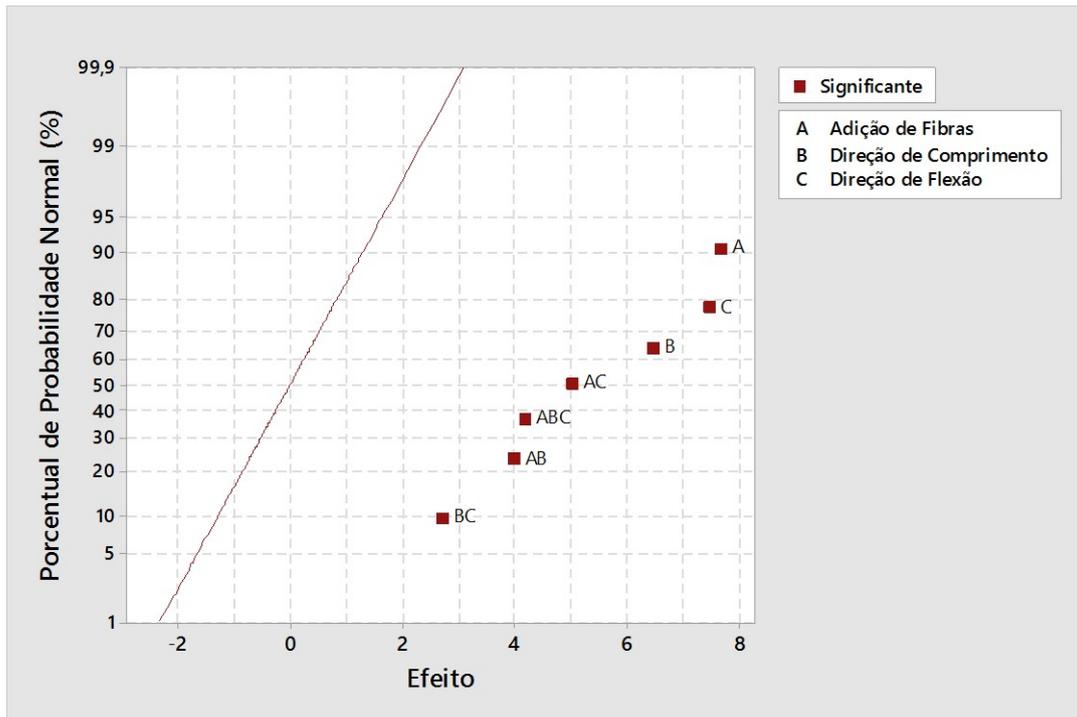
Figura 6.28: Efeitos das fontes de variação sobre a tensão de ruptura sem infiltração

Repetindo o mesmo procedimento para a porosidade aparente, a tabela ANOVA (Tabela 6.10) foi montada para que se pudesse ver as fontes de variação significativas sobre esta saída. Pode-se avaliar que todas as fontes de variação influenciam a porosidade aparente, mantendo assim a mesma análise feita anteriormente (seção 6.4.2), ou seja, nenhuma fonte de variação deixou ou passou a ser significativa. E ao analisar o gráfico de probabilidade normal (Figura 6.29(a)) todos eles continuam influenciando para que a porosidade aumente, ao se variar do nível -1 ao +1 de cada fator.

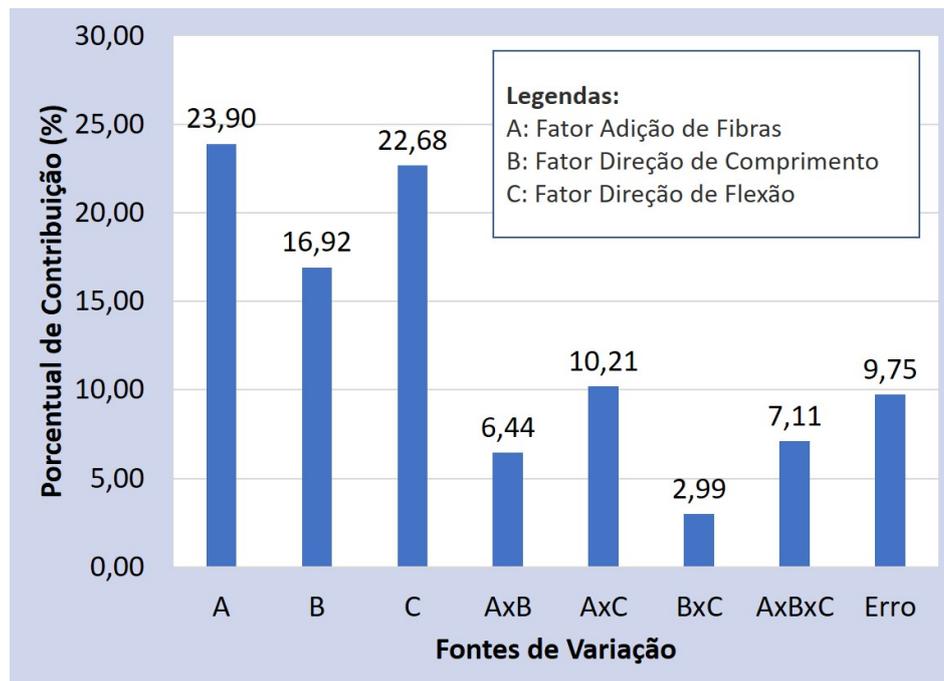
O porcentual de influência de cada fonte é mostrado na Figura 6.29(b), e nela é visto que a adição de fibras é o fator que causa mais porosidade seguido do fator direção de flexão. É interessante ressaltar que o nível *vertical* do fator direção de flexão aumenta a porosidade, porém ele não influencia negativamente na tensão de ruptura das peças verdes, o que pode indicar que o fato do plano das camadas estar orientado de forma diferente durante o ensaio de flexão, compensa o efeito negativo da porosidade sobre a resistência.

Tabela 6.10: Tabela ANOVA para porosidade aparente dos experimentos sem infiltração

Fonte de Variação	Soma Quad.	G.L.	Quadrados Médios	Fator F	p-valor
Adição de Fibras (A)	602,09	1	602,09	58,82	<0,001
Direção de Comprimento (B)	426,16	1	426,16	41,63	<0,001
Direção de Flexão ( C)	571,37	1	571,37	55,81	<0,001
A x B	162,36	1	162,36	15,86	0,001
A x C	257,22	1	257,22	25,13	<0,001
B x C	75,31	1	75,31	7,36	0,012
A x B x C	179,11	1	179,11	17,5	<0,001
Erro	245,69	24	10,24		
Total	2519,3	31			



(a) Gráfico de probabilidade normal dos efeitos para média da porosidade aparente sem infiltração



(b) Percentual de contribuição das fontes de variação sobre a porosidade aparente sem considerar infiltração

Figura 6.29: Efeitos das fontes de variação sobre a porosidade aparente sem infiltração

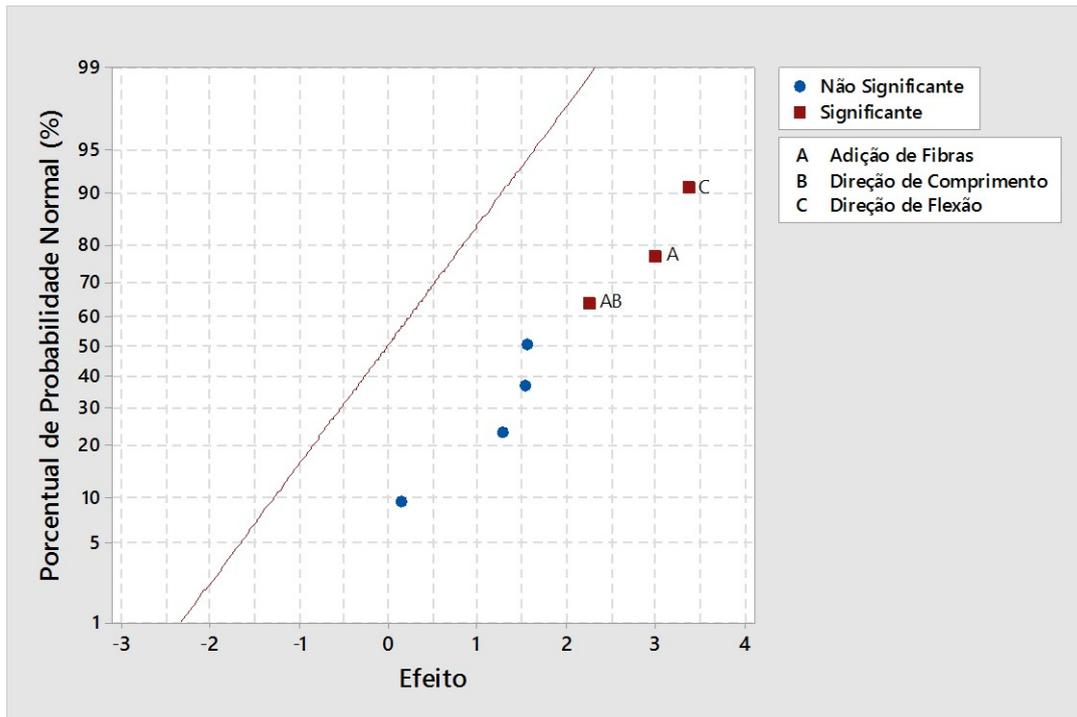
## 6.5.2 Análise Experimental de peças infiltradas

De igual forma, só que desta vez utilizando apenas os resultados relativos aos experimentos que tiveram a infiltração, a ANOVA para a tensão de ruptura é mostrada na Tabela 6.11. Por meio dela, percebe-se que as fontes de variação que são significativas também as são na Tabela 6.5. E a partir do gráfico de probabilidade normal (Figura 6.30(a)) nota-se que todas as fontes significativas contribuem para o aumento da resistência mecânica ao variar para o nível +1 das mesmas. A razão, conforme explicado na seção 6.11, é atribuída a porosidade maior que a adição de fibras e o nível *vertical* provocam nas peças verdes, aumentando a quantidade de infiltrante aplicado sobre elas. O efeito positivo da interação AxB é explicada pelo suposto alinhamento das fibras na direção *y*.

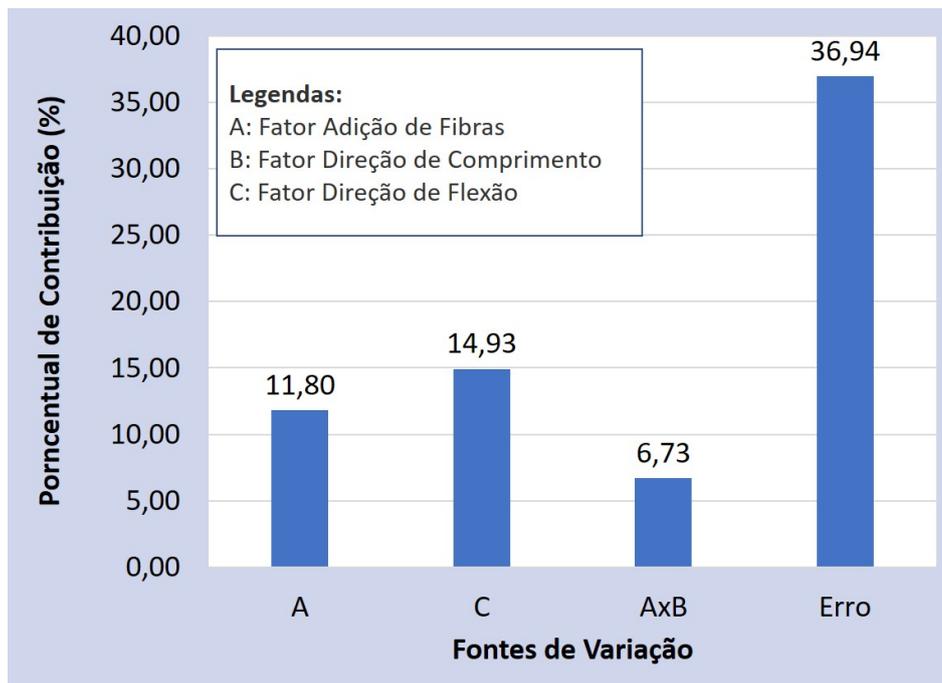
A Figura 6.30(b) mostra que os resíduos (erro) contribuem de forma maior do que os fatores, isto pode ser explicado pela alta variância sobre as médias de tensão de ruptura que a infiltração provoca por ser um pós-processo manual e sem um controle rigoroso. Entre os fatores, a direção de flexão se mostra como maior influência sobre a tensão de ruptura seguida da adição de fibras.

Tabela 6.11: Tabela ANOVA para tensão de ruptura dos experimentos com infiltração

Fonte de Variação	Soma Quad.	G.L.	Quadrados Médios	Fator F	p-valor
Adição de Fibras (A)	175,33	1	175,33	8,94	0,006
Direção de Comprimento (B)	32,58	1	32,58	1,66	0,208
Direção de Flexão ( C)	221,87	1	221,87	11,32	0,002
A x B	100,05	1	100,05	5,1	0,032
A x C	0,37	1	0,37	0,02	0,891
B x C	47,44	1	47,44	2,42	0,131
A x B x C	46,24	1	46,24	2,36	0,136
Erro	548,99	28	19,61		
Total	1486,1	35			



(a) Gráfico de probabilidade normal dos efeitos para média da tensão de ruptura com infiltração



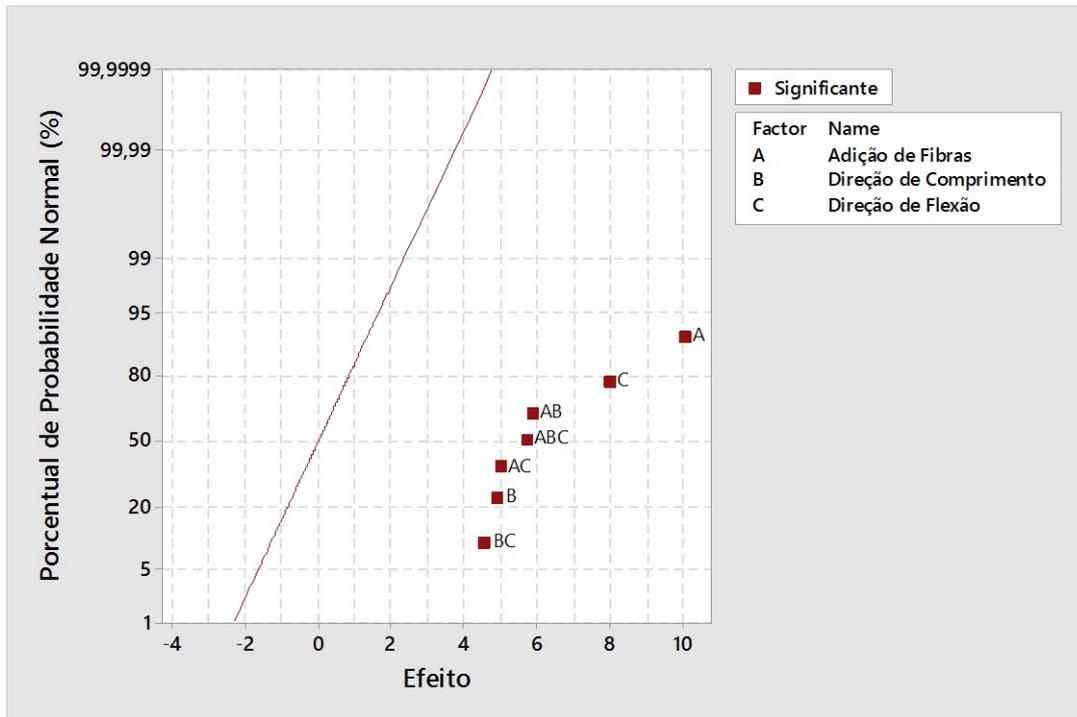
(b) Porcentual de contribuição das fontes de variação sobre a tensão de ruptura de peças infiltradas

Figura 6.30: Efeitos das fontes de variação sobre a tensão de ruptura com infiltração

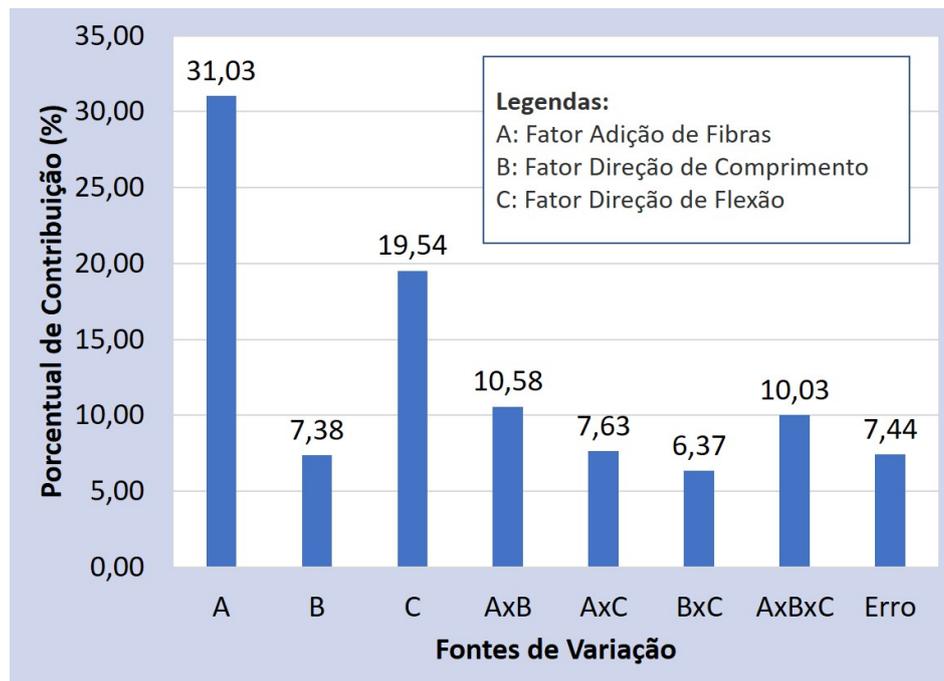
Para os experimentos de porosidade aparente com infiltração, a tabela ANOVA (Tabela 6.12) mostra novamente que todas as fontes de variação continuam influenciando de forma significativa a variável de saída em questão. Na análise do gráfico de probabilidade normal, representado na Figura 6.31(a), todos eles representam um aumento sobre a porosidade quando se usa os níveis: com fibras, *vertical* e *Y*. O percentual de contribuição de cada variável de entrada é mostrada na Figura 6.31(b), onde a adição de fibras com 31,03% de contribuição seguida da direção de flexão com 19,54% são os principais efeitos. Ao comparar com a Figura 6.29(b), percebe-se que a ordem dos três principais se mantém com a infiltração.

Tabela 6.12: Tabela ANOVA para porosidade aparente dos experimentos com infiltração

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma Quad.</b>	<b>G.L.</b>	<b>Quadrados Médios</b>	<b>Fator F</b>	<b>p-valor</b>
Adição de Fibras (A)	432,53	1	432,53	100,13	<0,001
Direção de Comprimento (B)	102,86	1	102,86	23,81	<0,001
Direção de Flexão ( C)	272,3	1	272,3	63,04	<0,001
A x B	147,51	1	147,51	34,15	<0,001
A x C	106,32	1	106,32	24,61	<0,001
B x C	88,81	1	88,81	20,56	<0,001
A x B x C	139,76	1	139,76	32,36	<0,001
Erro	103,67	24	4,32		
Total	1393,8	31			



(a) Gráfico de probabilidade normal dos efeitos para média da porosidade aparente com infiltração



(b) Percentual de contribuição das fontes de variação sobre a tensão de ruptura de peças infiltradas

Figura 6.31: Efeitos das fontes de variação sobre a porosidade aparente com infiltração

### 6.5.3 Correlação entre porosidade aparente e tensão de ruptura

Foi visto nas análises experimentais que os fatores adição de fibras e direção de comprimento provocaram um aumento da tensão de ruptura e da porosidade. Este resultado, apesar de contraditório, fez com que se investigasse a correlação entre as variáveis de respostas analisadas por meio do cálculo do coeficiente de correlação  $r_{xy}$ . A interpretação de  $r_{xy}$  pode ser analisada de acordo com sua proximidade dos valores -1, 0 e 1. Quanto mais próximo de +1 ou -1 maior é a correlação, onde para valores positivos a reta de regressão linear tem inclinação positiva e para valores negativos a inclinação é negativa. E quanto mais próximo de zero menor é a correlação entre as variáveis.

Foi posto em pares as médias obtidas dos experimentos A e B, onde cada par corresponde ao número do experimento. A Figura 6.32 apresenta a reta de regressão linear de todos os experimentos, e como pode ser visto o valor de  $r_{xy}$  foi de 0,7368 o que indica baixa correlação já que não foi próximo de 1, mas a partir do gráfico é possível perceber duas regiões de tendência que podem ser atribuídas aos Experimentos que foram feitos com e sem infiltração.

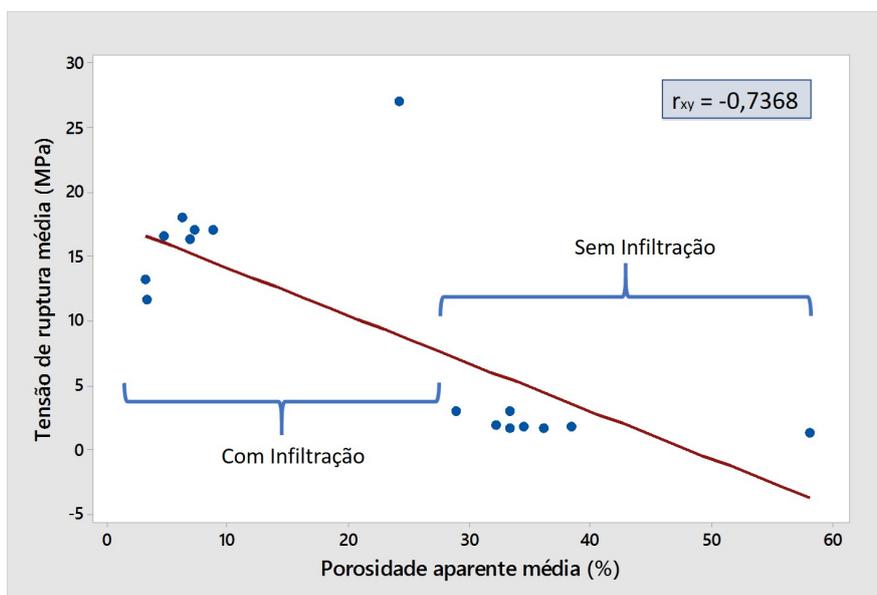


Figura 6.32: Regressão linear entre a tensão de ruptura e porosidade aparente

Portanto, foram feita mais duas análises de correlação, a primeira: tensão de ruptura com porosidade aparente de experimentos sem infiltração; e a segunda: tensão de ruptura com porosidade aparente de experimentos com infiltração. Na Figura 6.33 é mostrado a reta de regressão linear feita para os experimentos com infiltração. É possível que haja uma correlação consistente, pois  $r_{xy}$  é igual 0,9497, mostrando que quando há infiltração o aumento de porosidade provoca um aumento

da resistência mecânica. Apesar de contraditório, este resultado sugere a hipótese de que peças porosas conseguem absorver mais resina adesiva durante o pós-processo, e como visto, a infiltração é o fator que mais influencia sobre a resistência mecânica. O que leva a crer que mesmo que o infiltrante não preencha todos os vazios, uma maior proporção do material adesivo em relação ao gesso implica no ganho de resistência.

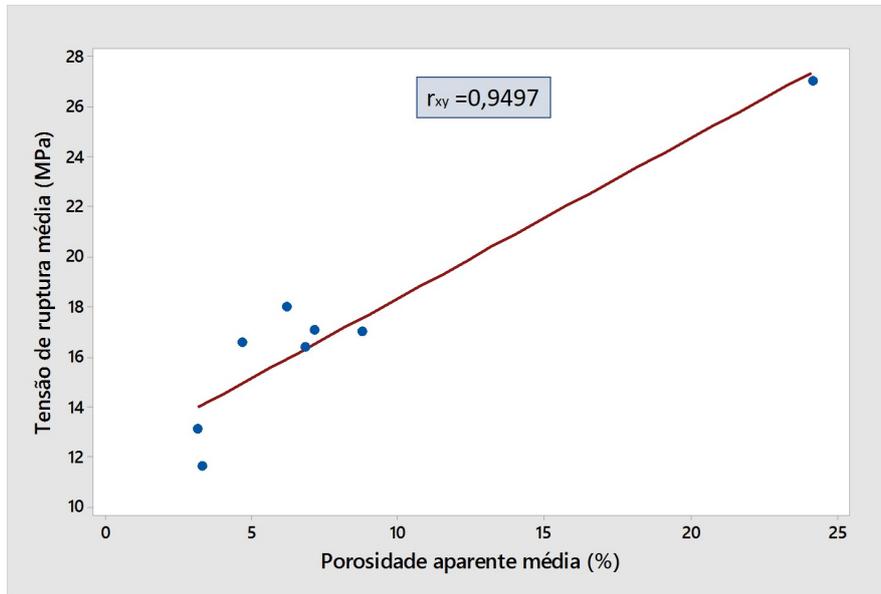


Figura 6.33: Regressão linear entre a tensão de ruptura e porosidade aparente de experimentos com infiltração

A Figura 6.34 mostra a correlação entre a porosidade aparente dos experimentos sem infiltração com a tensão de ruptura. Como não há infiltração, a influência da porosidade é conforme o esperado: prejudicial à resistência mecânica. No entanto, o valor do coeficiente de correlação é baixo ( $r_{xy} = 0,6164$ ), mas isto não indica a falta de associação e sim uma falta de linearidade. E como pode ser inferido pela distribuição dos dados, um ajuste exponencial pode ser feito a fim de mostrar quantitativamente a correlação entre as variáveis.

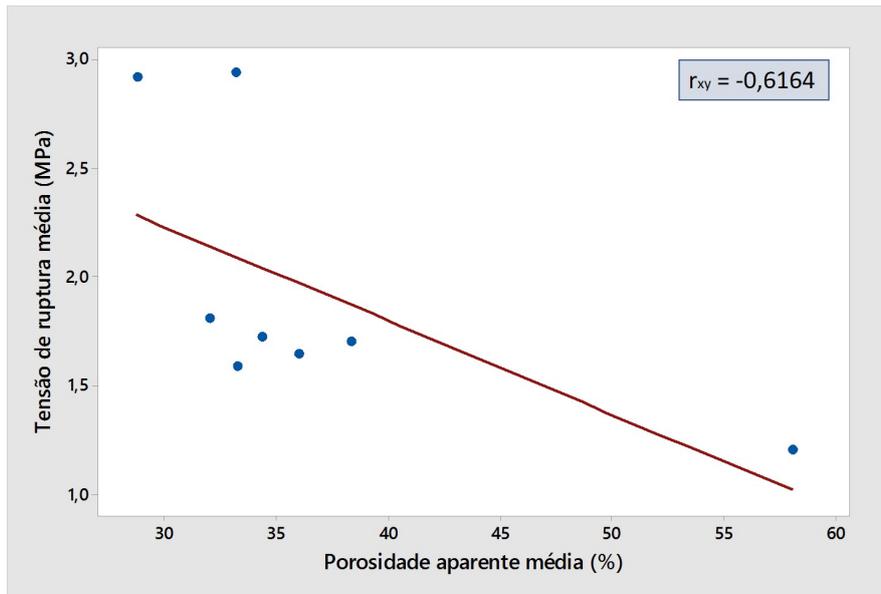


Figura 6.34: Regressão linear entre a tensão de ruptura e porosidade aparente de experimentos sem infiltração

## Capítulo 7

# Conclusões e perspectivas de trabalhos futuros

Utilizando o processo de jato de aglutinante, este trabalho mostrou a fabricação de peças feitas a partir de pó a base de gesso hemidrato com fibras de sisal incorporadas. Foi avaliado o efeito do uso destas fibras através de análises de propriedades mecânicas e de caracterização de materiais.

Em termos de propriedades mecânicas, foram avaliadas a resistência à flexão e a porosidade aparente. Para estas análises, foram escolhidos quatro fatores de fabricação que poderiam apresentar influência sobre as respostas. O primeiro fator de interesse foi a adição de fibras curtas de sisal. O segundo e terceiro fatores são relacionados com a orientação de fabricação: direção de comprimento e direção de flexão. Por fim, o fator relacionado ao pós-processo de infiltração de resina adesiva sobre o modelo verde. Cada um destes fatores tiveram dois níveis, e a partir disto, foi feito um planejamento fatorial completo  $2^4$  para analisar os fatores significativos às respostas de tensão de ruptura e porosidade aparente.

Em termos de caracterização de material, foi avaliado a distribuição do tamanho de partículas do pó à base de gesso hemidrato com o objetivo de perceber a existência de partículas fora do tamanho esperado. A análise mineralógica por difração de raios-X foi feita para determinação das fases presentes de amostras antes e depois do processo de impressão. A análise termogravimétrica foi realizada para investigar a estabilidade térmica e os compostos degradados das peças impressas. A superfície de fratura dos corpos de prova foi analisada morfológicamente por meio de microscopia eletrônica por varredura a fim de inferir possíveis relações com os resultados de propriedades mecânicas apresentados.

As principais conclusões que este trabalho elencou são:

- Conforme esperado, a infiltração foi a principal influência sobre a resistência mecânica e porosidade aparente, com um percentual de contribuição de 62,09%

e 77,24%, respectivamente.

- Os fatores adição de fibras, direção de flexão e infiltração foram os que, individualmente, mostraram ser significativos para tensão de ruptura.
- A porosidade aparente foi influenciada, individualmente, por cada um dos quatro fatores.
- Infiltrar reduz drasticamente a porosidade aparente. Por outro lado, adicionar fibras ao pó de gesso aumenta em 4% a média da porosidade aparente. A direção de comprimento em *Y* e a direção de flexão na *vertical* também contribuem para maior porosidade.
- A interação da adição de fibras com a infiltração evidenciou que peças com fibras sem infiltração perdem resistência mecânica, mas quando infiltradas há um ganho de resistência.
- A interação do fator direção de flexão com adição de fibras sobre a porosidade aparente indica que a fibra não influencia apenas na camada onde foi depositada e sim nas camadas adjacentes devido seu diâmetro ser em alguns casos maior do que a espessura de camada.
- A interação dos fatores adição de fibras com direção de comprimento mostrou que para peças fabricadas em *Y* com fibras há um aumento de 60% da tensão de ruptura, indicando um provável alinhamento das fibras durante a deposição sobre a plataforma.
- Os ensaios de DRX mostraram pouca formação da fase de gesso dihidrato, indicando falta de aglutinante e/ou interrupção da reação de hidratação do gesso, contribuindo para a elevada porosidade das peças verdes.
- A análise termogravimétrica identificou uma perda de massa maior para as peças que foram infiltradas e uma perda de massa levemente maior (2,14%) para a peça com fibra sem resina quando comparada a amostra sem fibra e sem resina.
- Para as peças infiltradas, adicionar 1,5% de fibra de sisal ao pó de gesso e fabricar a peça na *vertical* contribuem positivamente para a resistência mecânica ao ensaio de flexão, assim como para o aumento da porosidade aparente. O fator direção de comprimento não influencia a resistência mecânica de peças infiltradas mas afeta na porosidade.
- Para as peças que não necessitam de infiltração, para se ter uma melhor resistência mecânica **não** se deve adicionar fibras e fabricar em *X*, e para ter

uma porosidade aparente menor, além de manter estes níveis, recomenda-se fabricar na *horizontal*.

- O Experimento 8, com níveis +1 (com fibras, fabricado em *Y*, na *Vertical* e infiltrado), foi o que obteve melhor resistência mecânica e maior porosidade entre o grupo de peças infiltradas. Portanto, uma aplicação indicada seria para moldes de fundição onde o molde possuiria resistência e porosidade para o escape dos gases de fundição.
- Por meio da correlação de variáveis de saída, conclui-se que a porosidade na peça verde prejudica a resistência mecânica. Porém ela é benéfica para o pós-processo de infiltração, pois maior quantidade de infiltrante preenche o corpo de prova garantindo maior resistência.
- A causa da porosidade causada pelas fibras foi explicada por meio das imagens de MEV onde foi visto poros ao lado das fibras, e com isso foi levantada a hipótese que a natureza hidrofílica da fibra fez com ocorresse menos formação de gesso dihidrato ao seu redor. Outra explicação é de que as fibras afetaram a compactação do pó durante a deposição, criando vazios que geraram a porosidade nas peças.
- O aumento da porosidade aparente para o nível *vertical* foi explicada pelo maior número de camadas que são feitas e com isso mais regiões entre camadas que podem ter mais poros. A causa das peças fabricadas em *Y* terem maior porosidade foi atribuída a imprecisão dos passes do cabeçote na direção *x*, provocando uma superfície mais irregular e com mais poros na direção *y*.

## 7.1 Perspectivas de Trabalhos Futuros

Tendo em vista que o tema da manufatura aditiva ganhou grande relevância nos últimos anos e que o processo por jato de aglutinante tem grande potencial de aplicação para diversas áreas, novos estudos devem ser feitos a fim de aumentar o nível de qualidade do processo de fabricação e entender os fenômenos físicos e químicos envolvidos, e com isto, aumentar o campo de aplicações. Portanto, outros estudos poderão, a partir dos resultados e hipóteses que foram aqui levantados, testar outra(s) ou a mesma fibra com outro(s) ou o mesmo tipo(s) de material(ais) e efetuar a comparação dos resultados para que as hipóteses sejam refutadas ou corroboradas. Logo, seguem sugestões para futuros estudos:

1. Avaliar outras propriedades mecânicas como: qualidade superficial e dimensional, resistência à compressão e tenacidade à fratura.

2. Realizar estudos que comparem a utilização de moldes de fundição com e sem fibras e/ou com e sem infiltração para fabricação de peças de metais não-ferrosos.
3. Investigar a relação do diâmetro da fibra com as propriedades mecânicas e com o desempenho do processo de impressão.
4. Avaliar a física do comportamento do pós-processo de infiltração em função da porosidade da peça verde.
5. Replicar este estudo com outros tipos de fibras e porcentuais volumétricos, podendo ser vegetais como a juta, malva ou curauá, ou sintéticas, como fibras de carbono e vidro.
6. Utilizar materiais de matriz com aplicações mais nobres do que o gesso, como a hidroxiapatita ou resíduos de mineração, para testes com adição de fibras.

# Referências Bibliográficas

- [1] HULL, C. W. “Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography”. 1986. US4575330A.
- [2] SACHS, E., CIMA, M., CORNIE, J. “Three-Dimensional Printing: Rapid Tooling and Prototypes Directly from a CAD Model”, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, v. 39, n. 1, pp. 201 – 204, 1990.
- [3] ASTM F2792-12a. *Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, (Withdrawn 2015)*. Standard, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- [4] DING, Y., LAN, H., HONG, J., et al. “An integrated manufacturing system for rapid tooling based on rapid prototyping”, *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, v. 20, n. 4, pp. 281 – 288, 2004.
- [5] JARDINI, A. L., LAROSA, M. A., BERNARDES, L. F., et al. “Application of Direct Metal Laser Sintering in Titanium Alloy for Cranioplasty”, *6º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação*, 2011.
- [6] TARAFDER, S., BOSE, S. “Polycaprolactone-Coated 3D Printed Tricalcium Phosphate Scaffolds for Bone Tissue Engineering: In Vitro Alendronate Release Behavior and Local Delivery Effect on In Vivo Osteogenesis”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 6, n. 13, pp. 9955 – 9965, 2014.
- [7] “Scopus”. Disponível em: <<https://www.scopus.com/home.uri>>.
- [8] SACHS, E., CIMA, M., CORNIE, J., et al. “Three-Dimensional Printing: The Physics and Implications of Additive Manufacturing”, *CIRP Annals*, v. 42, n. 1, pp. 257 – 260, 1993.
- [9] BUTSCHER, A., BOHNER, M., HOFMANN, S., et al. “Structural and material approaches to bone tissue engineering in powder-based three-dimensional printing”, *Acta Biomaterialia*, v. 7, n. 3, pp. 907 – 920, 2011.

- [10] FRKETIC, J., DICKENS, T., RAMAKRISHNAN, S. “Automated manufacturing and processing of fiber-reinforced polymer composites: An additive review of contemporary and modern techniques for advanced materials manufacturing”, *Additive Manufacturing*, v. 14, pp. 69 – 86, 2017.
- [11] VAEZI, M., CHUA, C. K. “Effects of layer thickness and binder saturation level parameters on 3D printing process”, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 53, n. 1, pp. 275–284, 2011.
- [12] MOSTAFAEI, A., STEVENS, E. L., HUGHES, E. T., et al. “Powder bed binder jet printed alloy 625: Densification, microstructure and mechanical properties”, *Materials and Design*, v. 108, pp. 126 – 135, 2016.
- [13] MOSTAFAEI, A., BEHNAMIAN, Y., KRIMER, Y. L., et al. “Effect of solutionizing and aging on the microstructure and mechanical properties of powder bed binder jet printed nickel-based superalloy 625”, *Materials and Design*, v. 111, pp. 482 – 491, 2016.
- [14] MYERS, K., JUHASZ, M., CORTES, P., et al. “Mechanical modeling based on numerical homogenization of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al composite manufactured via binder jet printing”, *Computational Materials Science*, v. 108, Part A, pp. 128 – 135, 2015.
- [15] CHRIST, S., SCHNABEL, M., VORNDRAN, E., et al. “Fiber reinforcement during 3D printing”, *Materials Letters*, v. 139, pp. 165 – 168, 2015.
- [16] ASADI-EYDIVAND, M., SOLATI-HASHJIN, M., FARZAD, A., et al. “Effect of technical parameters on porous structure and strength of 3D printed calcium sulfate prototypes”, *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, v. 37, pp. 57 – 67, 2016.
- [17] COX, S. C., THORNBY, J. A., GIBBONS, G. J., et al. “3D printing of porous hydroxyapatite scaffolds intended for use in bone tissue engineering applications”, *Materials Science and Engineering*, v. 47, pp. 237 – 247, 2015.
- [18] HOFSTATTER, T., PEDERSEN, D. B., TOSELLO, G., et al. “State-of-the-art of fiber-reinforced polymers in additive manufacturing technologies”, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 36, n. 15, pp. 1061 – 1073, 2017.
- [19] EYERS, D. R., POTTER, A. T. “Industrial Additive Manufacturing: A manufacturing systems perspective”, *Computers in Industry*, v. 92-93, pp. 208 – 218, 2017.

- [20] UHLAND, S. A., HOLMAN, R. K., MORISSETTE, S., et al. “Strength of Green Ceramics with Low Binder Content”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, n. 12, pp. 2809–2818, 2001.
- [21] HOLMAN, R. K., CIMA, M. J., UHLAND, S. A., et al. “Spreading and Infiltration of Inkjet-Printed Polymer Solution Droplets on a Porous Substrate”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 249, n. 2, pp. 432 – 440, 2002.
- [22] LU, K., HISER, M., WU, W. “Effect of particle size on three dimensional printed mesh structures”, *Powder Technology*, v. 192, n. 2, pp. 178 – 183, 2009.
- [23] UTELA, B., STORTI, D., ANDERSON, R., et al. “A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP)”, *Journal of Manufacturing Processes*, v. 10, n. 2, pp. 96 – 104, 2008.
- [24] DE CAMPOS, M. M. *Análise da Escoabilidade de Pós*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2012.
- [25] DECKERS, J., VLEUGELS, J., KRUTH, J. P. “Additive Manufacturing of Ceramics: A Review”, *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 5, n. 4, pp. 245 – 260, 2014.
- [26] BUTSCHER, A., BOHNER, M., ROTH, C., et al. “Printability of calcium phosphate powders for three-dimensional printing of tissue engineering scaffolds”, *Acta Biomaterialia*, v. 8, n. 1, pp. 373 – 385, 2012.
- [27] KHALYFA, A., VOGT, S., WEISSER, J., et al. “Development of a new calcium phosphate powder-binder system for the 3D printing of patient specific implants”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 18, n. 5, pp. 909–916, 2007.
- [28] GONZALEZ, J., MIRELES, J., LIN, Y., et al. “Characterization of ceramic components fabricated using binder jetting additive manufacturing technology”, *Ceramics International*, v. 42, n. 9, pp. 10559 – 10564, 2016.
- [29] SNELLING, D. A., WILLIAMS, C. B., SUCHICITAL, C. T. A., et al. “Binder jetting advanced ceramics for metal-ceramic composite structures”, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, pp. 1–15, 2017.

- [30] GAYTAN, S., CADENA, M., KARIM, H., et al. “Fabrication of barium titanate by binder jetting additive manufacturing technology”, *Ceramics International*, v. 41, n. 5, Part A, pp. 6610 – 6619, 2015.
- [31] CZYŻEWSKI, J., BURZYŃSKI, P., GAWEŁ, K., et al. “Rapid prototyping of electrically conductive components using 3D printing technology”, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 209, n. 12–13, pp. 5281 – 5285, 2009.
- [32] ZHOU, Z., BUCHANAN, F., MITCHELL, C., et al. “Printability of calcium phosphate: Calcium sulfate powders for the application of tissue engineered bone scaffolds using the 3D printing technique”, *Materials Science and Engineering: C*, v. 38, pp. 1 – 10, 2014.
- [33] SHAKOR, P., SANJAYAN, J., NAZARI, A., et al. “Modified 3D printed powder to cement-based material and mechanical properties of cement scaffold used in 3D printing”, *Construction and Building Materials*, v. 138, pp. 398 – 409, 2017.
- [34] COELHO, A. W. F. “Estudo do Processo e da Qualidade de Peças Fabricadas por Estereolitografia”. Projeto de Graduação - Dep. Eng. Mecânica - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.
- [35] ZIAEE, M., TRIDAS, E. M., CRANE, N. B. “Binder-Jet Printing of Fine Stainless Steel Powder with Varied Final Density”, *JOM*, v. 69, n. 3, pp. 592–596, 2017.
- [36] HUANG, G. L., ZHOU, S. G., YUAN, T. “Development of a Wideband and High-Efficiency Waveguide-Based Compact Antenna Radiator With Binder-Jetting Technique”, *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, v. 7, n. 2, pp. 254–260, Feb 2017.
- [37] NANDWANA, P., ELLIOTT, A. M., SIDDEL, D., et al. “Powder bed binder jet 3D printing of Inconel 718: Densification, microstructural evolution and challenges”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, pp. –, 2017.
- [38] PARANTHAMAN, M. P., SHAFER, C. S., ELLIOTT, A. M., et al. “Binder Jetting: A Novel NdFeB Bonded Magnet Fabrication Process”, *JOM*, v. 68, n. 7, pp. 1978–1982, 2016.
- [39] BAI, Y., WILLIAMS, C. B. “An exploration of binder jetting of copper”, *Rapid Prototyping Journal*, v. 21, n. 2, pp. 177–185, 2015.

- [40] GIORDANO, R. A., WU, B., BORLAND, S. W., et al. “Mechanical properties of dense polylactic acid structures fabricated by three dimensional printing.” *Journal of Biomaterials Science*, v. 8(1), pp. 63 – 75, 1996.
- [41] LAM, C., MO, X., TEOH, S., et al. “Scaffold development using 3D printing with a starch-based polymer”, *Materials Science and Engineering: C*, v. 20, n. 1–2, pp. 49 – 56, 2002. ISSN: 0928-4931.
- [42] SUWANPRATEEB, J., CHUMNANKLANG, R. J. “Three-dimensional printing of porous polyethylene structure using water-based binders.” *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 78B(1), pp. 138 – 145, 2006.
- [43] TAY, B. Y., ZHANG, S. X., MYINT, M. H., et al. “Processing of polycaprolactone porous structure for scaffold development”, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 182(1-3), pp. 117 – 121, 2007.
- [44] RUMPF, H. *The Strength of Granules and Agglomerates: International Symposium on Agglomeration*. Interscience, 1976.
- [45] VORNDRAN, E., KLARNER, M., KLAMMERT, U., et al. “3D Powder Printing of B-Tricalcium Phosphate Ceramics Using Different Strategies”, *Advanced Engineering Materials*, v. 10, n. 12, pp. B67–B71, 2008.
- [46] DO, T., KWON, P., SHIN, C. S. “Process Development Toward Full-Density Stainless Steel Parts with Binder Jetting Printing”, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2017.
- [47] GROOVER, M. P. *Ciencia e Engenharia de Materiais: Uma Introducao*. Wiley, 2010.
- [48] WANG, Y., ZHAO, Y. F. “Investigation of Sintering Shrinkage in Binder Jetting Additive Manufacturing Process”, *Procedia Manufacturing*, v. 10, pp. 779 – 790, 2017.
- [49] DIKICI, B. A., DIKICI, S., KARAMAN, O., et al. “The effect of zinc oxide doping on mechanical and biological properties of 3D printed calcium sulfate based scaffolds”, *Biocybernetics and Biomedical Engineering*, v. 37, pp. 733–741, 2017.
- [50] SUWANPRATEEB, U., THAMMARAKCHAROEN, F., WASOONTARARAT, K., et al. “Influence of printing parameters on the transformation efficiency of 3D-printed plaster of paris to hydroxyapatite and its properties”, *Rapid Prototyping Journal*, v. 18, n. 6, pp. 490 – 499, 2012.

- [51] ROCHA, C. C. “Fabricação de um Protótipo de Aerogerador de Savonius por Impressão 3D”. Projeto de Graduação - Dep. Eng. Mecânica - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.
- [52] KRENCHER, H. *Fibre reinforcement: theoretical and practical investigations of the elasticity and strength of fibre-reinforced materials*. Copenhagen: Akademisk Forlag, 1964.
- [53] CUNHA, P. W. S. *Estudo sobre as Potencialidades de Compósitos à Base de Gesso e Fibras de Coco Seco para a Aplicação na Construção Civil*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.
- [54] AGOPYAN, V. *Materiais reforçados com fibras para a construção civil nos países em desenvolvimento: o uso de fibras vegetais*. Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, 1991.
- [55] JUNIOR, J. D. M. *Materiais Compósitos à base de gesso contendo EVA (etileno acetato de vinila) e vermiculita: otimização de misturas e propriedades termomecânicas*. Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2006.
- [56] DE MAGALHÃES, A. C. T. V. *Estudo de fibras vegetais, mucilagem de cacto e gesso em componentes construtivos*. Tese de Mestrado, Universidade de Brasília, 2009.
- [57] BRANDÃO, C. P. *Compósito com matriz de gesso e reforço de manta de sisal*. Tese de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2017.
- [58] OLIVEIRA, I. R. C. *Propriedades Mecânicas, físicas e químicas de compósitos cimentícios reforçados com fibras longas de juta e de malva*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Amazonas, 2013.
- [59] KANNO, W. M. *Propriedades Mecânicas do Gesso de Alto Desempenho*. Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2009.
- [60] “Fibrenamics”. Disponível em: <<https://www.web.fibrenamics.com/pt/conhecimento/as-fibras/fibras-naturais/>>.
- [61] DE MILITO, J. A. *Avaliação do Comportamento de Pastas de Gesso com Cimento Portland e Sílica Ativa para Revestimento*. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- [62] BARBOSA, A. A., FERRAZ, A. V., SANTOS, G. A. “Caracterização química, mecânica e morfológica do gesso beta obtido do pólo do Araripe”, *Cerâmica*, v. 60, pp. 501 – 508, 2014.

- [63] PINHO, R. D. *Avaliação das Propriedades Mecânicas dos Pré-moldados de Gesso Alterados Microestruturalmente e Estudo das Causas do Amarelamento Pós-pintura*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2003.
- [64] DE MELO, R. A. D. P. *Estudo do Efeito de Aditivos nas Propriedades do Gesso Alfa Produzido em Meio Aquoso*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2013.
- [65] DE SOUZA, R. F. *Obtenção e caracterização de um compósito a base de rejeito de gesso e chamote de telha para obtenção de filtros cerâmicos*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.
- [66] JUNIOR, J. D. M. *Fibras de Sisal: Estudo de Propriedades e Modificações Químicas Visando a Aplicação em Compósitos de Matriz Fenólica*. Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2006.
- [67] MARTINS, R. L. *Desenvolvimento de Compósitos Reforçados por Fibras Naturais Para Aplicações Estruturais*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- [68] PARANDOUSH, P., LIN, D. “A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites”, *Composite Structures*, v. 182, pp. 36 – 53, 2017.
- [69] MATSUZAKI, R., UEDA, M., NAMIKI, M., et al. “Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation”, *Scientific Reports*, v. 6, n. 23058, 2016.
- [70] HAMBACH, M., VOLKMER, D. “Properties of 3D-printed fiber-reinforced Portland cement paste”, *Cement and Concrete Composites*, v. 79, pp. 62 – 70, 2017.
- [71] 3DSYSTEMS. *User Guide: Projet x60 Series 3D Printers*. Relatório técnico, .
- [72] 3DSYSTEMS. *Safety Data Sheet: VisiJet® PXL Core*. Relatório técnico, .
- [73] 3DSYSTEMS. *Safety Data Sheet: VisiJet® PXL*. Relatório técnico, .
- [74] Disponível em: <<http://chemicalland21.com/lifescience/agro/2-PYRROLIDONE.htm>>.
- [75] TEKBOND. *Ficha Técnica TEKBOND 791*. Relatório técnico.
- [76] MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley and Sons, 2001.

- [77] SEGAL, L., CREEELY, J. J., MARTIN, J. R., et al. “An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer”, *Textile Research Journal*, v. 29, pp. 786 – 794, 1959.
- [78] ASTM E2550-17. *Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry*. Standard, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
- [79] ASTM C1161-13. *Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature*. Standard, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- [80] ASADI-EYDIVAND, M., SOLATI-HASHJIN, M., SEYEDEH SARA SHAFIEI, S. M., et al. “Structure, Properties, and In Vitro Behavior of Heat-Treated Calcium Sulfate Scaffolds Fabricated by 3D Printing”, *PLoS ONE*, v. 11, n. 3, pp. 1–29, 2016.
- [81] FARZADI, A., WARAN, V., SOLATI-HASHJIN, M., et al. “Effect of Layer Printing Delay on Mechanical Properties and Dimensional Accuracy of 3D Printed Porous Prototypes in Bone Tissue Engineering”, *Ceramics International*, v. 41, pp. 8320–8330, 2015.
- [82] ZHOU, Z., MITCHELL, C. A., BUCHANAN, F. J., et al. “Effects of Heat Treatment on the Mechanical and Degradation Properties of 3D-Printed Calcium-Sulphate-Based Scaffolds”, *ISRN Biomaterials*, v. 2013, pp. 1–10, 2013.
- [83] STRYDOM, C., HUDSON-LAMB, D., POTGIETER, J., et al. “The thermal dehydration of synthetic gypsum”, *Thermochimica Acta*, v. 269-270, pp. 631 – 638, 1995.
- [84] FARZADI, A., SOLATI-HASHJIN, M., ASADI-EYDIVAND, M., et al. “Effect of Layer Thickness and Printing Orientation on Mechanical Properties and Dimensional Accuracy of 3D Printed Porous Samples for Bone Tissue Engineering”, *PLoS ONE*, v. 9, 2014.
- [85] HAN, M. G., KIM, S., LIU, S. X. “Synthesis and degradation behavior of poly(ethyl cyanoacrylate)”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, n. 7, pp. 1243 – 1251, 2008.
- [86] NEIRA, D. S. M. *Fibras de Sisal (Agave Sisalana) como isolante térmico de tubulações*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.

- [87] PINHEIRO, J. I. D., DA CUNHA, S. B., CARVAJAL, S. S. R., et al. *Estatística Básica: A Arte de Trabalhar com Dados*. Elsevier, 2009.

## Apêndice A

# Dados Obtidos do Ensaio de Flexão e de Porosidade Aparente

Serão apresentados neste Apêndice as médias obtidas para cada experimento relativo à tensão de ruptura obtido no ensaio de flexão e também as médias dos experimentos de porosidade aparente, junto à elas os desvios-padrão serão mostrados. Os valores obtidos para cada teste serão colocados logo após a tabela das médias para que o leitor possa averiguar.

## A.1 Tabela com a média dos valores de tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ) para os Experimentos

Experi- mentos	Adição de Fibra	Infiltração	Direção de Comprimento	Direção de Flexão	Média $\sigma_r$ (MPa)	Desvio- Padrão
1A	Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	1,701	0,145
2A	Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	16,965	2,643
3A	Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	1,805	0,209
4A	Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	16,342	2,643
5A	Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	1,644	0,122
6A	Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	17,037	2,912
7A	Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	1,199	0,225
8A	Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	27,028	8,168
9A	Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	2,938	0,228
10A	Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	17,974	1,498
11A	Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	2,915	0,228
12A	Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	13,113	2,396
13A	Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	1,584	0,200
14A	Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	11,617	1,277
15A	Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	1,719	0,478
16A	Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	16,534	1,006

## A.2 Tabela com os valores obtidos para tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ) dos corpos de prova fabricados

Adição de Fibra	Infiltração	Direção de Comprimento	Direção de Flexão	Tensão de Ruptura
Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	1,67
Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	1,53
Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	1,72
Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	1,88
Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	15,86
Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	18,42
Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	17,17
Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	16,41
Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	1,71
Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	1,64
Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	1,77
Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	2,11
Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	16,92
Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	15,92
Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	19,46
Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	16,07
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	1,74
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	1,65
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	1,71
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	1,47
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	21,3
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	16,49
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	15,37
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	14,98
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	1,02
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	1,46
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	0,97
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	0,85
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	19,7
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	38,73
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	23,87
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	39,36
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	1,38
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	1,35
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	1,22
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	1,35
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	20,04
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	26,71
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	19,12
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	28,7
Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	2,78
Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	2,87
Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	3,28
Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	2,83
Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	19,74
Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	18,61
Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	16,37
Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	17,18
Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	3,18
Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	2,66
Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	2,96
Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	2,86
Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	12,96
Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	14,28
Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	9,84
Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	15,38
Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	1,72
Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	1,29
Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	1,7
Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	1,63
Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	11,31
Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	10,94
Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	13,5
Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	10,71
Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	1,35
Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	1,76
Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	2,38
Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	1,38
Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	16,99
Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	17,64
Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	16,2
Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	15,31

### A.3 Tabela com a média dos valores de porosidade aparente ( $P_a$ ) para os Experimentos

Experi- mentos	Adição de Fibra	Infiltração	Direção de Comprimento	Direção de Flexão	Média (%)	Desvio- Padrão
1B	Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	38,35	1,26
2B	Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	8,72	0,98
3B	Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	32,06	2,06
4B	Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	6,80	3,20
5B	Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	36,06	2,05
6B	Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	7,11	2,27
7B	Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	58,07	7,13
8B	Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	24,14	4,04
9B	Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	33,24	1,47
10B	Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	6,17	0,83
11B	Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	28,80	1,95
12B	Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	3,12	0,76
13B	Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	33,27	1,47
14B	Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	3,27	0,46
15B	Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	34,36	3,60
16B	Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	4,61	0,64

## A.4 Tabela com os valores obtidos para porosidade aparente ( $P_a$ ) dos corpos de prova fabricados

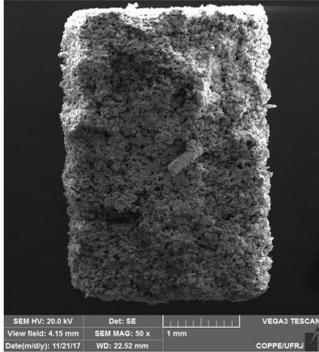
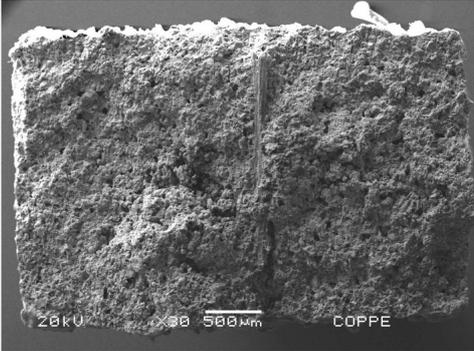
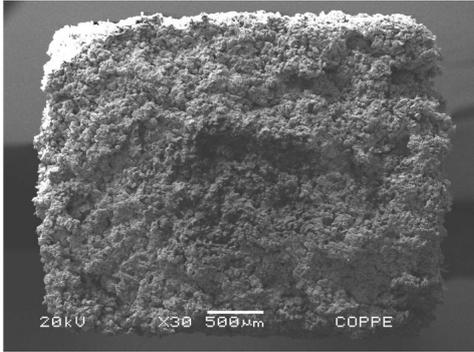
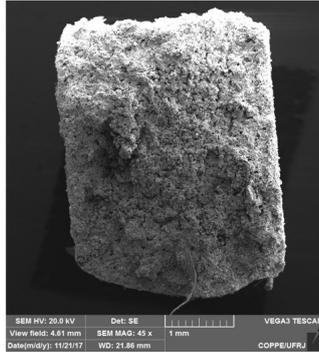
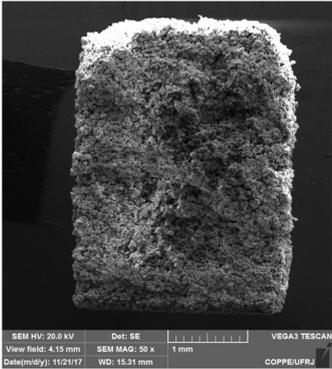
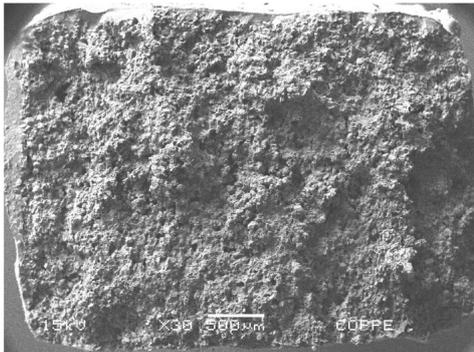
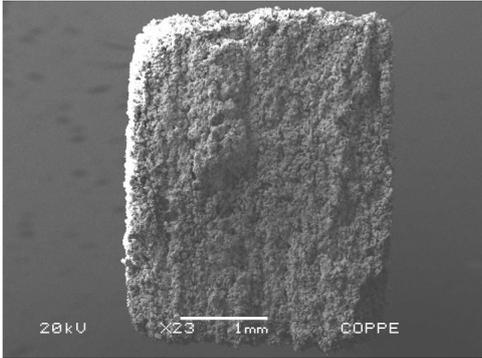
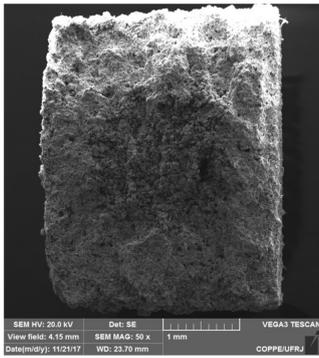
Adição de Fibra	Infiltração	Direção de Comprimento	Direção de Flexão	Porosidade Aparente
Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	39,21
Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	37,29
Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	39,66
Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	37,26
Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	8,65
Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	10,05
Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	7,76
Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	8,29
Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	34,46
Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	29,68
Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	32,81
Com (+1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	31,18
Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	4,61
Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	3,55
Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	10,45
Com (+1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	8,27
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	36,72
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	36,64
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	37,73
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	33,06
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	4,77
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	7,67
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	9,98
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	5,94
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	64,50
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	62,02
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	56,96
Com (+1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	48,36
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	22,65
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	20,00
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	29,58
Com (+1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	24,09
Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	34,72
Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	32,93
Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	31,34
Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Vertical (+1)	33,99
Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	6,90
Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	5,00
Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	6,61
Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Vertical (+1)	6,15
Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	28,73
Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	30,37
Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	30,04
Sem (-1)	Sem (-1)	X (-1)	Horizontal (-1)	26,08
Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	3,29
Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	3,25
Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	2,08
Sem (-1)	Com (+1)	X (-1)	Horizontal (-1)	3,89
Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	34,50
Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	33,63
Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	31,13
Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	33,78
Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	3,16
Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	3,31
Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	3,86
Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Horizontal (-1)	2,74
Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	32,79
Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	32,08
Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	32,89
Sem (-1)	Sem (-1)	Y (+1)	Vertical (+1)	39,75
Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	3,68
Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	4,94
Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	5,13
Sem (-1)	Com (+1)	Y (+1)	Vertical (+1)	4,68

# Apêndice B

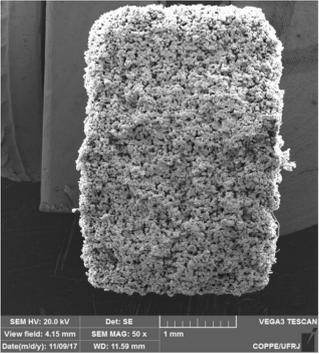
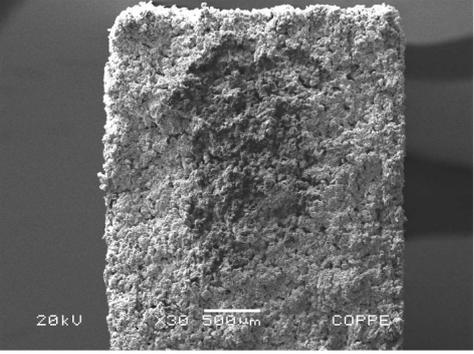
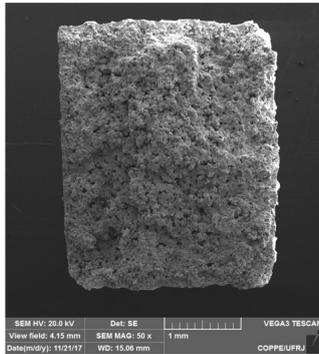
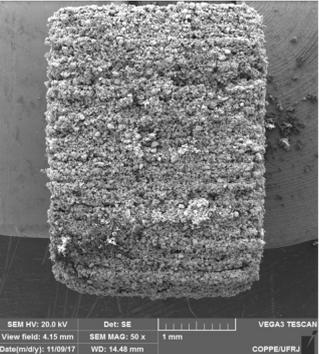
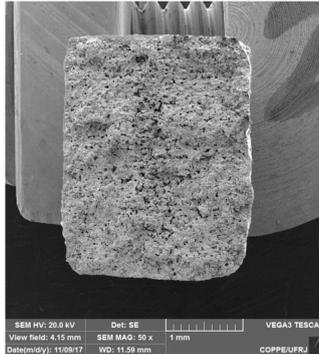
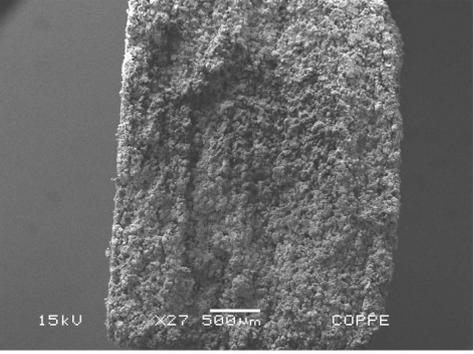
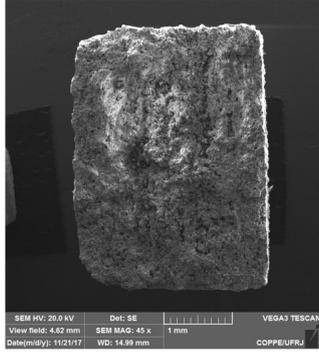
## Imagens de Microscopia Eletrônica

Este Apêndice apresenta as imagens obtidas por meio de microscopia eletrônica para a superfície de fratura dos corpos de prova testados no ensaio de flexão. As ampliações iniciais, de 500x e de 1000x, poderão ser vistas em sequência. Para cada um destes aumentos, é mostrado a imagem de um corpo de prova relativo a cada experimento.

## B.1 Pequena ampliação para a superfície de fratura dos corpos de prova com fibras.

		Com adição de Fibras	
		Sem Infiltração	Com Infiltração
X	Vertical	 <p>SEM HV: 20.0 kV Det: SE VEGA3 TESCAN View field: 4.15 mm SEM MAG: 50 x 1 mm Date(m/d/y): 11/21/17 WD: 22.52 mm COPPE/UF RJ</p>	 <p>20 kV X30 500µm COPPE</p>
X	Horizontal	 <p>20kU X30 500µm COPPE</p>	 <p>SEM HV: 20.0 kV Det: SE VEGA3 TESCAN View field: 4.61 mm SEM MAG: 45 x 1 mm Date(m/d/y): 11/21/17 WD: 21.88 mm COPPE/UF RJ</p>
Y	Vertical	 <p>SEM HV: 20.0 kV Det: SE VEGA3 TESCAN View field: 4.15 mm SEM MAG: 50 x 1 mm Date(m/d/y): 11/21/17 WD: 15.31 mm COPPE/UF RJ</p>	 <p>15kU X30 500µm COPPE</p>
Y	Horizontal	 <p>20kU X23 1mm COPPE</p>	 <p>SEM HV: 20.0 kV Det: SE VEGA3 TESCAN View field: 4.15 mm SEM MAG: 50 x 1 mm Date(m/d/y): 11/21/17 WD: 23.70 mm COPPE/UF RJ</p>

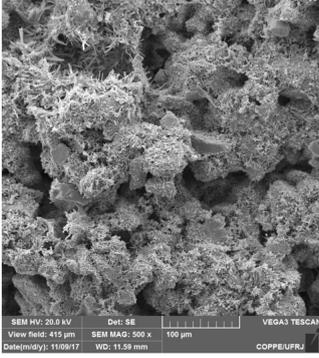
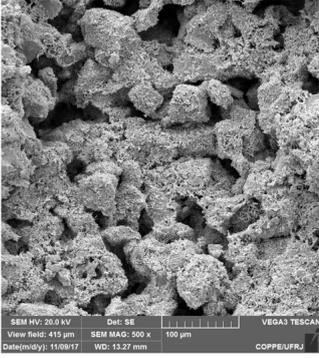
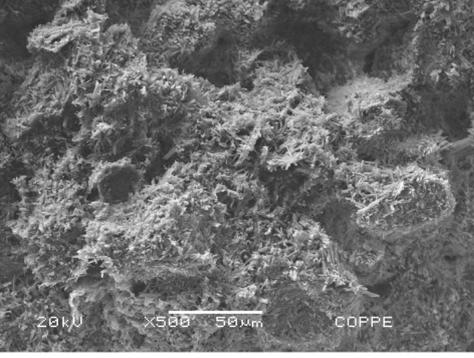
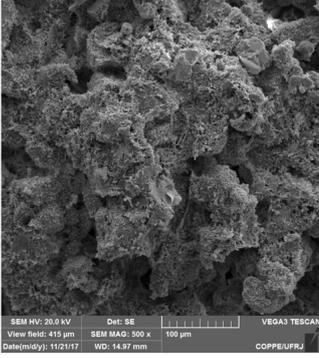
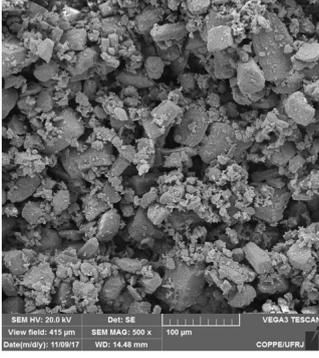
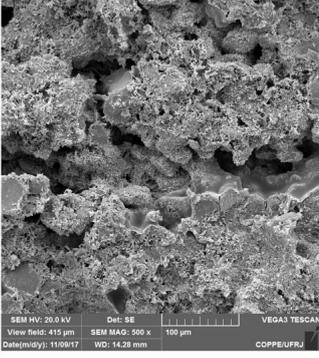
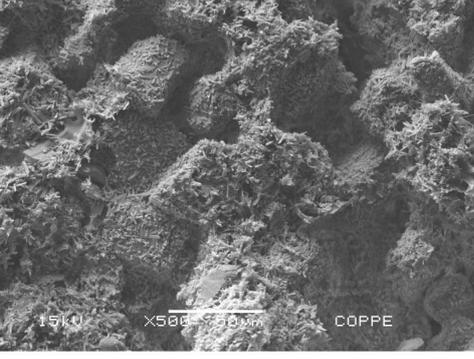
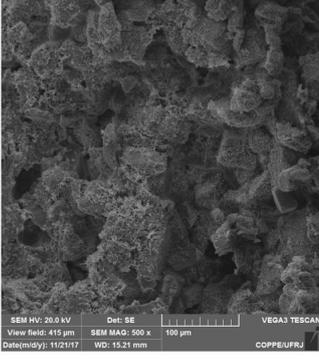
## B.2 Pequena ampliação para a superfície de fratura dos corpos de prova sem fibras.

		Sem adição de Fibras	
		Sem Infiltração	Com Infiltração
X	Vertical		
X	Horizontal		
Y	Vertical		
Y	Horizontal		

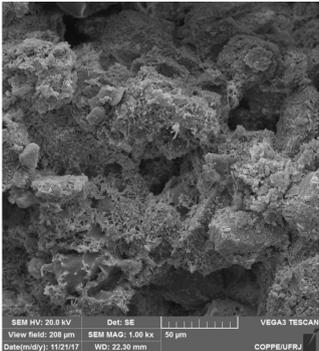
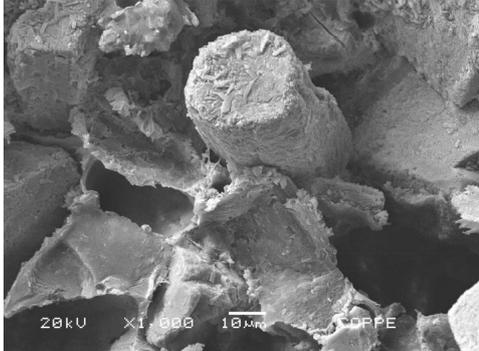
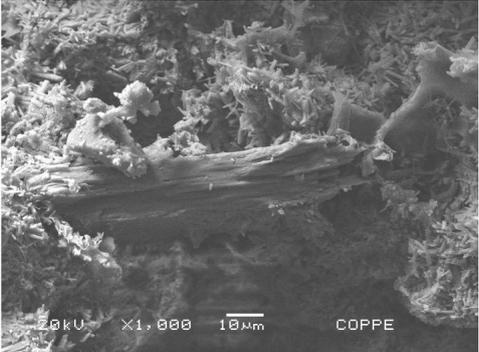
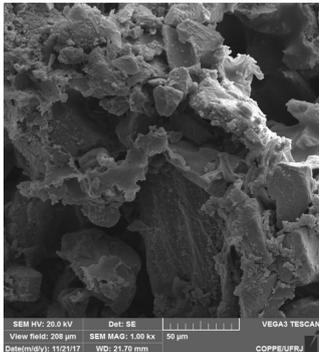
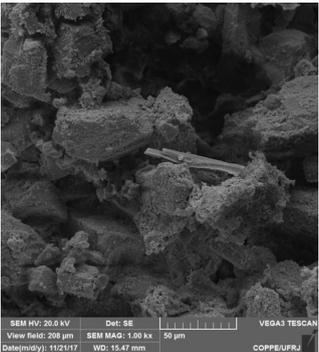
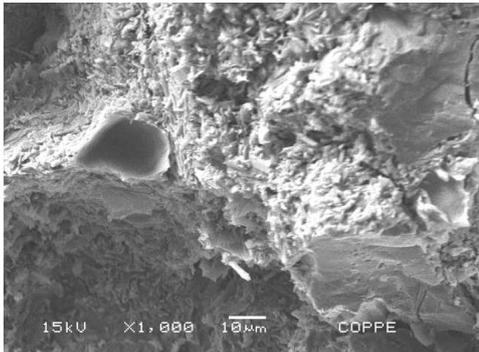
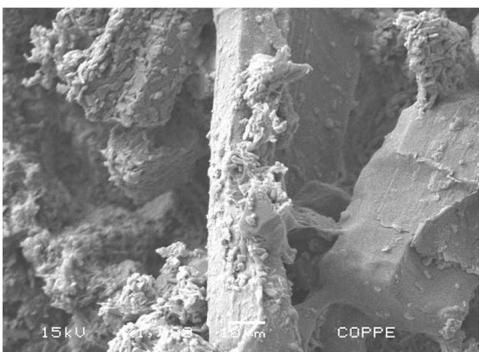
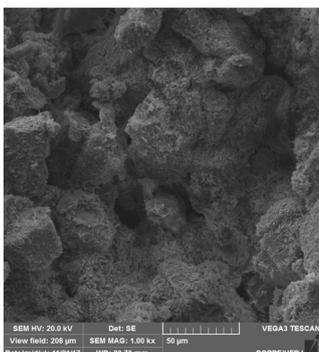
### B.3 Ampliação de 500x para a superfície de fratura dos corpos de prova com fibras.

		Com adição de Fibras	
		Sem Infiltração	Com Infiltração
X	Vertical		
X	Horizontal		
Y	Vertical		
Y	Horizontal		

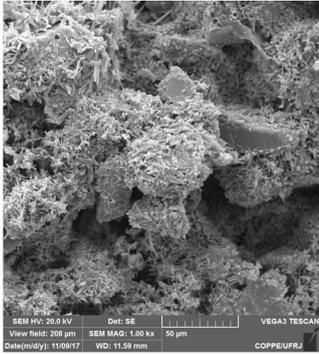
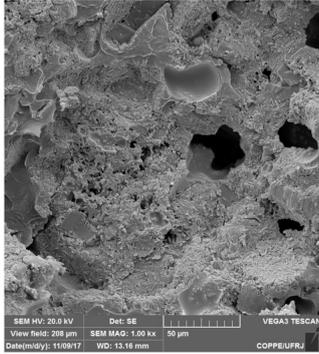
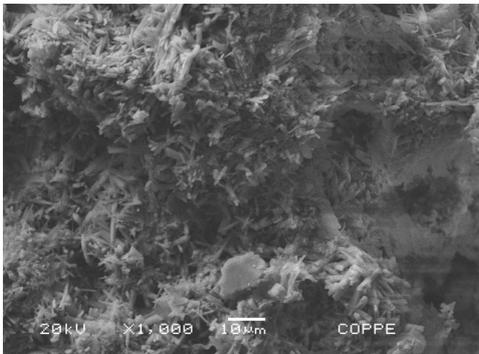
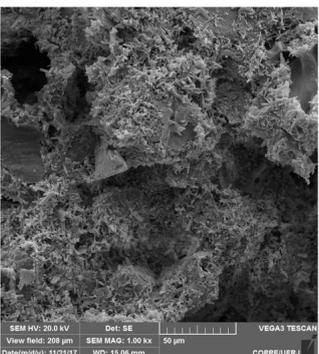
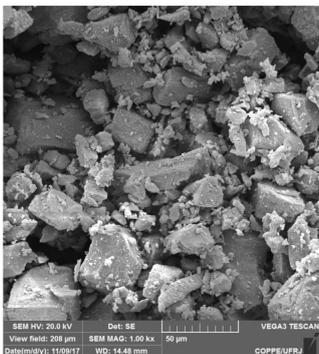
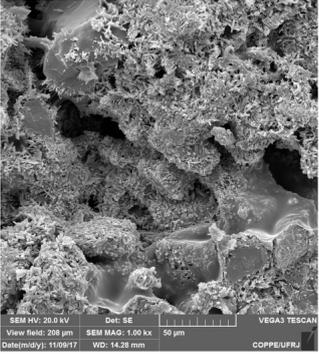
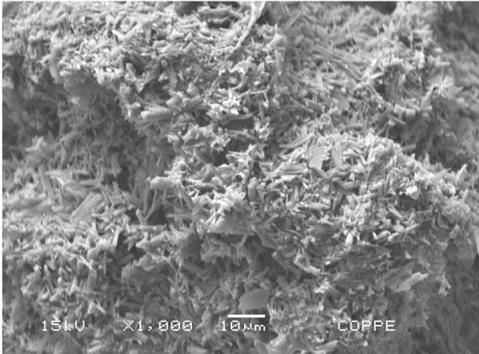
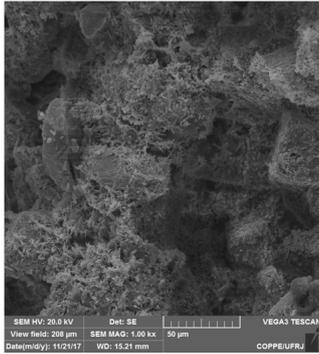
## B.4 Ampliação de 500x para a superfície de fratura dos corpos de prova sem fibras.

		Sem adição de Fibras	
		Sem Infiltração	Com Infiltração
X	Vertical		
X	Horizontal		
Y	Vertical		
Y	Horizontal		

## B.5 Ampliação de 1000x para a superfície de fratura dos corpos de prova com fibras.

		Com adição de Fibras	
		Sem Infiltração	Com Infiltração
X	Vertical		
X	Horizontal		
Y	Vertical		
Y	Horizontal		

## B.6 Ampliação de 1000x para a superfície de fratura dos corpos de prova sem fibras.

		Sem adição de Fibras	
		Sem Infiltração	Com Infiltração
X	Vertical		
X	Horizontal		
Y	Vertical		
Y	Horizontal		

# Apêndice C

## Análise de Variância

ANOVA é um método estatístico que tem como objetivo averiguar se há uma diferença entre as médias de uma variável de saída de acordo com a variação dos níveis de um ou mais fatores de entrada. Este método é feito com base na variação total dos dados de acordo com a comparação das variação dentro de um grupo e a variação entre grupos. Portanto, a partir desta análise, pode-se assumir duas hipóteses possíveis para cada fator e interação entre eles [87]:

- $H_0$ : hipótese nula - a média da variável de saída é igual independentemente da variação do nível do fator ou da interação em análise.
- $H_1$ : hipótese alternativa - a média da variável de saída varia devido à variação do nível do fator ou da interação em análise.

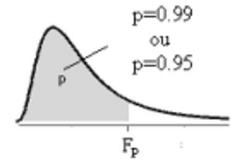
Para definir qual hipótese deve ser aceita, a distribuição F de Fisher-Snedecor (Anexo I) é utilizada para determinar o valor crítico de  $F_{1-\alpha}$  de acordo com os graus de liberdade (G.L.),  $v_1$  (numerador) e  $v_2$  (denominador), utilizados no planejamento de experimentos e onde  $\alpha$  é o nível de significância adotado. O grau de liberdade  $v_1$  corresponde ao número de níveis ( $a, b, c, \dots$ ) de um determinado fator (A, B, C...) menos um, enquanto que  $v_2$  corresponde ao a  $abc \dots (n - 1)$ , onde  $n$  é o número de réplicas para cada experimento [76, 87].

Caso o valor de F observado ( $F_{obs}$ ) da fonte de variação, calculado na Tabela C.1 de quatro fatores, for maior que o  $F_{1-\alpha}$  a hipótese nula pode ser rejeitada. De maneira mais direta: a partir do F calculado, pode ser obtido o  $p - valor$  que é a área da cauda da curva da distribuição F à direita do valor correspondente ao F observado, logo caso  $p - valor$  for menor que o nível de significância  $\alpha$  pode-se aceitar a hipótese alternativa [76, 87].

Tabela C.1: Tabela de análise de variância.

Fonte de Variação	Soma Quad.	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	Fator F
A	$SS_A$	a-1	$MS_A = \frac{SS_A}{a-1}$	$F_{obs} = \frac{MS_A}{MS_E}$
B	$SS_B$	b-1	$MS_B = \frac{SS_B}{b-1}$	$F_{obs} = \frac{MS_B}{MS_E}$
C	$SS_C$	c-1	$MS_C = \frac{SS_C}{c-1}$	$F_{obs} = \frac{MS_C}{MS_E}$
D	$SS_D$	d-1	$MS_D = \frac{SS_D}{d-1}$	$F_{obs} = \frac{MS_D}{MS_E}$
A x B	$SS_{AB}$	(a-1)(b-1)	$MS_{AB} = \frac{SS_{AB}}{(a-1)(b-1)}$	$F_{obs} = \frac{MS_{AB}}{MS_E}$
A x C	$SS_{AC}$	(a-1)(c-1)	$MS_{AC} = \frac{SS_{AC}}{(a-1)(c-1)}$	$F_{obs} = \frac{MS_{AC}}{MS_E}$
A x D	$SS_{AD}$	(a-1)(d-1)	$MS_{AD} = \frac{SS_{AD}}{(a-1)(d-1)}$	$F_{obs} = \frac{MS_{AD}}{MS_E}$
B x C	$SS_{BC}$	(b-1)(c-1)	$MS_{BC} = \frac{SS_{BC}}{(b-1)(c-1)}$	$F_{obs} = \frac{MS_{BC}}{MS_E}$
B x D	$SS_{BD}$	(b-1)(d-1)	$MS_{BD} = \frac{SS_{BD}}{(b-1)(d-1)}$	$F_{obs} = \frac{MS_{BD}}{MS_E}$
C x D	$SS_{CD}$	(c-1)(d-1)	$MS_{CD} = \frac{SS_{CD}}{(c-1)(d-1)}$	$F_{obs} = \frac{MS_{CD}}{MS_E}$
AxBxC	$SS_{ABC}$	(a-1)(b-1)(c-1)	$MS_{ABC} = \frac{SS_{ABC}}{((a-1)(b-1)(c-1))}$	$F_{obs} = \frac{MS_{ABC}}{MS_E}$
AxBxD	$SS_{ABD}$	(a-1)(b-1)(d-1)	$MS_{ABD} = \frac{SS_{ABD}}{((a-1)(b-1)(d-1))}$	$F_{obs} = \frac{MS_{ABD}}{MS_E}$
AxCxD	$SS_{ACD}$	(a-1)(c-1)(d-1)	$MS_{ACD} = \frac{SS_{ACD}}{((a-1)(c-1)(d-1))}$	$F_{obs} = \frac{MS_{ACD}}{MS_E}$
BxCxD	$SS_{BCD}$	(b-1)(c-1)(d-1)	$MS_{BCD} = \frac{SS_{BCD}}{((b-1)(c-1)(d-1))}$	$F_{obs} = \frac{MS_{BCD}}{MS_E}$
AxBxCxD	SS	(a-1)(b-1)(c-1)(d-1)	$MS_{ABCD} = \frac{SS_{ABCD}}{((a-1)(b-1)(c-1)(d-1))}$	$F_{obs} = \frac{MS_{ABCD}}{MS_E}$
Erro	$SS_E$	abcd(n-1)	$MS_E$	
Total	$SS_T$	abcdn-1		

# Anexo I: Distribuição F de Fisher-Snedecor



Fornece os quantis  $F_{0,95}$  (em cima) e  $F_{0,99}$  (em baixo) em função do n° de g.l. numerador  $v_1$  (coluna) e do n° de g.l. denominador  $v_2$  (linha)  
 F tem distribuição F com  $v_1$  g.l. no numerador e  $v_2$  g.l. no denominador  $P(F \leq F_{0,95}) = 0,95$  e  $P(F \leq F_{0,99}) = 0,99$

$v_2 \backslash v_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	40	60	120	$\infty$
1	161,45 4052,18	199,50 4999,50	215,71 5403,35	224,58 5624,58	230,16 5763,65	233,99 5858,99	236,77 5928,36	238,88 5981,07	240,54 6022,47	241,88 6055,85	248,01 6208,73	251,14 6286,78	252,20 6313,03	253,25 6339,39	254,31 6365,76
2	18,51 98,50	19,00 99,00	19,16 99,17	19,25 99,25	19,30 99,30	19,33 99,33	19,35 99,36	19,37 99,37	19,38 99,39	19,40 99,40	19,45 99,45	19,47 99,47	19,48 99,48	19,49 99,49	19,50 99,50
3	10,13 34,12	9,55 30,82	9,28 29,46	9,12 28,71	9,01 28,24	8,94 27,91	8,89 27,67	8,85 27,49	8,81 27,35	8,79 27,23	8,79 26,69	8,66 26,41	8,59 26,32	8,57 26,22	8,53 26,13
4	7,71 21,20	6,94 18,00	6,59 16,69	6,39 15,98	6,26 15,52	6,16 15,21	6,09 14,98	6,04 14,80	6,00 14,66	5,96 14,55	5,80 14,02	5,72 13,75	5,69 13,65	5,66 13,56	5,63 13,46
5	6,61 16,26	5,79 13,27	5,41 12,06	5,19 11,39	5,05 10,97	4,95 10,67	4,88 10,46	4,82 10,29	4,77 10,16	4,74 10,05	4,56 9,55	4,46 9,29	4,43 9,20	4,40 9,11	4,37 9,02
6	5,99 13,75	5,14 10,92	4,76 9,78	4,53 9,15	4,39 8,75	4,28 8,47	4,21 8,26	4,15 8,10	4,10 7,98	4,06 7,87	3,87 7,40	3,77 7,14	3,74 7,06	3,70 6,97	3,67 6,88
7	5,59 12,25	4,74 9,55	4,35 8,45	4,12 7,85	3,97 7,46	3,87 7,19	3,79 6,99	3,73 6,84	3,68 6,72	3,64 6,62	3,44 6,16	3,34 5,91	3,30 5,82	3,27 5,74	3,23 5,65
8	5,32 11,26	4,46 8,65	4,07 7,59	3,84 7,01	3,69 6,63	3,58 6,37	3,50 6,18	3,44 6,03	3,39 5,91	3,35 5,81	3,15 5,36	3,04 5,12	3,01 5,03	2,97 4,95	2,93 4,86
9	5,12 10,56	4,26 8,02	3,86 6,99	3,63 6,42	3,48 6,06	3,37 5,80	3,29 5,61	3,23 5,47	3,18 5,35	3,14 5,26	2,94 4,81	2,83 4,57	2,79 4,48	2,75 4,40	2,71 4,31
10	4,96 10,04	4,10 7,56	3,71 6,55	3,48 5,99	3,33 5,64	3,22 5,39	3,14 5,20	3,07 5,06	3,02 4,94	2,98 4,85	2,77 4,41	2,66 4,17	2,62 4,08	2,58 4,00	2,54 3,91
20	4,35 8,10	3,49 5,85	3,10 4,94	2,87 4,43	2,71 4,10	2,60 3,87	2,51 3,70	2,45 3,56	2,39 3,46	2,35 3,37	2,12 2,94	2,12 2,69	1,99 2,61	1,95 2,52	1,90 2,42
40	4,08 7,31	3,23 5,18	2,84 4,31	2,61 3,83	2,45 3,51	2,34 3,29	2,25 3,12	2,18 2,99	2,12 2,89	2,08 2,80	1,84 2,37	1,69 2,11	1,64 2,02	1,58 1,92	1,51 1,81
60	4,00 7,08	3,15 4,98	2,76 4,13	2,53 3,65	2,37 3,34	2,25 3,12	2,17 2,95	2,10 2,82	2,04 2,72	1,99 2,63	1,75 2,20	1,59 1,94	1,53 1,84	1,47 1,73	1,39 1,60
120	3,92 6,85	3,07 4,79	2,68 3,95	2,45 3,48	2,29 3,17	2,18 2,96	2,09 2,79	2,02 2,66	1,96 2,56	1,91 2,47	1,66 2,03	1,50 1,76	1,43 1,66	1,35 1,53	1,25 1,38
$\infty$	3,84 6,64	3,00 4,61	2,61 3,78	2,37 3,32	2,21 3,02	2,10 2,80	2,01 2,64	1,94 2,51	1,88 2,41	1,83 2,32	1,57 1,88	1,39 1,59	1,32 1,47	1,22 1,33	1,02 1,03

Obs.: O quantil  $F_p$  correspondente a  $v_1$  g.l. no numerador e  $v_2$  g.l. no denominador coincide com o inverso do quantil  $F_{1-p}$  correspondente a  $v_2$  g.l. no numerador e  $v_1$  g.l. no denominador.