

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÕES E CORRELAÇÕES DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS,
MECÂNICAS E DE CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE POLÍMEROS
UTILIZADOS EM PROCESSO DE IMPRESSÃO 3D POR FFF**

Larissa Cristina Sanchez

São Carlos – SP

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÕES E CORRELAÇÕES DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS,
MECÂNICAS E DE CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE POLÍMEROS
UTILIZADOS EM PROCESSO DE IMPRESSÃO 3D POR FFF**

Larissa Cristina Sanchez

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dr^a. Lidiane Cristina Costa

Coorientadora: Dr^a. Sílvia Helena Prado Bettini

Agência Financiadora: CNPq

Processo: 134653/2016-5

São Carlos – SP

2018

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Fátima e Tadeu.

Aos meus irmãos, Andressa e Gustavo.

Às minhas sobrinhas, Laura e Maia, meus alívios diante dos momentos difíceis.

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”

(George Bernard Shaw)

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

(2015)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

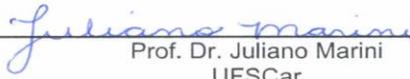
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Larissa Cristina Sanchez, realizada em 03/09/2018:



Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa
UFSCar



Prof. Dr. Juliano Marini
UFSCar



Prof. Dr. Márcio Kobayashi
AFINKO

AGRADECIMENTOS

Às professoras Dra. Lidiane Cristina Costa e Dra. Sílvia Helena Prado Bettini, pela oportunidade, orientação, apoio, confiança, amizade, ensinamentos e paciência ao longo desse trabalho. Vocês são exemplos de mulheres, engenheiras, professoras e pesquisadoras para mim. Obrigada!

Ao Dr. Cesar Beatrice por todo apoio, discussões, aprendizado, conversas e ajuda em muitos momentos no desenvolvimento deste trabalho. Não tenho palavras para agradecer.

Ao Prof. Dr. Juliano Marini pelo treinamento nos reômetros e por sempre estar disponível para discussões e questionamentos quanto à interpretação dos resultados de reologia.

À minha família, que sempre me inspirou em seguir em frente mesmo diante das dificuldades, que sempre me ensinou que devemos dar nosso melhor em qualquer atividade que nos comprometemos e que sempre me apoiou nos momentos conturbados que pareciam sem fim e comemorou comigo os momentos de alegrias e realizações. Obrigada por acreditarem em mim e nas minhas escolhas.

Ao Alexander, companheiro inestimável que tem me ensinado muito sobre a vida e sobre companheirismo. Obrigada por todo apoio, sempre, até mesmo nos momentos mais simples. Você me faz acreditar em mim mesma e me motiva a sempre ir um passo além. Obrigada.

Aos amigos do grupo de pesquisa e agregados: Thômas, Luiza, Lívia, Talita, Joice, Víctor, Márcio e Julia Flores pela convivência, apoio, trocas de experiência, momentos de descontração e amizade, que tornaram diversos momentos mais leves ao longo destes anos.

Aos alunos de iniciação científica Julia Emy Nojima e Fernando Duarte por toda ajuda essencial ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos Osvaldo, Fernando, Lourival e Osvaldinho pelos treinamentos e disposição em sempre ajudar com os equipamentos do laboratório.

À Stephani Stamboroski, grande amiga que mesmo de longe me ajudou muito com o programa de gerenciamento de referências.

À UFSCar, DEMa e PPG-CEM pela possibilidade de realização deste trabalho e pela utilização das instalações e equipamentos.

Ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), pelas análises de reometria capilar e pela injeção dos corpos de prova utilizados neste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida (Processo 134653/2016-5) e apoio financeiro.

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

RESUMO

Recentemente tem se observado um grande interesse no processo de manufatura aditiva (AM), a Fabricação por Filamento Fundido (FFF) é um dos processos baseados em extrusão mais importantes comercialmente. O sucesso desta tecnologia depende da escolha correta dos materiais e dos parâmetros de processo utilizados. Este projeto de mestrado teve como objetivo o modelamento do processo, a fim de compreender o comportamento sob fluxo do polímero durante a impressão 3D. As características reológicas e morfológicas dos materiais foram correlacionadas às propriedades mecânicas e de acabamento superficiais das peças. Em uma primeira etapa foram avaliados *grades* comerciais de filamentos de ABS e de PLA naturais. Na segunda etapa foram avaliados um PLA natural e um PLA com pigmentação branca quanto à cinética de cristalização. Além disso, as variáveis de processo foram determinadas por um planejamento estatístico composto central, com as variáveis independentes (temperatura de impressão e velocidade de processo) e as respostas (porcentagem de cristalinidade e propriedades mecânicas em flexão). Os resultados revelaram que as taxas de cisalhamento típicas do processo estão entre 800 e 1600 s⁻¹ e que para esta faixa o comportamento do polímero pode ser descrito pela Lei das Potências. Obteve-se também que o processo FFF é sensível à variação da taxa de cisalhamento, e materiais com maior elasticidade e cinética de cristalização mais rápida tendem a apresentar melhor qualidade superficial do impresso. O estudo da cinética de cristalização do PLA mostrou que, apesar do pigmento do material de coloração branca não interferir nas propriedades reológicas do material, o mesmo altera a cinética de cristalização da matriz, elevando o potencial de cristalinidade.

Palavras-chave: impressão 3D; manufatura aditiva; reologia; cristalização.

ABSTRACT

EVALUATIONS AND CORRELATIONS OF REOLOGICAL, MECHANICAL PROPERTIES AND CRYSTALLIZATION KINETICS OF POLYMERS USED IN 3D PRINTING PROCESS BY FFF

Recently there has been an interest increase in the additive manufacturing process (AM), Fused Filament Fabrication (FFF) is one of the most commercially important extrusion-based process. The success of this technology depends on the correct choice of materials and process parameters used. This master's project aimed at modeling the process in order to understand the behavior under flow of the polymer during 3D printing. The rheological and morphological characteristics of the materials were correlated to the mechanical and surface finishing properties of the pieces. In a first step, a commercial grade of natural ABS and PLA filaments were evaluated. In the second stage, a natural PLA and a white pigmented PLA were evaluated for crystallization kinetics. In addition, the process variables were determined according to a central composite statistical design, with the independent variables (printing temperature and process speed) and responses (percentage of crystallinity and flexural mechanical properties). The results revealed that the typical shear rates of the process are between 800 and 1,600 s⁻¹ and for this range the behavior of the polymer can be described by the Power Law. It was obtained that the FFF process is sensitive to shear rate variation, and materials with higher elasticity and faster crystallization kinetics tend to have better surface quality of the form. The study of the crystallization kinetics of PLA showed that, although the pigment of the white coloring material does not interfere in the rheological properties of the material, it alters the crystallization kinetics of the matrix, increasing the crystallinity potential.

Keywords: 3D printing; additive manufacturing; rheology; crystallization.

PUBLICAÇÕES

Periódicos Internacionais:

- SANCHEZ, L.C.; BEATRICE, C.A.G.; LOTTI, C.; MARINI, J.; BETTINI, S.H.P.; COSTA, L.C. Rheological approach for a FFF additive manufacturing printer. Submitted to **Additive Manufacturing**.

Congressos Nacionais:

- SANCHEZ, L.C.; MARINI, J.; COSTA, L.C.; BETTINI, S.H.P. Caracterização Térmica e Reológica de Poli(Ácido Lático) (PLA) Utilizado na Manufatura Aditiva por FDM. In: 14° Congresso Brasileiro de Polímeros. Águas de Lindóia – SP. Outubro, 2017.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxiii
SÍMBOLOS E ABREVIações	xxx
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVOS GERAIS.....	2
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Manufatura Aditiva.....	5
2.1.1. Fabricação por Filamento Fundido (FFF)	6
2.1.2. Etapas	9
2.1.3. Vantagens e Desvantagens.....	10
2.2. Polímeros	13

2.2.1. Poli(ácido láctico) – PLA	13
2.2.2. Acrilonitrila Butadieno Estireno – ABS	18
2.3. Reologia.....	20
2.3.1. Equações Constitutivas para Polímeros	21
2.3.2. Reometria Capilar	26
2.3.3. Modelamento Reológico no Processo FFF	29
2.4. Qualidade Final das Peças Impressas.....	32
2.5. Cristalização em polímeros.....	35
2.5.1. Cinética de Cristalização Quiescente e Não-Isotérmica .	46
2.5.2. Teorias de Cinética de Cristalização Induzida por Fluxo	47
2.5.3. Efeito da Adição de Agentes Nucleantes e da Cristalização nas Peças Impressas	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1. Materiais	53
3.2. Métodos	53
3.2.1. Impressora	53
3.2.2. Primeira Etapa	54

3.2.2.1. Taxa de cisalhamento aplicada em uma impressora 3D FFF	56
3.2.2.1.1. Determinação da taxa de cisalhamento por meio da taxa de alimentação do filamento	56
3.2.2.1.2. Determinação da taxa de cisalhamento por meio da conservação da vazão mássica do filamento	57
3.2.2.2. Caracterização reológica dos filamentos	57
3.2.2.3. Avaliação da qualidade de impressão.....	59
3.2.2.3.1. Análise superficial de amostras cúbicas impressas	59
3.2.2.3.2. Análise superficial e dimensional de padrões de calibração impressos	60
3.2.2.4. Determinação da arquitetura de preenchimento	61
3.2.2.4.1. Preparação dos corpos de prova	61
3.2.2.4.2. Ensaio sob flexão.....	63
3.2.3. Segunda Etapa.....	63
3.2.3.1. Planejamento experimental.....	66
3.2.3.2. Caracterização do pigmento	68
3.2.3.3. Caracterização reológica dos filamentos	69
3.2.3.4. Cinética de cristalização não-isotérmica.....	70

3.2.3.4.1.	Por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	70
3.2.3.4.2.	Por microscopia ótica de luz polarizada (MOLP)...	71
3.2.3.4.3.	Por reometria.....	72
3.2.3.5.	Avaliação dos corpos de prova impressos	72
3.2.3.5.1.	Impressão dos corpos de prova	72
3.2.3.5.2.	Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) – avaliação de possível degradação	73
3.2.3.5.3.	Avaliação da cristalinidade em diferentes regiões dos corpos de prova impressos.....	74
3.2.3.5.4.	Microscopia eletrônica de varredura.....	75
3.2.3.5.5.	Ensaio sob flexão	76
3.2.3.6.	Avaliação da qualidade de impressão	76
3.2.3.6.1.	Análise superficial das amostras de flexão.....	76
3.2.3.6.2.	Análise superficial e dimensional de padrões de calibração impressos.....	76
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
4.1.	Primeira Etapa	79
4.1.1.	Taxa de cisalhamento aplicada em uma impressora 3D	
FFF	79	

4.1.1.1. Determinação da taxa de cisalhamento por meio da taxa de alimentação do filamento	81
4.1.1.2. Determinação da taxa de cisalhamento por meio da conservação da vazão mássica do filamento	83
4.1.2. Caracterização reológica dos filamentos	88
4.1.2.1. Propriedades reológicas em regime permanente	89
4.1.2.2. Propriedades reológicas dinâmicas	95
4.1.2.3. Fluência e recuperação elástica.....	98
4.1.3. Avaliação da qualidade de impressão	100
4.1.3.1. Análise superficial de amostras cúbicas impressas	100
4.1.3.2. Análise superficial e dimensional de padrões de calibração impressos	103
4.1.4. Determinação da melhor geometria de preenchimento	108
4.1.4.1. Ensaio sob flexão.....	108
4.1.5. Conclusões Parciais	116
4.2. Segunda Etapa.....	118
4.2.1. Caracterização do pigmento.....	118
4.2.2. Caracterização reológica dos filamentos	122
4.2.2.1. Propriedades reológicas em regime permanente ..	122

4.2.2.2.	Propriedades reológicas dinâmicas.....	125
4.2.2.3.	Fluência e recuperação elástica	129
4.2.3.	Cinética de cristalização não-isotérmica	131
4.2.3.1.	Por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	131
4.2.3.2.	Por microscopia ótica de luz polarizada (MOLP)....	147
4.2.3.3.	Por reometria.....	150
4.2.4.	Avaliação dos corpos de prova impressos.....	156
4.2.4.1.	Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) – avaliação de possível degradação	157
4.2.4.2.	Avaliação da cristalinidade em diferentes regiões dos corpos de prova impressos	162
4.2.4.3.	Microscopia eletrônica de varredura.....	173
4.2.4.4.	Ensaio sob flexão	178
4.2.4.5.	Avaliação da qualidade de impressão	185
4.2.4.5.1.	Análise superficial das amostras de flexão.....	185
4.2.4.5.2.	Análise superficial e dimensional de padrões de calibração impressos.....	196
5	CONCLUSÕES	203
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	207

7 REFERÊNCIAS	209
APÊNDICE A.....	223
APÊNDICE B.....	227

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades físicas dos diferentes tipos de PLA, sendo o PDLA um material com mais de 8% de isômero D, o PLA um material com pequena quantidade de isômero D e o PLLA um material constituído apenas por isômero L [24].	15
Tabela 2.2 – Modelos de viscosidade, suas respectivas equações e as regiões da curva de viscosidade por taxa de cisalhamento que esses modelos descrevem.....	23
Tabela 3.3 – Parâmetros de processo de injeção.	62
Tabela 3.4 – Parâmetros definidos para a impressão dos corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos.	62
Tabela 3.5 – Matriz do planejamento composto central 2^2 com $\alpha = 2$ adotada neste estudo.....	67
Tabela 3.6 – Parâmetros definidos para a impressão dos corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos de flexão deste estudo.	73
Tabela 3.7 – Condições de ensaio de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).	74
Tabela 4.8 – Velocidades de processo pré-determinadas pelo software CuraEngine, velocidade do filamento medida, taxa de cisalhamento calculada no bico de impressão de uma impressora FFF Sethi 3D S3. Os cálculos foram feitos utilizando os dados obtidos para o ABS e considerando fluido Newtoniano.	82
Tabela 4.9 – Velocidades de processo pré-determinadas pelo software CuraEngine, velocidade do filamento medida para o ABS e taxa de	

cisalhamento, para um fluido Newtoniano, calculada no bico de impressão de uma impressora FFF Sethi 3D S3.	86
Tabela 4.10 – Velocidades de processo pré-determinadas pelo software CuraEngine, vazão mássica medida para o ABS e taxa de cisalhamento, para um fluido Newtoniano, calculada no bico de impressão de uma impressora FFF Sethi 3D S3.	87
Tabela 4.11 – Parâmetros reológicos obtidos pelo ajuste da Lei das Potências: ABS a 235°C e PLA a 210°C.....	90
Tabela 4.12 – Velocidades de processo pré-determinadas pelo software CuraEngine, velocidade do filamento medida, taxa de cisalhamento calculada e corrigida no bico de impressão de uma impressora FFF Sethi 3D S3. Os cálculos foram feitos utilizando os dados obtidos para o ABS.....	91
Tabela 4.13 – Velocidades de processo pré-determinadas pelo software CuraEngine, velocidade do filamento medida para o ABS e taxa de cisalhamento corrigida no bico de impressão de uma impressora FFF Sethi 3D S3.....	92
Tabela 4.14 – Velocidades de processo pré-determinadas pelo software CuraEngine, vazão mássica medida para o ABS e taxa de cisalhamento calculada no bico de impressão de uma impressora FFF Sethi 3D S3.	93
Tabela 4.15 – Parâmetros reológicos dinâmicos obtidos para: ABS a 235°C e PLA a 210°C.....	97
Tabela 4.16 – Resultados da deformação recuperável para o PLA e o ABS nas temperaturas de impressão.	99
Tabela 4.17 – Distância média entre as camadas (D_L) das amostras cúbicas impressas. As medidas foram feitas no lado oposto à face com o "Y".	102

Tabela 4.18 – Resistência à flexão das amostras de ABS e PLA em função da porcentagem e arquitetura de preenchimento e da direção de impressão. ...	109
Tabela 4.19 – Módulo em flexão das amostras de ABS e PLA em função da porcentagem e arquitetura de preenchimento e da direção de impressão. ...	111
Tabela 4.20 – Densidade aparente das amostras de PLA impressas em relação às amostras injetadas.	115
Tabela 4.21 – Quantificação em massa dos elementos encontrado no EDS do pigmento do PLA B.	120
Tabela 4.22 - Tamanho de partícula do pigmento presente no PLA B analisado a partir de imagens.	120
Tabela 4.23 – Parâmetros reológicos obtidos pelo ajuste da Lei das Potências para os dados do PLA N e PLA B a 190, 208 e 225°C.	124
Tabela 4.24 – Parâmetros reológicos obtidos em regime dinâmico para o PLA N e PLA B a 190, 208 e 225°C.....	127
Tabela 4.25 – Resultados da deformação recuperável para o PLA N e o PLA B nas temperaturas de impressão estudadas.	130
Tabela 4.26 – Parâmetros relevantes da cinética de cristalização não-isotérmica das amostras de PLA N e PLA B.	135
Tabela 4.27 – Tempo necessário para obter 50% da cristalinidade relativa, t_{12} , para as amostras de PLA N e PLA B resfriadas nas diferentes taxas Φ	141
Tabela 4.28 – Parâmetros obtidos para o modelo de Jeziorny para as amostras analisadas.....	143

Tabela 4.29 – Imagens obtidas por Microscopia Ótica de Luz Polarizada para o PLA N e o PLA B nas seguintes taxas de resfriamento: 1, 5, 10 e 20 °C/min. 148

Tabela 4.30 – Temperaturas de cristalização não isotérmica ($T_{\text{cresc_ARG2}}$) para o PLA N e PLA B, obtidos por reometria. 153

Tabela 4.31 – Massas molares obtidas para o filamento antes da impressão e para todas as condições de impressão do PLA N e PLA B. 157

Tabela 4.32 – Valores de temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização a frio, temperatura de fusão e grau de cristalinidade das diferentes regiões das peças de PLA N e PLA B impressas nas condições estudadas, obtidas por meio das curvas térmicas de DSC. 164

Tabela 4.33 – Distância entre camadas (D_L) obtidas a partir do perfil de rugosidade perpendicular à direção de impressão dos filamentos. 195

Tabela A.34 – Parâmetros reológicos obtidos pelo ajuste de Carreau-Yassuda: ABS a 235°C e PLA a 210°C. 227

Tabela A.35 – Parâmetros reológicos obtidos pelos ajustes de Ellis e Cross: ABS a 235°C e PLA a 210°C. 228

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Ilustração esquemática do processo FFF, disposição e modo de funcionamento geral da impressora [16].	7
Figura 2.2 – Detalhes do cabeçote de extrusão do processo FFF [14].	8
Figura 2.3 – Processo genérico da manufatura aditiva (adaptado de [8]).	10
Figura 2.4 – Estrutura química do a. PLA, b. do ácido láctico L(+) e D(-) e c. do PLLA e PDLA [23].	14
Figura 2.5 – Família de PLA, com tipos e estruturas [20].	15
Figura 2.6 – Monômeros utilizados para a produção do ABS [34].	19
Figura 2.7 – Curva típica de viscosidade versus taxa de cisalhamento para um polímero e curvas do modelos reológicos mais utilizados para descrever o comportamento reológico de polímeros fundidos (adaptado de [36]).	22
Figura 2.8 – As superfícies de cisalhamento para fluxo de Poiseuille em um tubo são cilindros passando um pelo outro [36].	26
Figura 2.9 – Geometria utilizada em um tipo de reômetro capilar comercial [36].	27
Figura 2.10 – a. Região da linha de solda onde duas camadas sobrepostas se encontram e b. difusão das moléculas entre as camadas (adaptado de [45; 46]).	34
Figura 2.11 – a. Variação da energia livre em função do raio do núcleo e b. esquema do acoplamento de cadeias ao núcleo formado [50].	39

- Figura 2.12 – Esboço de deposição de cadeias, mostrando ligações incompletas e energias superficiais: a. deposição do primeiro segmento, mostrando potenciais ligações; b. o primeiro segmento novamente, com ligações pendentes descritas como energias superficiais; c. os dois primeiros segmentos depositados e a conexão do dobramento da cadeia, mostrando que a ligação entre os segmentos elimina as ligações pendentes [53]. 41
- Figura 2.13 – Representação esquemática de um esferulito de um polímero semicristalino. As setas em preto indicam a direção perpendicular à direção do eixo da cadeia em cada lamela cristalina [52]. 44
- Figura 2.14 – Estrutura cristalina formada na presença de deformação [50]. .. 47
- Figura 2.15 – Regiões obtidas nos ensaios reológicos realizados por Farah e Bretas [60]. 49
- Figura 3.16 – Fluxograma da primeira etapa do estudo desenvolvido. 55
- Figura 3.17 – a. Cubo e b. Modelo #3DBenchy [25]. 60
- Figura 3.18 – Fluxograma da segunda etapa deste mestrado. 65
- Figura 3.19 – Planejamento composto central 2^2 com $\alpha = 2$ das condições adotadas neste estudo. 67
- Figura 4.20 – Representação esquemática de um processo de AM típico baseado na extrusão, onde D_f é o diâmetro do filamento e D_c é o diâmetro do capilar. Nota: os objetos não estão em escala. 80
- Figura 4.21 – Viscosidade em função da taxa do ABS a 235°C e do PLA a 210°C. 89

- Figura 4.22 – Viscosidade em função da taxa do ABS a 235°C e do PLA a 210°C. A região cinza destaca a faixa da taxa de cisalhamento corrigida calculada para o processo de impressão 3D. 94
- Figura 4.23 – Primeira diferença de tensões normais do ABS a 235°C e do PLA a 210°C. 95
- Figura 4.24 – Propriedades reológicas dinâmicas, módulo de armazenamento e módulo de perda do a. ABS a 235°C e b. PLA a 210°C..... 96
- Figura 4.25 – Fluência ($\tau = 1000 \text{ Pa}$, $t = 300 \text{ s}$) e recuperação elástica ($\tau = 0 \text{ Pa}$, $t = 300 \text{ s}$) do ABS a 235°C e do PLA a 210°C. 99
- Figura 4.26 – Imagens da microscopia confocal das amostras cúbicas impressas com: ABS a uma magnificação de (a) 108x, (b) 216x, (c) 429x; e PLA com uma magnificação de (d) 108x, (e) 216x e (f)429 x. Todas as imagens foram obtidas no lado oposto à face com o "Y" 101
- Figura 4.27 – Perfil de distância média entre as camadas impressas nas amostras cúbicas com (a) ABS e (b) PLA. Todos os perfis foram obtidos no lado oposto à face com o "Y". 102
- Figura 4.28 – Detalhes do modelo de calibração #3DBenchy com suas dimensões nominais. 104
- Figura 4.29 – Dimensões medidas dos cinco detalhes críticos do padrão de calibração #3DBenchy. 105
- Figura 4.30 – Imagens dos detalhes dos padrões de calibração impressos. O casco impresso com ABS nas velocidades nominais de impressão de a. 50 mm/s e b. 70 mm/s; e impressos em PLA com c. 50 mm/s e d. 70 mm/s. A janela frontal retangular e a janela circular traseira impressas em ABS a e. 50 mm/s e f. 70 mm/s; e impressos em PLA com g. 50 mm/s e h. 70 mm/s. E a

caixa retangular no convés impressa em ABS a i. 50 mm/s e j. 70 mm/s; e impressos em PLA com k. 50 mm/s e l. 70 mm/s.....	106
Figura 4.31 – Resistência à flexão obtido para as diferentes porcentagens e arquiteturas de preenchimento e direções de impressão dos corpos de prova impressos em a. ABS e b. PLA.	110
Figura 4.32 – Módulo elástico em flexão obtido para as diferentes porcentagens e arquiteturas de preenchimento e direções de impressão dos corpos de prova impressos em a. ABS e b. PLA.	112
Figura 4.33 – Espectro de EDS obtido para a análise do pigmento do PLA B.	119
Figura 4.34 – Distribuição de tamanho das partículas do pigmento presente no PLA B.	121
Figura 4.35 – a. Viscosidade em função da taxa e b. primeira diferença de tensões normais para o PLA N e PLA B a 190, 208 e 225°C.....	123
Figura 4.36 – Propriedades reológicas dinâmicas do PLA N e PLA B, módulo de armazenamento e módulo de perda a a. 190°C, b. 208°C e c. 225°C.	126
Figura 4.37 – Fluência ($\tau = 1000$ Pa, $t = 300$ s) e recuperação elástica ($\tau = 0$ Pa, $t = 300$ s) do PLA N e PLA B nas temperaturas estudadas.	129
Figura 4.38 – Curvas de DSC obtidas durante o resfriamento do a. PLA N e b. PLA B nas diferentes taxas de resfriamento.....	133
Figura 4.39 – Curvas de DSC obtidas durante o segundo aquecimento feito a 10°C/min do a. PLA N e b. PLA B.	134

Figura 4.40 – Curvas de cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização obtidas nas diferentes taxas de resfriamento para a. PLA N e b. PLA B.....	140
Figura 4.41 – Curvas de $\log(-\ln(1-X_r))$ em função de $\log(t)$ obtidas para as diferentes taxas de resfriamento para o PLA N e o PLA B.	142
Figura 4.42 – Energia de ativação da cristalização calculada pelo modelo de Kissinger.	146
Figura 4.43 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para a cristalização não-isotérmica sob fluxo do PLA N com taxa de cisalhamento de a. $0,1 \text{ s}^{-1}$ e b. $1,0 \text{ s}^{-1}$; e do PLA B com taxa de cisalhamento de c. $0,1 \text{ s}^{-1}$ e d. $1,0 \text{ s}^{-1}$	152
Figura 4.44 – Ilustração esquemática da evolução da estrutura do PLA e do PLA com agente nucleante sob diferentes condições de aplicação de tensão (adaptado de [82]).	156
Figura 4.45 – Massas molares ponderais (M_w , em Dalton) das amostras impressas de a. PLA N e b. PLA B nas diferentes condições de impressão. O ponto central em vermelho foi obtido a partir da média dos três valores obtidos para a condição 208_60.	159
Figura 4.46 – Diagramas de Pareto relacionando os fatores avaliados com o intervalo de confiança escolhido para análise estatística das massas molares ponderais (M_w , em Dalton) das amostras impressas de a. PLA N e b. PLA B nas diferentes condições de impressão.	161
Figura 4.47 – Desenho esquemático evidenciando as regiões das quais foram retiradas as amostras.	163

Figura 4.48 – Avaliação estatística do grau de cristalinidade do PLA N relacionando os fatores avaliados com o intervalo de confiança escolhido nas diferentes regiões das peças. Diagramas de Pareto da região da a. base, b. meio e c. topo..... 167

Figura 4.49 – Avaliação estatística do grau de cristalinidade do PLA B relacionando os fatores avaliados com o intervalo de confiança escolhido nas diferentes regiões das peças. Diagramas de Pareto da região da a. base e b. meio e c. topo..... 168

Figura 4.50 – Cristalinidade em função da velocidade de processo e ajuste polinomial de segundo grau para as amostras retiradas das diferentes regiões das peças impressas em a. PLA N e b. PLA B..... 170

Figura 4.51 – Imagens obtidas por MEV da superfície transversal dos corpos de prova de flexão impressos em PLA N nas condições: a. 190_60, b. 195_53, c. 195_67, d. 208_50, e. 205_60, f. 208_60, g. 220_53, h. 220_67 e i. 225_60. Destaque em amarelo para as camadas impressas a $+45/-45^\circ$ no meio do corpo de prova..... 174

Figura 4.52 – Imagens obtidas por MEV da superfície transversal dos corpos de prova de flexão impressos em PLA B nas condições: a. 190_60, b. 195_53, c. 195_67, d. 208_50, e. 205_60, f. 208_60, g. 220_53, h. 220_67 e i. 225_60. Destaque em amarelo para as camadas impressas a $+45/-45^\circ$ no meio do corpo de prova..... 175

Figura 4.53 – Relação média observada entre a dimensão e a interface das camadas impressas nas amostras de a. PLA N e b. PLA B nas diferentes condições de impressão..... 177

Figura 4.54 – a. Módulo em flexão e b. resistência à flexão das amostras injetada e impressas em PLA N e PLA B nas diferentes condições de impressão..... 179

Figura 4.55 – Diagramas de Pareto relacionando os fatores avaliados com o intervalo de confiança escolhido para análise estatística das amostras impressas de PLA N a. módulo e b. resistência à flexão; e de PLA B c. módulo e d. resistência à flexão, nas diferentes condições de impressão..... 183

Figura 4.56 – Imagens obtidas por microscopia confocal de varredura a laser da superfície dos corpos de prova de flexão impressos em PLA N nas condições: a. 190_60, b. 195_53, c. 195_67, d. 208_50, e. 205_60, f. 208_60, g. 220_53, h. 220_67 e i. 225_60..... 187

Figura 4.57 – Imagens obtidas por microscopia confocal de varredura a laser da superfície dos corpos de prova de flexão impressos em PLA B nas condições: a. 190_60, b. 195_53, c. 195_67, d. 208_50, e. 205_60, f. 208_60, g. 220_53, h. 220_67 e i. 225_60..... 188

Figura 4.58 – Perfis de rugosidade da superfície paralela dos filamentos impressos obtidos por microscopia confocal de varredura a laser da superfície dos corpos de prova de flexão impressos em PLA N nas condições: a. 190_60, b. 195_53, c. 195_67, d. 208_50, e. 205_60, f. 208_60, g. 220_53, h. 220_67 e i. 225_60. 189

Figura 4.59 – Perfis de rugosidade da superfície paralela dos filamentos impressos obtidos por microscopia confocal de varredura a laser da superfície dos corpos de prova de flexão impressos em PLA B nas condições: a. 190_60, b. 195_53, c. 195_67, d. 208_50, e. 205_60, f. 208_60, g. 220_53, h. 220_67 e i. 225_60. 190

Figura 4.60 – Perfis de rugosidade perpendicular à direção de impressão dos filamentos, obtidos por microscopia confocal de varredura a laser da superfície dos corpos de prova de flexão impressos em a. PLA N e b. PLA B..... 193

Figura 4.61 – Imagens obtidas por MEV, evidenciando o perfil das camadas mais externas das amostras impressas em: a. PLA N e b. PLA B..... 194

Figura 4.62 – Dimensões medidas dos cinco detalhes críticos do padrão de calibração #3DBenchy..... 197

Figura 4.63 – Imagens dos detalhes dos padrões de calibração impressos em PLA N. Nas linhas as fotos estão na seguinte ordem: casco, janela quadrada frontal, janela circular traseira, caixa retangular no convés e chaminé. As condições de impressão são: a. até e. 190_60; f. até j. 208_50; k. até o. 208_60; p. até t. 208_70; e u. até y. 225_60. 200

Figura 4.64 – Imagens dos detalhes dos padrões de calibração impressos em PLA B. Nas linhas as fotos estão na seguinte ordem: casco, janela quadrada frontal, janela circular traseira, caixa retangular no convés e chaminé. As condições de impressão são: a. até e. 190_60; f. até j. 208_50; k. até o. 208_60; p. até t. 208_70; e u. até y. 225_60. 201

Figura A.65 – a. Viscosidade em função da taxa e b. primeira diferença de tensões normais do ABS a 235°C e do PLA a 210°C..... 227

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

3D	Tridimensional
A	Área da secção transversal
ABS	Terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno
AM	Manufatura Aditiva
ANOVA	Análise de variância
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAD	<i>Computer Aided Design</i>
CCDM	Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
Co	Cobalto
Cr	Crômio
D _b	Diâmetro do barril
D _c	Diâmetro do capilar
D _f	Diâmetro do filamento
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
E	Módulo elástico (GPa)
EDS	Microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva
FFF	<i>Fused Filament Fabrication</i> – Fabricação por Filamento Fundido
G'	Módulo de armazenamento sob cisalhamento
G''	Módulo de perda sob cisalhamento
$G_{cristal}$	Energia livre da fase cristalina
$G_{fundido}$	Energia livre do fundido
HL	Hoffman e Lauritzen
Inc.	<i>Incorporation</i> - Incorporação
k_B	constante de Boltzmann (J/K)
m	Índice de consistência do fluido
\dot{M}	Vazão mássica
\overline{Mn}	Massa molar numérica média (Da)
\overline{Mw}	Massa molar ponderal média (Da)
MEV	Microscópio eletrónico de varredura
MSR	Metodologia de superfície de resposta

n	Índice da lei das potências ou constante de Avrami
N_1	Primeira diferença de tensões normais
O	Oxigênio
PC	Policarbonato
PC-ABS	Blenda de policarbonato e acrilonitrila-butadieno-estireno
PC-ISO	<i>Grade</i> médico de policarbonato
PCL	Poli- ϵ -caprolactona
PDI	Polidispersividade
PEEK	Poli-éter-éter-cetona
PLA	Poli (Ácido Láctico)
PPS	Polifenilsulfona
PTFE	Politetrafluoretileno
Q	Energia de ativação aparente (J)
Q_f	Vazão volumétrica do fundido
Q_s	Vazão volumétrica do sólido
r	Raio do núcleo
R	Constante dos gases (J/mol.K)
RP	Prototipagem rápida
SEC	Cromatografia de exclusão por tamanho
Si	Sílica
SLA	Estereolitografia
SLM	Fusão seletiva por laser
SLS	Sinterização seletiva por laser
STL	Arquivo no formato stereolithography nativo do software CAD
t	Tempo
$t_{1/2}$	Tempo necessário para atingir metade da cristalização relativa
t_i	Tempo de indução para o início da cristalização induzida por fluxo
t_r	Tempo de relaxação ($t_r = 1/\omega_c$)
T	Temperatura (°C)
$T_{1/2}$	Temperatura na qual a cristalinidade relativa foi de 50% (°C)
T_c^{on}	Temperatura na qual a se inicia a cristalização (°C)
T_c^p	Temperatura do pico da cristalização (°C)

T_{cc}	Temperatura de cristalização a frio (°C)
T_{cresc_ARG2}	Temperatura de início de crescimento de estruturas cristalinas (°C)
T_g	Temperatura de transição vítrea (°C)
$T_{impressão}$	Temperatura de impressão (°C)
T_m	Temperatura de fusão (°C)
Ti	Titânio
$V_{processo}$	Velocidade de processo (mm/s)
v_{xh}	Velocidade do pistão
WLF	Equação de Williams, Landel e Ferry
X_c	Grau de cristalinidade (%)
X_t	Cristalinidade relativa em um tempo arbitrário t
Z_c	Constante da taxa de cristalização modificada por Jerziony
Z_t	Constante da taxa de cristalização de Avrami
α	Alpha
α'	Alpha-linha
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento (s^{-1})
$\dot{\gamma}_w$	Taxa de cisalhamento aparente na parede (s^{-1})
γ_{final}	Deformação final
γ_r	Deformação recuperável
γ_{total}	Deformação total
Δg_v	Variação de energia para formação de volume cristalino
ΔG	Variação de energia livre do sistema
ΔH	Variação de entalpia do sistema
ΔH_c	Calor de cristalização
ΔH_{cc}	Entalpia de cristalização a frio (J/g)
ΔH_f	Entalpia de fusão da amostra (J/g)
ΔH_f^0	Entalpia de fusão de equilíbrio (J/g)
ΔS	Variação de entropia do sistema
ϵ	Deformação na ruptura (%)
$\eta(\dot{\gamma})$ ou η	Viscosidade não-Newtoniana (Pa.s)
λ	constante de tempo do polímero fundido

μ	Viscosidade newtoniana (Pa.s)
ρ	Densidade (g/cm ³)
Σ	energia livre de superfície por área
Σ_e	Densidade de energia superficial final
Σ_s	Densidade de energia superficial lateral
σ	Tensão de ruptura (MPa)
τ	Tensão (Pa)
Φ	Taxa de resfriamento
ω_c	Frequência oscilatória na qual ocorre o crossover ($G' = G''$)

1 INTRODUÇÃO

As tecnologias utilizadas para prototipagem rápida foram desenvolvidas inicialmente na década de 1990. Desde então, suas aplicações e suas tecnologias têm passado por um grande crescimento e diversificação [1]. Hoje em dia, essas tecnologias são alternativas viáveis para a manufatura de peças acabadas e adquiriram tal importância que a ASTM definiu o termo Manufatura Aditiva (AM) para se referir a elas. Elas permitem a obtenção de peças físicas tridimensionais (3D) a partir de um modelo digital sem que haja a necessidade de criação de ferramentas específicas para isso [1]. Desde 2002, os processos que utilizam a extrusão estão entre as tecnologias de AM mais utilizadas, principalmente as máquinas de Fabricação por Filamento Fundido (*Fused Filament Fabrication*, FFF). Sabe-se que a otimização do processamento de polímeros depende também do conhecimento do comportamento do material sob fluxo. Assim, as propriedades reológicas estão fortemente correlacionadas às características físicas de um polímero e também são capazes de prever seu desempenho durante o processamento. Altas velocidades de processo são economicamente desejáveis, mas os produtos devem ter uma qualidade final (aspecto visual) aceitável. O entendimento do comportamento reológico de polímeros submetidos a altas taxas de cisalhamento durante o processamento permite desenvolver novas formas de aumentar a produtividade, minimizar defeitos e reduzir os custos de produção [2].

As taxas de cisalhamento aplicadas no polímero durante a impressão 3D aumentam o grau de orientação das macromoléculas (desenovelamento) ao longo da direção do fluxo. As cadeias orientadas tendem a voltar ao seu estado de equilíbrio (re-enovelamento) imediatamente após deixar o cabeçote de impressão. Como consequência, qualquer tensão residual que permaneça na camada depositada comprometerá as propriedades finais da amostra impressa. McIlroy e Olmsted [3] relataram que a interdifusão bem-sucedida e o re-enovelamento do polímero fundido através das interfaces entre as camadas impressas são as chaves para garantir a resistência da peça impressa final. Portanto, a compreensão das propriedades reológicas do material pode permitir

a otimização dos parâmetros de impressão, a fim de obter as propriedades finais desejadas.

O acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e o poli(ácido láctico) (PLA) são os polímeros mais utilizados nos processos de AM baseados em extrusão. Estudos recentes [4] sugeriram que o melhor desempenho (o que, na área da impressão 3D, geralmente significa melhor qualidade de impressão) do ABS vendido comercialmente para o processo de FFF está relacionado a sua viscosidade e elasticidade quando comparado com o ABS de uso geral, sugerindo que estes parâmetros são de grande importância para a qualidade final de produtos impressos.

De fato, um dos desafios mais importantes enfrentados pela técnica FFF é o desenvolvimento de novas matérias-primas e a definição de suas condições de processamento [9]. Desde 2008, um grande número de polímeros vem sendo desenvolvido para uso na AM. O sucesso das tecnologias AM é altamente dependente dos materiais utilizados, uma vez que é necessário que os materiais atendam aos requisitos do processamento e da aplicação. Assim, o desenvolvimento de materiais novos e melhores é uma das principais solicitações feitas pelos usuários dos processos de impressão 3D [5]. Nesse contexto, é fundamental a obtenção de informações que permitam definir quais as características necessárias aos materiais utilizados na tecnologia FFF para garantir peças finais com boas propriedades mecânicas e qualidade superficial (aspecto visual).

1.1. OBJETIVOS GERAIS

O objetivo principal deste trabalho foi modelar simplificada o processo de impressão por FFF e caracterizar o comportamento reológico de polímeros (PLA e ABS) comercialmente utilizados para este processo, visando correlacionar o comportamento sob fluxo dos materiais com a qualidade e propriedades finais das peças impressas. O entendimento das correlações entre o comportamento reológico e a qualidade do produto impresso pode

fornecer dados e discussões que sirvam de subsídio para a otimização do processo, bem como no desenvolvimento de novos polímeros, blendas e compósitos com processabilidade e propriedades adequadas, ampliando o papel das aplicações da tecnologia FFF na indústria e minimizando seus pontos negativos atuais. Desta maneira, ao cumprir este objetivo, este trabalho busca suprimir as lacunas existentes no estudo dos materiais comerciais e de projetos de peças impressas pela tecnologia FFF.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo principal, foram incluídos no escopo deste projeto o modelamento matemático do fluxo do material no bico de impressão, utilizado para determinar a faixa de cisalhamento típica do processo de FFF; avaliação das propriedades reológicas dos materiais mais comumente utilizados na impressão 3D por FFF: ABS e PLA, correlacionando tal comportamento com modelos que descrevessem o comportamento do material sob fluxo; o estudo da cinética de cristalização não-isotérmica do PLA natural e pigmentado, uma vez que existem estudos na literatura que constataram que diferentes graus de cristalinidade do polímero resultam em diferentes propriedades mecânicas das peças impressas [6]. Avaliou-se também o efeito de algumas variáveis do processo de impressão nas propriedades térmicas, mecânicas sob flexão, de fluxo e na cristalinidade dos materiais. Estes resultados subsidiaram a análise de superfície de resposta para seleção dos parâmetros materiais e de processo para a obtenção de peças impressas com melhor acabamento superficial e boas propriedades mecânicas.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MANUFATURA ADITIVA

A manufatura aditiva (AM, *additive manufacturing*), popularmente conhecida como impressão 3D, tem ganhado grande popularidade na mídia e entre pesquisadores de diversas áreas. Com o crescimento do interesse nesta tecnologia, a mesma tem experimentado um desenvolvimento contínuo, sendo redefinida e customizada para um amplo espectro de aplicações, tais como na indústria automotiva, aeroespacial, engenharia, medicina, sistemas biológicos e cadeias de abastecimento alimentar [7].

O termo manufatura aditiva (AM), foi recentemente adotado em consenso pela ASTM em substituição ao que costumava ser chamado de prototipagem rápida (RP). Muito comum em diversas indústrias, o termo prototipagem rápida, em um contexto de desenvolvimento de produto, foi amplamente utilizado para descrever as tecnologias que criavam modelos e protótipos físicos a partir de um modelo digital. Tais protótipos tinham como objetivo serem um modelo base antes da liberação ou comercialização de um produto final [8]. O protótipo sempre foi uma parte essencial no desenvolvimento de produtos e no ciclo de manufatura dos mesmos, sendo importante para análises de geometria e funcionalidade de um projeto antes de se fazer um investimento significativo nas ferramentas necessárias para produzir o produto final [9].

Atualmente, com o desenvolvimento das tecnologias de RP, a melhoria na qualidade dos produtos obtidos por meio das mesmas foi tão grande a ponto de que várias partes do produto final passaram a ser produzidas utilizando tais tecnologias, de modo que eles não poderiam mais ser denominados protótipos. Com base na utilização das tecnologias de prototipagem rápida não apenas para a produção de protótipos, mas também para produtos finais, que devem atender às exigências de projeto funcionais rigorosas para propriedades mecânicas e tolerâncias dimensionais, um comitê técnico das ASTM optou por

alterar o termo utilizado para se referir a esse novo rol de tecnologias desenvolvidas neste âmbito [8; 10].

De acordo com a norma ASTM F2792-12a, a manufatura aditiva é determinada como um processo de junção de materiais para obtenção de objetos a partir de um modelo 3D, geralmente a partir da deposição de camadas, ao contrário das manufaturas subtrativas, que tem como princípio a obtenção de um objeto a partir da remoção de material não desejado de um bloco de matéria-prima [11].

Assim, a AM consiste em um grupo de tecnologias emergentes, cujo conceito é a criação de objetos de baixo para cima, adicionando material camada a camada, sendo por isso denominada como manufatura aditiva.

Dentre as diversas tecnologias de AM desenvolvidas, as mais comumente utilizadas atualmente são: sinterização seletiva por laser (SLS), estereolitografia (SLA), fusão seletiva por laser (SLM) e modelagem por deposição do fundido (FDM®), também conhecida como fabricação por filamento fundido (FFF). A tecnologia de FFF é a mais comum devido à simplicidade de seu funcionamento [8–10; 12; 13].

2.1.1. FABRICAÇÃO POR FILAMENTO FUNDIDO (FFF)

No presente trabalho, a tecnologia estudada foi a FFF. Produzida e desenvolvida pela Stratasys, nos Estados Unidos em 1992, a FFF foi originalmente pensada para a fabricação de estruturas poliméricas em 3D. Neste processo, um filamento de polímero termoplástico é introduzido na impressora por meio de um mecanismo de rolos. O material passa então por uma câmara de aquecimento que funde o polímero. A parte sólida do filamento atua como um êmbolo que empurra a massa fundida através de um bocal de impressão (bico extrusor). Esse bocal de impressão se movimenta no plano x-y horizontal, depositando o material em uma superfície de construção, onde ele se solidifica. O próprio bocal, ou mesmo a superfície de construção (mesa ou

plataforma), se movimenta na direção z vertical, permitindo a construção do objeto em 3 dimensões. Algumas impressoras 3D de tecnologia FFF possuem mais de um bocal de impressão, permitindo que diferentes materiais possam ser impressos em uma mesma peça, podendo inclusive um deles ser utilizado como material de suporte para a construção de parte da peça, sendo removido posteriormente do produto final [8–10; 12; 13].

Na Figura 2.1 há uma ilustração esquemática do processo FFF, evidenciando a construção da peça por meio da extrusão de materiais através dos bicos extrusores, os quais se movimentam nos eixos x-y, enquanto, neste caso, a mesa (ou plataforma) se movimenta no eixo z. Na Figura 2.2 é possível observar o cabeçote de extrusão em detalhes, mostrando o mecanismo de rolos que insere o filamento polimérico na impressora, as resistências elétricas responsáveis pela fusão do material e o bico extrusor por onde o material fundido sai.

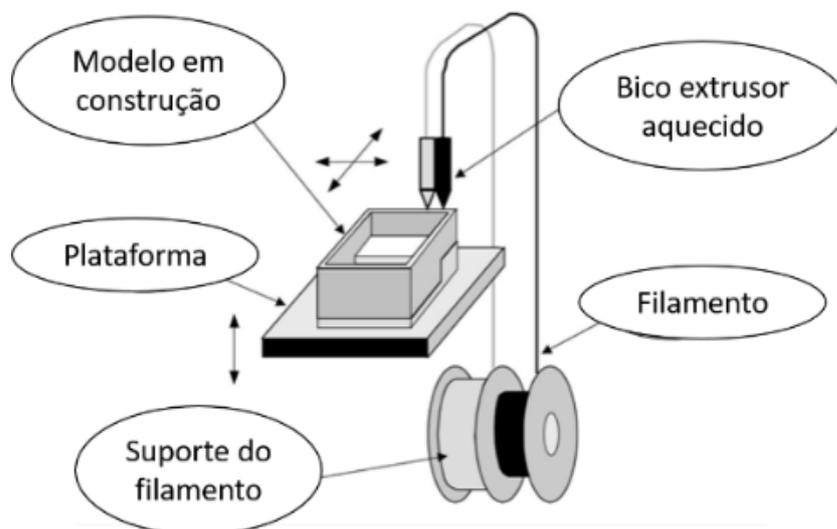


Figura 2.1 – Ilustração esquemática do processo FFF, disposição e modo de funcionamento geral da impressora [16].

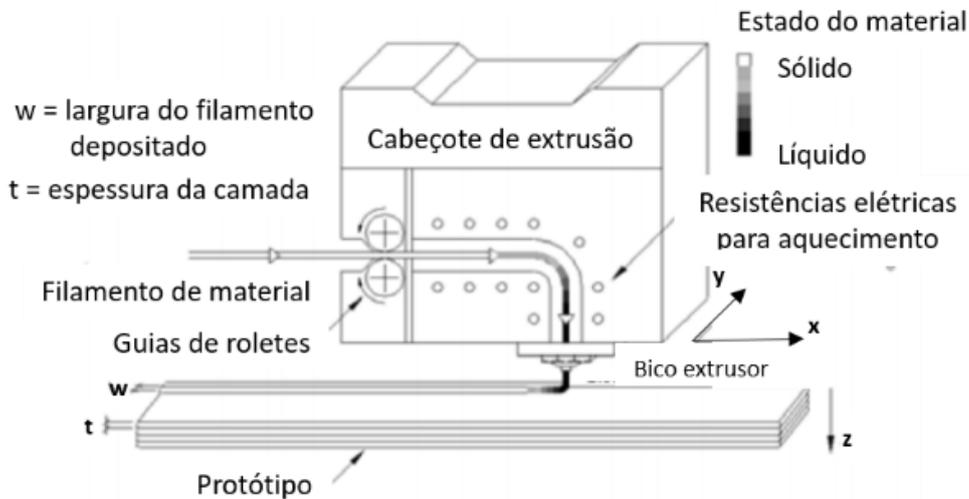


Figura 2.2 – Detalhes do cabeçote de extrusão do processo FFF [14].

Os materiais mais utilizados no processo de FFF são: terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), que é o mais comum; policarbonato (PC); polifenilsulfona (PPS); blendas de PC-ABS; PC-ISO (um *grade* médico de PC); e poli (ácido láctico) (PLA) [8; 10; 13].

É importante notar que a qualidade final das peças impressas por FFF é resultado da combinação de diversos parâmetros da máquina, processo e projeto da peça. As chaves do processo incluem a temperatura de amolecimento do material, a temperatura do ambiente de impressão e a taxa de alimentação do filamento. As temperaturas de amolecimento do material e do ambiente são importantes para a solidificação do polímero, podendo influenciar em tensões térmicas que levem a distorções na peça final. A taxa de alimentação do filamento é importante para controlar a velocidade com a qual o material é depositado, de modo que variações nessa taxa podem levar a mudanças na espessura das camadas depositadas e ter impacto na precisão dimensional da peça [1].

Consequentemente, a morfologia e as propriedades mecânicas finais desses materiais serão determinadas por essas deformações e tensões, sendo extremamente importante conhecer o comportamento destes materiais quando

em fluxo, de modo a poder prever e compreender sua morfologia final. As propriedades reológicas dos polímeros fundidos permitem avaliar tais materiais sob fluxo, permitindo ainda prever e simular os resultados finais do processamento, de modo que é possível adequar material e parâmetros de processamento para a obtenção dos resultados esperados [15].

2.1.2. ETAPAS

Construído e desenvolvido com base na ideia da criação de objetos *layer-by-layer* (camada a camada), o processo de AM pode ser separado em 8 etapas, de acordo com Gibson *et. al* [8], conforme ilustrado na Figura 2.3. Na primeira etapa, os objetos devem ser modelados utilizando um software de modelagem conhecidos como *Computer Aided Design* (CAD) ou um equipamento de engenharia reversa (por exemplo, laser ou digitalizador), criando um sólido 3D ou uma representação da superfície. Em seguida, o arquivo do modelo deve ser convertido para o formato STL, formato padrão de todas as máquinas de AM (atualmente quase todos os sistemas CAD podem produzir este formato de arquivo). Este arquivo descreve as superfícies fechadas externas do modelo CAD original e constitui a base para o cálculo das fatias (ou camadas), as quais consistem em seções transversais do objeto de espessuras muito pequenas. O arquivo STL é então transferido para a máquina AM e o objeto pode ser redimensionado e reposicionado no plano da máquina, cujos parâmetros (restrições de material tais como temperatura e velocidade de impressão, espessura de camada, etc.) são configurados antes do processo de compilação. Com tudo definido, a máquina passa a operar de maneira automatizada, exigindo um monitoramento superficial para garantir que nenhum erro ocorra, como falhas de material, energia ou falha na interface entre software/máquina, entre outras [8]. A máquina de AM produz o objeto a partir da colocação seletiva (ou formação) de material em cada camada. De modo a deixar mais ilustrativo, é como se uma impressora de tinta reimprimisse uma mesma página diversas vezes, com uma impressão em cima da outra, adicionando a cada impressão uma nova camada de tinta até que o trabalho

original se torne um objeto tridimensional [16]. Concluída a impressão, as peças devem ser removidas e podem passar por uma etapa de pós-processamento, caso necessário, que envolve limpeza adicional, remoção de material de suporte, acabamento e pintura antes de estarem prontas para uso. Após todas essas etapas, as peças podem então ser usadas [8].

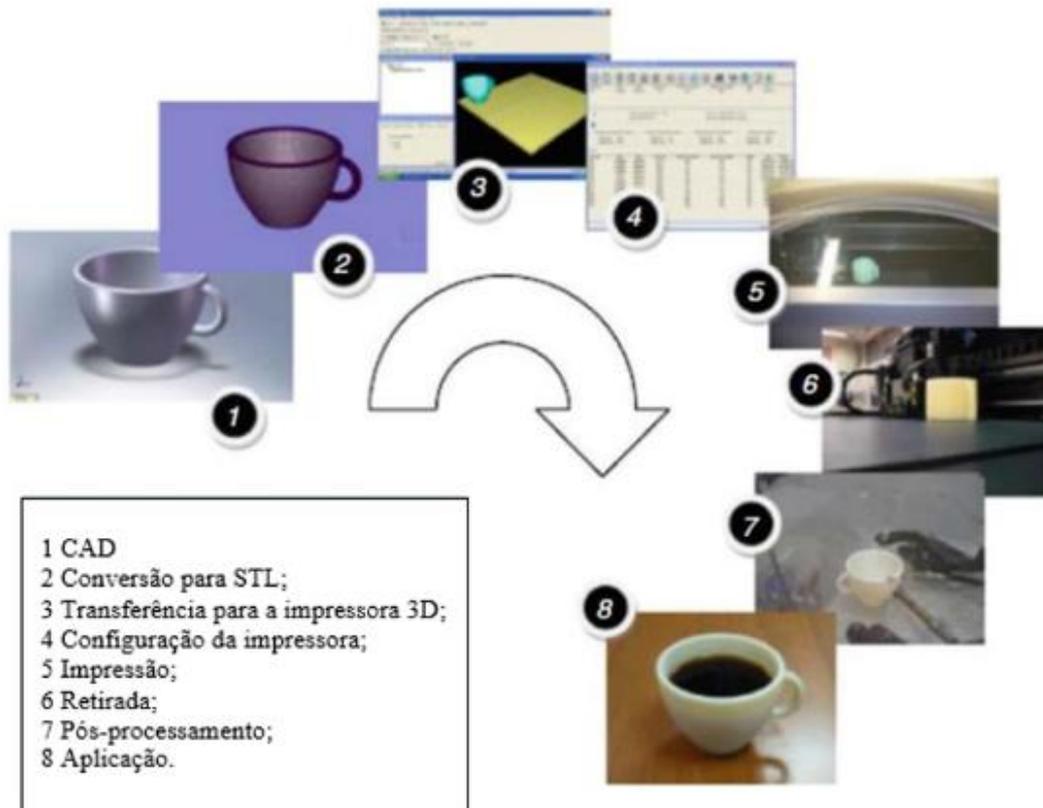


Figura 2.3 – Processo genérico da manufatura aditiva (adaptado de [8]).

2.1.3. VANTAGENS E DESVANTAGENS

Entre as mais diversas vantagens apresentadas pela AM, o fato desta ser uma técnica de manufatura relativamente mais simples que as demais e que permite criar partes funcionais sem a necessidade de montagem, faz com que a mesma minimize erros e chegue a reduzir os custos de desenvolvimento de novos produtos em 70% e o tempo de lançamento no mercado em 90% [9].

Enquanto alguns processos mais tradicionais de manufatura exigem uma análise cuidadosa e detalhada da geometria dos objetos produzidos para determinar as ferramentas e processos que podem ser utilizados, a AM exige o conhecimento e entendimento de como a máquina de AM funciona e qual o melhor material a ser utilizado [8]. Além disso, por ser resultado de uma abordagem aditiva, os processos AM são capazes de construir geometrias complexas que não podem ser fabricadas por outras tecnologias de manufatura, oferecendo uma grande liberdade geométrica em um projeto de engenharia. Conseqüentemente, seu uso se torna possível em indústrias tão diversas como automotiva, aeroespacial e bioengenharia. Finalmente, a AM reduz a geração de resíduos, minimizando o uso de produtos químicos nocivos, como soluções de corrosão e limpeza, e permite a utilização de materiais reciclados [16].

No caso da tecnologia FFF, as principais vantagens deste processo estão na gama de materiais e nas propriedades mecânicas eficazes das peças feitas usando esta tecnologia. Peças feitas por meio da FFF estão entre as mais resistentes comparado aos demais processos de AM [8]. Além disso, este processo não exige um pós-processamento químico ou a cura de resinas, além da impressora e os materiais terem um menor custo resultando em um processo mais rentável [10].

Embora as tecnologias AM ofereçam vantagens críticas sobre os processos de fabricação tradicionais, existem ainda limitações inerentes. Uma dessas limitações atualmente é a produtividade dos processos de AM, os quais são capazes de criar um cubo de 1,5 polegadas em cerca de uma hora, enquanto uma máquina de moldagem por injeção é capaz de fazer várias peças semelhantes em menos de um minuto. Embora os processos AM continuem a aumentar em velocidade, é pouco provável que eles sejam capazes de criar peças tão rápido quanto as tecnologias de moldagem e o gargalo está na física fundamental dos processos: a velocidade para imprimir cada camada dificilmente será comparável à da moldagem por injeção [16]. Portanto, o entendimento dos limites e da influência da velocidade nas

propriedades mecânicas e morfológicas, bem como da qualidade visual da peça passa a ser de extrema importância.

Quanto às desvantagens da FFF, esta tecnologia apresenta uma resolução menor no eixo z quando comparada a outros processos de manufatura aditiva, o que prejudica seu uso para aplicações que precisem de uma superfície lisa, uma vez que é necessária uma etapa posterior de acabamento, aumentando o tempo de fabricação completa da peça [13]. Além disso, a velocidade para impressão de um produto final é relativamente inferior a de outros processos de manufatura, pois a inércia do cabeçote de impressão reduz as velocidades e acelerações máximas que podem ser obtidas neste processo, somado a isso, o material deve ser depositado de forma pontual, o que envolve muitas mudanças de direção ao longo da impressão, reduzindo ainda mais a velocidade de impressão. Outra desvantagem desta tecnologia é a anisotropia das peças finais, sendo que na maioria dos casos, a resistência na direção z é menor do que no plano x-y, de modo que durante a impressão é importante considerar os sentidos para que a peça seja construída com os eixos de tensão principal alinhados ao plano x-y ao invés da direção z [11; 18]. Dessa forma, quando a peça for submetida a esforços mecânicos, a tensão principal ocorrerá no sentido paralelo às camadas impressas e não perpendicular a elas, sentido no qual ocorre a adesão entre as camadas, que é um dos pontos mais suscetíveis à falha no material.

Os materiais utilizados atualmente nas técnicas de AM modernas ainda estão limitados a alguns termoplásticos, elastômeros, metais ferrosos (ligas de aço), metais não ferrosos (por exemplo, alumínio, bronze, Co-Cr e Ti) e cerâmicas (por exemplo SiO_2 , TiO_2). Nem todos os materiais comumente utilizados na manufatura tradicional podem ser empregados na manufatura aditiva. Além disso, novos compósitos com outros materiais também podem oferecer maiores oportunidades para estender as atuais limitações de materiais em AM [16; 10].

Apesar da manufatura aditiva apresentar tantas vantagens em relação à manufatura tradicional, há ainda muito trabalho e pesquisa a serem realizadas antes dos processos de fabricação aditiva se tornarem o padrão na indústria de fabricação. A precisão deve ser aprimorada para eliminar a necessidade de um processo de acabamento e tornar estas tecnologias capazes de produzir peças que exijam os mais altos níveis de precisão. A produtividade deve ser otimizada, tornando o processo mais rentável e amplamente aplicável nos diversos mercados [10].

2.2. POLÍMEROS

2.2.1. POLI(ÁCIDO LÁTICO) – PLA

O Poli (ácido lático) (PLA) é um poliéster termoplástico produzido por meio da polimerização por condensação do ácido lático, derivado da fermentação de açúcares advindos de fontes de carboidratos, como milho e cana de açúcar. Por essa razão, o PLA é dito como um polímero produzido a partir de matéria prima renovável e que também é biodegradável. Nas últimas décadas o interesse no uso deste polímero em diversas aplicações apresentou-se crescente, principalmente devido ao aumento da preocupação na redução dos impactos ambientais gerados pela produção e uso de polímeros de origem petroquímica [17–19].

O grande interesse neste polímero para a impressão 3D se deve principalmente por excelentes propriedades como biocompatibilidade, biodegradabilidade e propriedades mecânicas e psicoquímicas reguláveis. Tais propriedades aliadas à processabilidade e facilidade de modificação do PLA e seus copolímeros fazem com que os mesmos tenham um grande potencial como material inicial para aplicações biomédicas [20–22].

A estrutura química do mero do PLA está evidenciada na Figura 2.4.a. É possível observar que o monômero, representado na Figura 2.4.b, apresenta

um carbono quiral, ou seja, um carbono assimétrico que pode produzir uma imagem especular não-sobreponível denominada enantiômero. Assim, o monômero do PLA existe como dois estereo-isômeros, o ácido láctico levógiro (L-ácido láctico) e o dextrógiro (D-ácido láctico), que tem suas estruturas químicas apresentadas na Figura 2.4.b [23]. Na Figura 2.4.c estão apresentados os dois homopolímeros que podem ser formados a partir desses isômeros, o poli (L-ácido láctico) (PLLA) e o poli (D-ácido láctico) (PDLA).

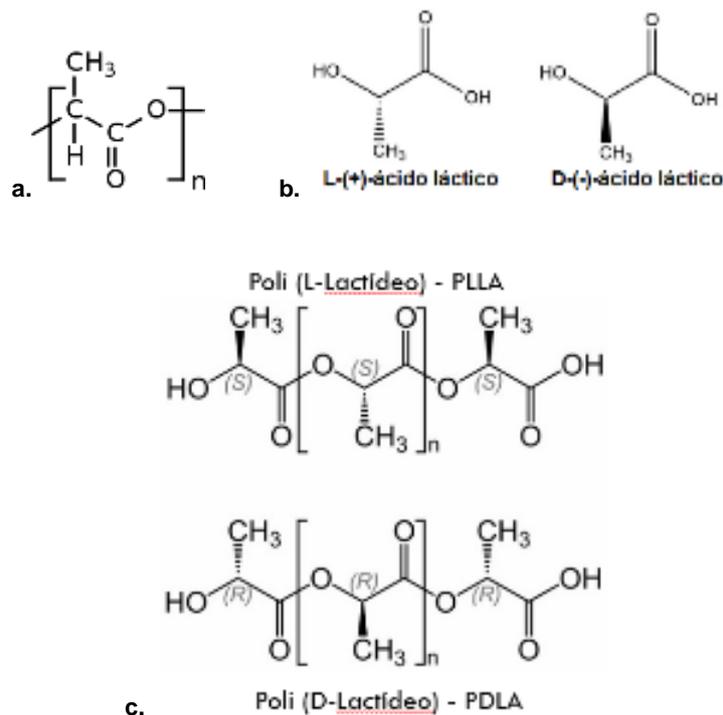


Figura 2.4 – Estrutura química do a. PLA, b. do ácido láctico L(+) e D(-) e c. do PLLA e PDLA [23].

Na Figura 2.5 estão representadas as diferentes estruturas que o PLA pode apresentar. No caso de enantiômeros na mesma cadeia, a habilidade de cristalização diminui e, acima de uma determinada concentração de um isômero em relação ao outro, não ocorre a cristalização, formando um material amorfo (A-PLA). No caso do PLA copolímero, com a maior parte da molécula formada pelo isômero *l* e pequena quantidade de isômero *d*, as cadeias regulares não empacotam de maneira favorável à cristalização. Já os enantiômeros puros (PDLA ou PLLA) são cristalizáveis e apresentam boa

resistência ao calor, sendo que o PDLA pode ser usado como agente nucleante do PLLA. O estereocomplexo de PLA consiste em uma mistura racêmica de enantiômeros, os quais se arranjam de uma maneira parecida com engrenagens, apresentando uma estrutura mais compacta e, conseqüentemente, uma temperatura de fusão (T_m) muito superior àquelas dos cristais formados pelos enantiômeros puros. Como é possível observar, diferentes graus de cristalinidade podem ser obtidos de acordo com a arquitetura da molécula [24]. Algumas propriedades físicas dos diferentes tipos de PLA estão evidenciadas na Tabela 2.1. É importante ressaltar que a maioria dos *grades* comerciais de PLA apresentam uma pequena quantidade de isômero diferente, de forma a alterar a janela de processamento do material.

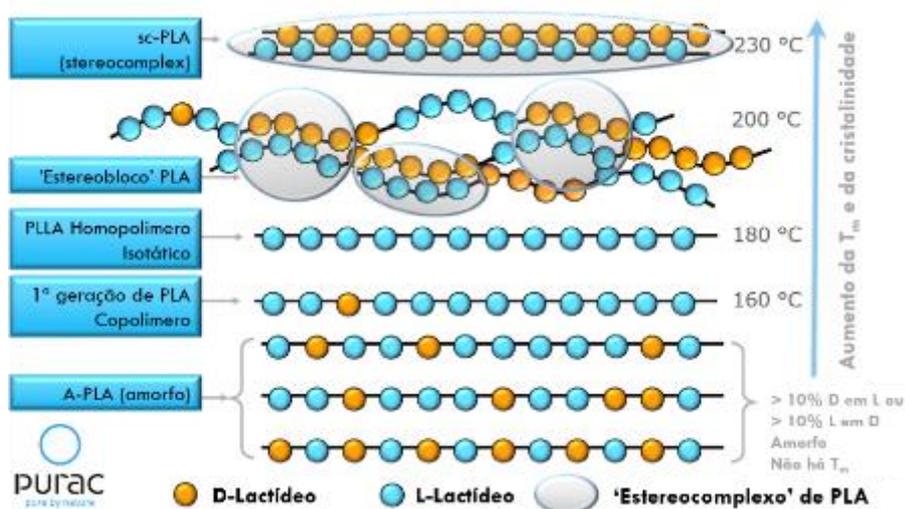


Figura 2.5 – Família de PLA, com tipos e estruturas [20].

Tabela 2.1 – Propriedades físicas dos diferentes tipos de PLA, sendo o PDLA um material com mais de 8% de isômero D, o PLA um material com pequena quantidade de isômero D e o PLLA um material constituído apenas por isômero L [24].

Propriedade	Unidade	PDLA (A-PLA)	PLA	PLLA
Densidade, ρ	g/cm ³	1,25 – 1,27	1,21 - 1,25	1,24 – 1,30
Tensão de ruptura, σ	MPa	27,6 – 50	21 - 60	15,5 - 150

Módulo de elasticidade, E	GPa	1 – 3,45	0,35 – 3,5	2,7 – 4,14
Deformação na ruptura, ϵ	%	2,0 – 10,0	2,5 - 6	3,0 – 10,0
Temperatura de transição vítrea, T_g	°C	50 - 60	45 -60	55 - 65
Temperatura de fusão, T_m	°C	Amorfo, sem T_m	150 - 162	170 - 200

O PLLA homopolímero é um polímero cristalizável com uma cristalinidade máxima de 60 a 70%. No entanto, sua cinética de cristalização lenta resulta em um tempo mínimo da ordem de alguns minutos para atingir 50% da cristalinidade máxima, o que é considerado muito lento para a maioria das rotas comerciais de processamento [25]. Além disso, o PLLA é um polímero polimórfico, podendo formar diferentes estruturas cristalinas em função das condições de cristalização. Quando a cristalização ocorre a partir do fundido e em temperaturas acima de 120°C, as cadeias organizam-se em um empacotamento com células ortorrômbricas formando os chamados cristais (ou fase) α . Quando a cristalização ocorre em temperaturas inferiores a 120°C há também a formação de cristais α' , os quais possuem uma estrutura pseudo-hexagonal com os segmentos das cadeias conformados de uma maneira mais desordenada, gerando uma densidade de empacotamento menor que a dos cristais α . Abaixo de 100°C apenas os cristais α' se desenvolvem. Estes últimos são metaestáveis nas temperaturas em que se formam, podendo se transformar em cristais α estáveis por meio do aquecimento do material até temperaturas próximas a 150°C. Essa transição é descrita na literatura como transição desordem para ordem (*disorder-to-order transition*) devido à estrutura mais organizada dos cristais α em relação aos cristais α' [25; 26].

Os cristais α e α' são os únicos que podem se desenvolver nas condições normais de processamentos como extrusão e injeção. A cristalização em uma dessas fases ou em ambas é importante, uma vez que, elas afetam significativamente as propriedades finais do material, como por exemplo o ponto de fusão, permeação a gás e propriedades mecânicas [25].

Androsch R. *et al* [25] avaliaram a influência da pureza óptica e da massa molar na cinética de cristalização do PLLA. Constatou-se que mesmo

pequenas quantidades do isômero D na cadeia de PLLA reduz a cristalinidade máxima alcançável e torna o processo de cristalização mais lento, uma vez que reduz a taxa de nucleação do material. De acordo com os autores, o isômero D pode ser considerado como um defeito na cadeia polimérica, sendo excluído da fase cristalina para a fase amorfa e reduzindo a estabilidade dos núcleos formados, podendo levar ao colapso dos mesmos, retardando a formação de núcleos estáveis e reduzindo a densidade de núcleos no material. No caso da cristalização não-isotérmica do PLA, observou-se que a taxa de resfriamento mínima necessária para suprimir a cristalização diminui com o aumento da concentração de isômero D. É importante ressaltar que mesmo que a cristalização seja inibida com altas taxas de resfriamento a partir do fundido para temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g , é possível que ocorra a nucleação do material. Durante um aquecimento subsequente, ao atingir temperaturas acima de T_g , esses núcleos podem se reorganizar ou estabilizar, acelerando e controlando a morfologia semicristalina formada durante a cristalização a partir da amostra fria.

Outra observação feita pelos autores é de que diferenças nas massas molares das cadeias de PLLA não afetam a densidade de nucleação, mas afetam a taxa de crescimento dos cristais e a morfologia dos esferulitos observados. A massa molar controla tanto a cinética de cristalização quanto o polimorfismo dos cristais α e α' . O aumento da massa molar gera um aumento na viscosidade do material, reduzindo as taxas de cristalização e crescimento dos cristais sem alterar as duas temperaturas de máximo crescimento associadas às fases α e α' . No entanto, a massa molar altera a relação entre o crescimento máximo de cada fase, sendo que massas molares maiores favorecem o crescimento dos cristais α em detrimento dos cristais α' . As causas para essa alteração nas taxas de crescimento de cada fase com a massa molar ainda não foram identificadas [25].

A estrutura química do PLA influencia também na degradação deste polímero, de modo que o mesmo sofre degradação hidrolítica com cisão de

cadeia aleatória, preferencialmente nas regiões amorfas. Os grupos finais carboxílicos gerados durante a degradação atuam de forma catalítica na degradação hidrolítica do material, gerando um processo auto-catalisado e que se auto mantém. Outra característica importante da degradação hidrolítica do PLA é que ela prossegue de forma heterogênea, sendo mais rápido dentro da estrutura molecular do que na superfície [27–30].

Como resultado deste mecanismo de degradação, observa-se uma diminuição da massa molar ponderal média ($\overline{M_w}$), da massa molar numérica média ($\overline{M_n}$) e da polidispersividade (PDI) do PLA degradado [28]. Essa redução nas massas molares pode resultar em uma alteração da viscosidade do material, uma vez que a viscosidade é fortemente dependente da distribuição de massa molar [29].

Um estudo conduzido por Speranza *et al.* [29] avaliou a degradação do PLA fundido por meio das propriedades reológicas em função do tempo. Foram analisadas amostras de PLA seco e não seco a 180, 190, 200 e 220°C. Os resultados experimentais mostraram uma redução significativa na viscosidade durante os ensaios, principalmente para as amostras que não foram previamente secas, sendo que tal redução da viscosidade foi atribuída à degradação térmica e hidrolítica do PLA.

2.2.2. ACRILONITRILA BUTADIENO ESTIRENO – ABS

O terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno, ABS, é um termoplástico estirênico tenacificado, bastante usado em aplicações tecnológicas. As resinas de ABS são obtidas por meio de uma blenda de reator formada por acrilonitrila, butadieno e estireno, e são materiais de alta resistência mecânica, bom aspecto superficial, fácil moldabilidade e média resistência à temperatura. As propriedades das resinas de ABS são consequência dos meros e variam de acordo com as concentrações de cada monômero utilizado. A acrilonitrila fornece resistência térmica e química ao material; o estireno fornece brilho, moldabilidade, rigidez e processabilidade; e

o butadieno é responsável pela resistência ao impacto e alongamento do ABS. Um ABS típico contém cerca de 20% de butadieno, 25% de acrilonitrila e em torno de 55% de estireno [31; 32]. As diferentes proporções entre esses monômeros fornecem diferentes propriedades ao polímero final [33]. Os monômeros utilizados na produção do ABS estão na Figura 2.6.

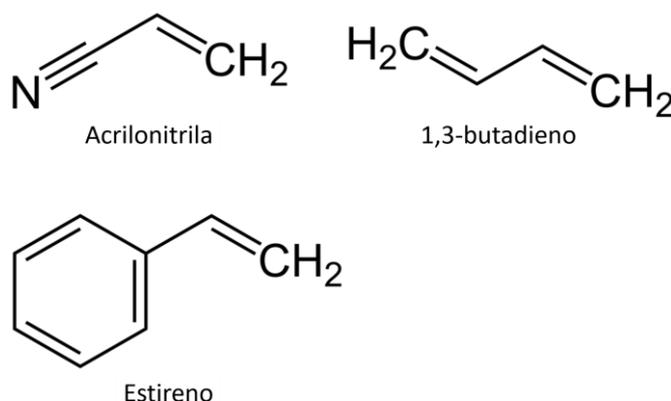


Figura 2.6 – Monômeros utilizados para a produção do ABS [34].

O ABS apresenta uma excelente combinação de propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e químicas, bem como facilidade de processamento e moderado preço. Ele oferece também um bom balanço de resistência ao impacto, à tração, dureza e módulo de elasticidade. Por causa dessas propriedades, ele é muito utilizado na indústria automobilística e de eletrodomésticos em peças sujeitas a grandes esforços mecânicos. Algumas aplicações típicas do ABS são: gabinetes para telefone, componentes automotivos, equipamentos esportivos e uma grande variedade de componentes para utensílios domésticos, máquinas de escritório e equipamentos industriais [31; 32].

O ABS é o termoplástico mais utilizado na técnica de fabricação por filamento fundido (FFF) de manufatura aditiva. De acordo com a própria Stratasys [35] (empresa responsável pelo desenvolvimento desta técnica), tem sido utilizado desde o desenvolvimento desta técnica e foi a base para a mesma durante anos. Essa escolha se deve principalmente por suas

excelentes propriedades de resistência à tensão, impacto e flexão, excelente acabamento superficial e pela facilidade do pós-processamento. Tais características fazem desse material uma excelente escolha para a impressão de modelos, protótipos, ferramentas e peças de uso final. Atualmente novas composições de ABS têm sido desenvolvidas para utilização no FFF visando melhorar o desempenho deste material nesta técnica de processamento.

2.3. REOLOGIA

Como define Morrison [36] e Sperling [37], a reologia é o estudo da deformação e fluxo da matéria. Neste campo, são conduzidas investigações sobre o comportamento sob fluxo de fluidos complexos, tais como polímeros, alimentos, suspensões, emulsões e outros compostos.

As propriedades reológicas dos polímeros estão fortemente correlacionadas às características físicas dos mesmos, assim como podem também prever o desempenho destes durante o processamento. Engenheiros e projetistas de equipamentos buscam sempre identificar os padrões de fluxo e os valores de pressão ao longo de um processo com o objetivo de controlar a orientação molecular nos níveis desejados, controlar a produtividade ou ainda reduzir ou eliminar falhas nas peças finais. Velocidades de processamento mais elevadas são economicamente mais desejadas, no entanto é necessário que os produtos finais apresentem uma qualidade aceitável [2].

A maioria dos polímeros não se comporta como um fluido Newtoniano durante o processamento devido às elevadas taxas de cisalhamento às quais são submetidos. Dessa forma, o entendimento do comportamento reológico dos polímeros submetidos a elevadas taxas de cisalhamento durante o processamento permite o desenvolvimento de novos métodos que possibilitem o aumento da produtividade, minimize os defeitos e reduza os custos de produção [2].

2.3.1. EQUAÇÕES CONSTITUTIVAS PARA POLÍMEROS

O modelamento de uma equação constitutiva, ou equação reológica de estado, que descreva o comportamento reológico de um material, busca por expressões tensoriais apropriadas para expressar as relações entre os tensores tensão e tensores taxas de deformação de acordo com o comportamento observado para o material em estudo [15; 36]. Essas relações são então usadas com as equações de quantidade de movimento para resolver problemas de fluxo. A validação e utilidade de uma determinada equação constitutiva é determinada de acordo com a concordância entre o que é previsto pelas equações e o que é observado na prática para o material em estudo [36].

Substâncias de baixa massa molar e líquidos puramente viscosos possuem viscosidades que seguem a lei de viscosidade de Newton, descrita na Equação 2.1, onde τ é a tensão, μ é uma constante de proporcionalidade denominada viscosidade Newtoniana e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento. Observa-se que a tensão é proporcional à taxa de cisalhamento [15; 37]. A viscosidade representa a resistência ao fluxo ou ao escoamento do material, de modo que quanto maior for a viscosidade, maior será a resistência do material ao escoamento. Os fluidos que seguem a Equação (2.1) são denominados fluidos Newtonianos e apresentam a mesma resistência ao fluxo independentemente das tensões ou taxas de deformações aplicadas [15].

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

Qualquer fluido que apresente um desvio do comportamento Newtoniano, ou seja, que não obedece a Equação 2.1, é considerado como um fluido não-Newtoniano, como é o caso dos polímeros fundidos ou em solução [15; 37].

Após diversos experimentos, observou-se que a maioria dos polímeros fundidos apresentam comportamento Newtoniano somente quando são

submetidos a taxas de cisalhamento muito baixas ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$) ou muito elevadas ($\dot{\gamma} \rightarrow \infty$). Em taxas de cisalhamento intermediárias, a relação entre τ e $\dot{\gamma}$ não é uma constante, sendo essa relação determinada por uma viscosidade não-Newtoniana $\eta(\dot{\gamma})$, ou apenas η . Assim como a viscosidade Newtoniana, a viscosidade não-Newtoniana também quantifica a resistência ao escoamento do material [15].

O caso geral da dependência da tensão com a taxa de cisalhamento, para uma determinada temperatura, está evidenciado pela linha preta da Figura 2.7. Nota-se que tal comportamento inclui um limite com viscosidade constante a taxas muito baixas (região I) e outro limite, com viscosidade constante inferior, a taxas muito altas (região V). No entanto, essa curva completa não é frequentemente observada para materiais poliméricos, pois as cadeias começam a se orientar e deslizam mais facilmente umas em relação às outras mesmo a taxas de cisalhamento mais baixas. Além disso, no limite de altas taxas de cisalhamento, o calor gerado pelo atrito entre as moléculas é tão grande que promove a degradação dos polímeros [36].

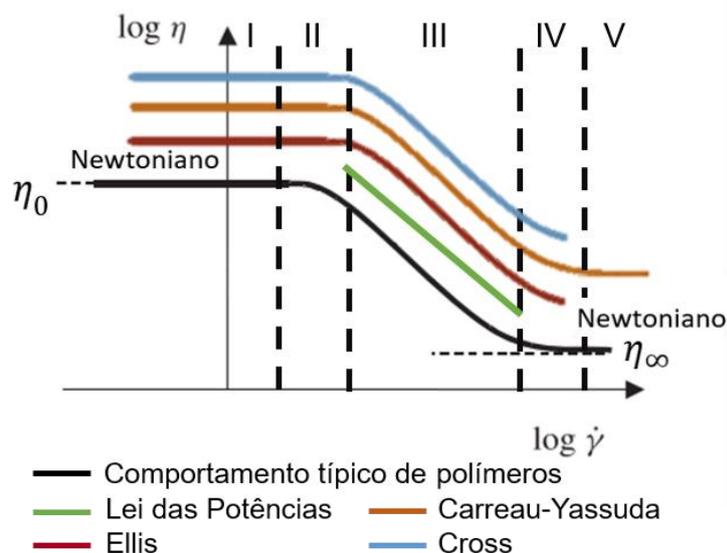


Figura 2.7 – Curva típica de viscosidade versus taxa de cisalhamento para um polímero e curvas dos modelos reológicos mais utilizados para descrever o comportamento reológico de polímeros fundidos (adaptado de [36]).

Diante de todas essas particularidades relacionadas ao comportamento do material polimérico sob fluxo, foram desenvolvidos empiricamente diversos modelos para descrever o comportamento dos polímeros fundidos ou em solução. Algumas das equações constitutivas mais utilizadas para polímeros estão apresentadas na Tabela 2.2, assim como as regiões da curva evidenciada na Figura 2.7 que esses modelos descrevem. As regiões II e IV representam regiões de transição entre os platôs Newtonianos e a região de dependência da viscosidade do material com a taxa de cisalhamento.

Tabela 2.2 – Modelos de viscosidade, suas respectivas equações e as regiões da curva de viscosidade por taxa de cisalhamento que esses modelos descrevem.

Modelos de viscosidade	Equações	Região descrita
Lei das potências	$\eta(\dot{\gamma}) = m\dot{\gamma}^{n-1}$	III
Ellis	$\frac{\eta(\tau)}{\eta_0} = \frac{1}{1 + (\tau/\tau_{1/2})^{\alpha-1}}$	I, II e III
Carreau-Yasuda	$\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\frac{n-1}{a}}$	I, II, III, IV e V
Cross	$\frac{\eta(\dot{\gamma})}{\eta_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\eta_0\dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^{1-n}}$	III, IV e V

onde η a viscosidade do fundido (Pa.s); $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}); η_0 é a viscosidade quando $\dot{\gamma}$ se aproxima de zero; η_∞ é a viscosidade quando $\dot{\gamma}$ atinge valores extremamente altos; n é o índice da lei das potências em um regime de taxas de cisalhamento intermediárias, sendo uma medida da “pseudoplasticidade” do polímero; m é o índice de consistência do fluido e está relacionado à magnitude da viscosidade; τ é a tensão de cisalhamento; $\tau_{1/2}$ é o valor da tensão quando $\eta = \eta_0/2$; $\alpha - 1$ é a inclinação da curva determinada por $\log\left(\frac{\eta_0}{\eta} - 1\right)$ versus $\log\left(\frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right)$; a é o parâmetro que representa a largura da região de transição entre o primeiro platô Newtoniano (η_0) e o comportamento

pseudoplástico (região da lei das potências); λ é uma constante de tempo do polímero fundido; $1/\lambda$ é a taxa de cisalhamento crítica na qual a viscosidade começa a cair; τ^* é a tensão na qual ocorre a transição entre o primeiro patamar Newtoniano e a região da Lei das Potências [15; 36].

O modelo da Lei das Potências descreve a viscosidade do material na região entre η_0 e η_∞ , ou seja, em taxas de cisalhamento intermediárias. Na Figura 2.7 tal modelo corresponde à curva verde, descrevendo apenas a região III. Graficamente, o termo $n-1$ é a inclinação da curva de $\log \eta$ versus $\log \dot{\gamma}$ e o termo $\log m$ é o valor obtido quando a reta intercepta o eixo y [15; 36]. Esse modelo pode descrever o comportamento de um fluido Newtoniano quando $n = 1$, pois a viscosidade permanece constante. Quando $n < 1$, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento e o fluido apresenta comportamento pseudoplástico, sendo a pseudoplasticidade maior quanto mais próximo de 0 (zero) estiver n . Se $n > 1$, a viscosidade aumenta com a taxa de cisalhamento e o polímero apresenta comportamento dilatante [15].

O comportamento pseudoplástico é o mais comum em polímeros fundidos em decorrência do processo de enovelamento/desenovelamento e da orientação das macromoléculas que são promovidas pelas taxas de cisalhamento aplicadas. Em taxas de cisalhamento baixas, o gradiente de velocidades não é grande o suficiente para que a taxa de desenovelamento das macromoléculas seja maior que a taxa de enovelamento das mesmas, resultando em uma viscosidade alta. Conforme as taxas de cisalhamento aumentam, os nós entre as macromoléculas começa a se desfazer, pois a taxa de desenovelamento passa a ser maior que a taxa de enovelamento, diminuindo a viscosidade, até que em altas taxas de cisalhamento não há mais nós e as macromoléculas se orientam na direção do fluxo, reduzindo muito a viscosidade do polímero [15].

O modelo de Ellis descreve como a viscosidade depende da taxa de cisalhamento tanto para baixas taxas, como para taxas intermediárias. Dessa maneira, esse modelo prediz tanto o platô Newtoniano a taxas de cisalhamento

baixas (primeiro platô Newtoniano) como a região de Lei das Potências, ou seja, às regiões I, II e III da Figura 2.7, correspondendo à curva rosa. Devido a essa característica, esse modelo representa melhor a curva completa de viscosidade de um polímero fundido do que a Lei das Potências, uma vez que abrange um intervalo de taxas de deformação (ou tensão) maior.

O modelo de Carreau-Yassuda é mais abrangente do que os dois mostrados anteriormente, pois ele consegue descrever em mais detalhes o formato da curva obtida com os dados experimentais de $\eta(\dot{\gamma})$. Assim, este modelo é capaz de descrever o comportamento da viscosidade do material em taxas de cisalhamento baixas, médias e altas, quando as viscosidades tendem a η_0 , η e η_∞ , respectivamente. Este modelo abrange todas as regiões descritas na Figura 2.7, correspondendo à curva laranja presente na mesma.

O modelo de Cross, representado pela curva azul na Figura 2.7, é semelhante ao modelo de Carreau-Yassuda, diferindo apenas por não prever o patamar Newtoniano a altas taxas de cisalhamento. Dessa forma, ele descreve apenas as regiões I, II e III da curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento.

Como os polímeros mais utilizados nos processos de extrusão de AM são tipicamente pseudoplásticos, eles não se comportam como um material newtoniano nas taxas de cisalhamento às quais eles são submetidos durante o processamento. Uma vez que o modelamento e simulação dos diferentes processamentos é altamente afetado pelo modelo reológico não-Newtoniano adotado no estudo do fluxo do material [36], é importante que para o modelamento da impressão por FFF a escolha da equação constitutiva do material seja feita de maneira cuidadosa. O comportamento da massa fundida no bico de extrusão é crítico na descrição desta parte da máquina.

2.3.2. REOMETRIA CAPILAR

A reometria capilar é a técnica mais utilizada para o estudo das propriedades reológicas de polímeros fundidos. Um reômetro capilar é utilizado para medir a vazão de polímero fundido em um tubo (capilar) em função da pressão aplicada sobre o mesmo [38].

O fluxo através de um capilar é unidirecional, de modo que superfícies cilíndricas deslizam umas sobre as outras, como em um telescópio desmontável, como evidenciado na Figura 2.8.

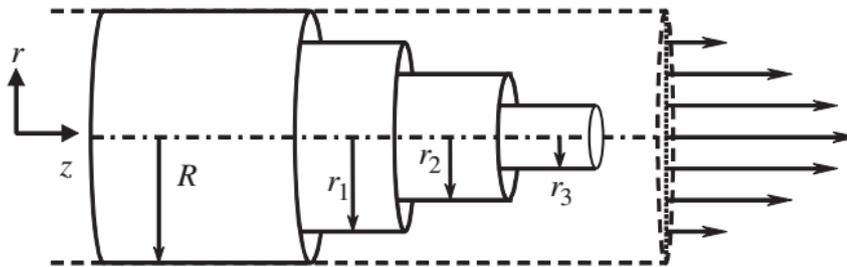


Figura 2.8 – As superfícies de cisalhamento para fluxo de Poiseuille em um tubo são cilindros passando um pelo outro [36].

O reômetro capilar é formado por um barril de extrusão aquecido, de diâmetro maior, no qual ficará uma reserva de polímero fundido. Na extremidade inferior deste barril é montada uma matriz com um capilar de dimensões especificadas [36; 38]. Na Figura 2.9 é possível observar uma das geometrias utilizadas em reômetros capilares comerciais.

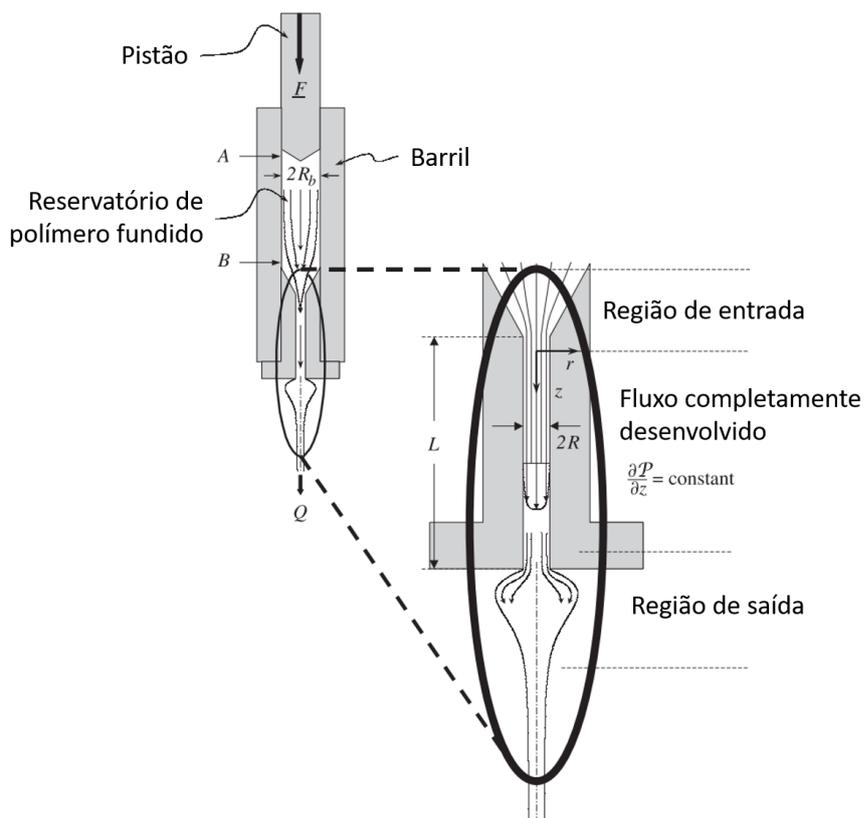


Figura 2.9 – Geometria utilizada em um tipo de reômetro capilar comercial [36].

O material que será testado é fundido e armazenado em um reservatório superior com raio R_b . Um pistão força esse polímero fundido através de um pequeno capilar de comprimento L e área transversal circular com raio R . O material sai na parte inferior a uma taxa de fluxo Q . É medida a força F necessária para que esse pistão empurre o fluido de modo que o mesmo escoe com uma velocidade constante [36; 38].

Para avaliar o fluxo do material em uma geometria como a descrita é necessário fazer algumas considerações. Primeiramente, considera-se que o fluxo é laminar e bem desenvolvido, o fluido é incompressível, o escoamento é permanente, a velocidade do fluxo na parede do tubo é zero (não há escorregamento na parede), o comprimento L é suficientemente grande para que o fluxo não dependa da direção z e a variação de pressão ao longo de L é constante. Dentro dessas condições, o escoamento do material nesta

geometria ocorre devido à aplicação de um gradiente de pressão ao sistema, ΔP . Em contraposição a essa pressão aplicada existe uma tensão de cisalhamento que ocorre devido à resistência do fluido ao escoamento. Essa tensão de cisalhamento é uma função da distância do centro do capilar, de modo que no centro o cisalhamento é nulo e nas paredes a tensão de cisalhamento é máxima, $\tau_{m\acute{a}x}$. O valor de $\tau_{m\acute{a}x}$ é dado pela Equação (2.2) [36; 38].

$$\tau_{m\acute{a}x} = \frac{\Delta P R}{2L} \quad (2.2)$$

Para fluidos Newtonianos, a taxa de cisalhamento na parede, γ_{parede} , é dada pela Equação (2.3).

$$\gamma_{parede} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2.3)$$

De acordo com a definição de viscosidade dada na Equação (2.1, tem-se que a vazão Q é dada pela Equação (2.4, onde μ é a viscosidade Newtoniana.

$$Q = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\mu L} \quad (2.4)$$

No caso de polímeros, como a maioria apresenta um comportamento não-Newtoniano, ou seja, não apresentam um perfil de velocidade parabólico como o apresentado na Figura 2.8, é necessário aplicar uma correção ao determinar a taxa de cisalhamento na parede. Essa correção é conhecida como correção de Weissenber-Rabinowitsch, de modo que, para um fluido que segue a Lei das Potências, a taxa de cisalhamento na parede corrigida é dada pela Equação (2.5, onde n é o índice da Lei das Potências. O fator $((3n+1)/4n)$ é conhecido como fator de correção de Rabinowitsch [36; 38].

$$\gamma_{parede, corrigida} = \frac{4Q}{\pi R^3} \left(\frac{3n + 1}{4n} \right) \quad (2.5)$$

2.3.3. MODELAMENTO REOLÓGICO NO PROCESSO FFF

Os artigos que abordam modelamentos matemáticos e o comportamento reológico dos materiais utilizados na impressão 3D, principalmente focados no ABS, assumem que o modelo de Lei das Potências é o que melhor descreve o material sob fluxo [12; 39; 40]. No entanto, não são dadas maiores justificativas nem são apresentados resultados que comprovem que esta é a melhor equação para o PLA e ABS comumente utilizados para impressão 3D. Além disso, nenhum deles calcula a taxa de cisalhamento a qual o material é submetido durante o processamento.

Um estudo desenvolvido por Bellini *et al.* [40] em 2004, analisou e modelou a dinâmica de fusão do material no cabeçote e impressão do processo de impressão por FFF. A modelagem matemática desenvolvida adotou que o modelo da Lei das Potências era suficientemente preciso para descrever o comportamento dos polímeros fundidos. Tal modelo demonstrou ser de difícil implementação para novos desenvolvimentos, principalmente porque as dependências não-lineares das propriedades do material em função tanto da temperatura como da taxa de cisalhamento trazem dificuldades adicionais para o processo de modelagem.

Em 2008, Ramanath *et al.* [39] avaliou o comportamento do fluxo do fundido da poli- ϵ -caprolactona (PCL) utilizada no processo de FFF para impressão de *scaffolds*. Os dados reológicos obtidos evidenciaram um comportamento claramente pseudoplástico da PCL, o qual pode ser descrito pela Lei das Potências. Os autores também observaram durante o estudo que a queda de pressão e as velocidades do fluxo do fundido dependem dos parâmetros do canal de fluxo. Além disso, observou-se que a PCL fundiu completamente após percorrer 35% do comprimento do canal tradicional,

desenvolvido para o ABS, resultando em um maior tempo de permanência do material fundido no canal antes dele sair pelo cabeçote de extrusão.

Em 2014 e 2015, Turner e Gold [1; 12] fizeram uma revisão da literatura relacionada aos processos de manufatura aditiva por FFF. Nos dois artigos foram abordadas questões referentes ao projeto e modelamento do processo, aos materiais utilizados, à precisão dimensional e à rugosidade da superfície da peça final. O projeto e a modelagem matemática do processo foram foco em ambos os estudos, uma vez que as condições de processamento são de extrema importância nas propriedades das peças finais. O entendimento entre as relações de tais condições e os resultados nas peças finais podem contribuir de maneira significativa no desenvolvimento de projetos e padrões de controle de qualidade. Para o modelamento matemático foi adotado que o material polimérico utilizado se comporta como um fluido pseudoplástico que segue a Lei das Potências. O modelo de Carreau foi considerado como uma possibilidade para descrever o comportamento do polímero fundido, no entanto não foi adotado justificando-se que ele adicionaria complexidades matemáticas significativas para a análise do processo. Os autores também avaliaram a ocorrência de fenômenos decorrentes do comportamento pseudoplástico do material e que possuem consequência imediata na qualidade final do produto impresso. Entre esses fenômenos, o inchamento do extrudado é explicado pelas tensões às quais o polímero é submetido durante a passagem pelo bico extrusor, que são relaxadas quando o material sai e não possui mais restrições espaciais, fazendo com que a energia elástica armazenada seja liberada e ocorra uma expansão radial do fundido.

No final do primeiro artigo, os autores concluem que há uma escassez da literatura que aborde os dados de viscosidade de matérias-primas comerciais. Além disso, eles abordam que a maioria dos estudos de modelagem dos processos de FFF focam no comportamento do ABS, material mais utilizado, não havendo, até então, dados publicados para outros materiais utilizados neste processo. A necessidade de publicação destes dados é importante para polímeros cristalizáveis, uma vez que as transições de

propriedade que ocorrem do material sólido para o material fundido são mais acentuadas [12].

No segundo artigo, os autores concluem que tanto a resolução quanto a precisão dimensional dependem fortemente dos parâmetros de impressão, em particular da capacidade que o sistema apresenta para controlar e regular com precisão a taxa de fluxo do material no bico de impressão. A falta de divulgação pública da tolerância dimensional e propriedades termomecânicas dos materiais utilizados na impressão 3D por parte dos fornecedores de matérias-primas pode ser vista como um problema para o desenvolvimento de algoritmos que melhorem a qualidade das peças finais. Além disso, tem-se bem estabelecido que as propriedades mecânicas das peças obtidas por FFF são anisotrópicas, assim como o comportamento de expansão térmica das mesmas. Os autores acreditam que não há uma grande exploração na literatura destes dois comportamentos e que eles se tornam cada vez mais importantes conforme as impressoras e as peças impressas se tornam cada vez maiores [1].

Um dos artigos mais recentes, no âmbito da avaliação reológica dos materiais utilizados na impressão 3D por FFF, foi publicado por Khaliq *et al.* [4] em 2017. Este trabalho sugere que os dados reológicos do ABS vendido comercialmente para o processo de impressão 3D podem ser ajustados pelo modelo de Carreau-Yassuda. Além disso, os autores também sugerem que o melhor desempenho (geralmente relacionado à melhor qualidade de impressão no âmbito da impressão 3D) do ABS vendido comercialmente para o processo de FFF está relacionado menores viscosidade e elasticidade quando comparado com ABS usado de maneira geral, sugerindo que estes dois parâmetros possuem uma influência relevante na qualidade dos produtos finais impressos.

Em contrapartida, poucos estudos tentam estabelecer uma correlação entre o comportamento reológico e a qualidade final das peças impressas. Por exemplo, Ortega *et al.* [41] forneceu um critério para estabelecer faixas de

temperatura e tensão de cisalhamento viáveis para realizar a deposição em microescala de biomateriais fundidos. Os modelos de viscosidade utilizados em uma análise de simulação foram baseados principalmente no modelo de Cross com a aplicação da expressão de Williams, Landel e Ferry (WLF). Eles concluíram que a otimização da temperatura e da taxa de cisalhamento é extremamente complexa e não havia um modelo de viscosidade preferencial para alcançar a melhor qualidade de impressão.

2.4. QUALIDADE FINAL DAS PEÇAS IMPRESSAS

O processamento de polímeros fundidos geralmente envolve uma quantidade significativa de fluxo extensional, o qual possui um impacto tanto no projeto dos canais de fluxo como nas propriedades finais dos produtos poliméricos. Fluxos extensionais não são dominantes apenas em processos como fiação, sopro e puxamento de filmes e extrusão de placas poliméricas, mas eles também ocorrem em fluxos convergentes durante a moldagem por injeção e extrusão de perfis, sendo este último muito parecido com o processo de impressão 3D. Dessa forma, é necessário que os materiais fundidos apresentem uma elevada resistência do fundido ao estiramento, a qual está relacionada a sua estrutura macromolecular.

As taxas de cisalhamento aplicadas durante a impressão 3D aumentam a porcentagem de orientação das macromoléculas (desemaranhamento) ao longo da direção de fluxo. Após o material sair do cabeçote de impressão, as cadeias poliméricas começam imediatamente a retornar ao seu estado de equilíbrio (reemaranhamento). Como consequência, qualquer tensão residual que permaneça na camada depositada poderá comprometer as propriedades finais do objeto impresso (mecânicas, térmicas, ópticas, etc.).

Mcllroy e Olmsted [3] investigaram os efeitos de desemaranhamento no comportamento de solda de polímeros fundidos e encontraram que a chave para garantir a resistência da peça final impressa está no sucesso da interdifusão e reemaranhamento do polímero fundido ao longo das interfaces

entre as camadas. Covas *et al.* [42] fizeram uma estimativa da temperatura do filamento necessária para favorecer a adesão entre as camadas nas técnicas de deposição do fundido; no entanto, este estudo não leva em consideração o comportamento reológico dos polímeros. Eles consideraram apenas os principais parâmetros de processo, como velocidade de extrusão, dimensões do filamento, sequência de deposição e temperatura ambiente para prever a evolução da temperatura e da adesão durante o processo de deposição até o resfriamento completo do material.

Em ambos os casos, o entendimento das propriedades reológicas do material poderia ser também uma possibilidade para ajustar melhor os parâmetros de impressão de forma a alcançar as propriedades finais desejadas. De fato, um dos desafios mais importantes enfrentados pela técnica FFF é o desenvolvimento de novas matérias-primas e a definição de sua ciência e condições de processamento [9].

Um estudo recente de Tymrak *et al.* [44] avaliou a resistência à tração e o módulo elástico de peças de PLA impressas em condições ambientes reais às de impressoras RepRap. Os autores observaram que várias configurações de impressão utilizadas tiveram um grande efeito na estrutura e nas propriedades das amostras avaliadas. Temperaturas de impressão mais elevadas resultaram em uma melhor adesão entre as camadas impressas, aumentando a resistência à tração.

De acordo com Cicala *et al* [43] e Yang *et al* [45], a força de adesão entre as camadas individuais do material impresso é o fator mais importante para as propriedades mecânicas das peças impressas. A comparação entre amostras impressas a temperaturas altas e baixas do bico de impressão revelam uma diferença significativa na estrutura, como já revelado em estudos prévios para outros polímeros impressos por FFF. A definição de parâmetros ótimos de impressão deve considerar que a temperatura do polímero fundido deve ser alta o suficiente para permitir uma fusão parcial da camada previamente impressa, sobre a qual o polímero fundido será depositado. Sob

essas condições, a difusão das moléculas entre as camadas impressas é possibilitada na região denominada linha de solda (na Figura 2.10), melhorando as propriedades mecânicas e a qualidade superficial da peça impressa.

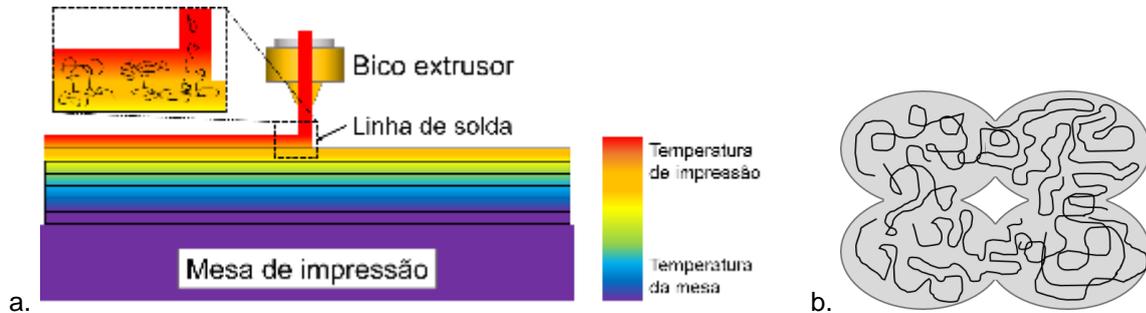


Figura 2.10 – a. Região da linha de solda onde duas camadas sobrepostas se encontram e b. difusão das moléculas entre as camadas (adaptado de [45; 46]).

Como é possível observar na Figura 2.10.b, a presença de vazios entre as camadas é típica do processo de impressão 3D e não pode ser evitada, mesmo utilizando parâmetros de impressão otimizados [43]. Além disso, é possível observar nesta figura a interdifusão molecular entre as camadas

Benwood *et al* [47] observaram que para peças de PLA impressas a 190°C o aumento da área desses vazios indica uma difusão insuficiente entre as moléculas das camadas impressas, evidenciando linhas de solda visíveis ao longo da estrutura das amostras impressas. Como consequência dessa falta de difusão e de consistência entre as camadas individuais, foram observadas propriedades mecânicas reduzidas nas amostras impressas com temperaturas menores. Os autores concluíram também que impressões com temperaturas do bico extrusor ou de mesa maiores garantem que a viscosidade das camadas impressas permaneça suficientemente baixa para favorecer o preenchimento dos espaços vazios no interior da peça, resultando em uma estrutura de preenchimento muito próxima de uma peça completamente sólida. No entanto, o mesmo efeito não é observado nas camadas mais externas, denominadas perímetros, devido à intensa troca de calor do material com o ambiente. Peças impressas com temperaturas do bico extrusor ou de mesa

menores limitaram o processo de difusão das cadeias poliméricas, reduzindo a adesão interfacial entre as camadas impressas.

Assim como o entendimento das propriedades reológicas do material podem ajudar a definir condições de impressão que garantam uma melhor qualidade superficial final e propriedades mecânicas da peça impressa, é importante ressaltar que no caso de polímeros cristalizáveis é importante também compreender o processo de cristalização dos mesmos ao longo do resfriamento da peça impressa. Na literatura há estudos [48; 49] correlacionando o processo de cristalização com encolhimento e empenamento de peças moldadas por injeção. Dessa forma, se faz importante avaliar o efeito da cristalinidade em peças moldadas pelo processo de FFF a fim de se verificar se tal cristalinidade provoca também alterações nas propriedades da peça final impressa.

No caso do PLA, por exemplo, conforme mencionado anteriormente no item 2.2.1, as condições de cristalização influenciam diretamente nas fases cristalinas formadas: α e α' . A cristalização em uma dessas fases ou em ambas é importante uma vez que elas afetam significativamente as propriedades finais do material, como por exemplo o ponto de fusão, permeação a gás e propriedades mecânicas [25].

2.5. CRISTALIZAÇÃO EM POLÍMEROS

As condições às quais o material é submetido durante seu resfriamento após a impressão, considera que o material sai do bico extrusor com uma temperatura acima de T_m e é depositado em uma mesa que pode estar a temperatura ambiente ou aquecida a uma temperatura muito inferior, próxima a T_g de materiais semicristalinos. Além disso, o fluxo elongacional presente durante o processo de deposição, fazem com que as cadeias sofram uma orientação molecular, que pode favorecer a cristalização do material.

O processo de cristalização pode ser descrito, em linhas gerais, como a transformação de uma estrutura em estado aleatório (estado amorfo) para uma estrutura ordenada (cristalitos). No caso de cristalização em polímeros, esse processo consiste no alinhamento das cadeias poliméricas, inicialmente em suas conformações aleatórias de equilíbrio, em um arranjo tridimensional regular, denominado como células unitárias. As células unitárias poliméricas sempre são anisotrópicas como resultado da diferença entre as forças interatômicas ao longo da cadeia e as forças entre átomos de cadeias adjacentes [50; 51].

A cristalização pode ser descrita em duas etapas: nucleação e crescimento subsequente dos cristais, sendo que para que ocorra o crescimento é necessário que os núcleos sejam formados antes. Dessa forma, a taxa de cristalização total é o produto da taxa de nucleação e da taxa de crescimento desta nova fase, controlada pelo transporte das cadeias para esta superfície formada [50; 51; 54].

O início da cristalização é causado por uma mudança no estado termodinâmico do sistema, como por exemplo reduzindo a temperatura abaixo de um valor crítico, pela supersaturação de soluções a partir da evaporação ou ainda pelo aumento da pressão hidrostática. Neste estudo será dado um enfoque apenas na cristalização a partir do fundido devido às mudanças na temperatura [51; 52]. Assim, para induzir a cristalização é necessário reduzir a temperatura do fundido para temperaturas abaixo da temperatura de fusão (T_m) do material, situação em que a energia livre do cristal é menor que a energia livre do fundido e a cristalização prossegue para minimizar a energia livre total do sistema. Especialmente para materiais poliméricos, as limitações cinéticas prolongam ou até impedem a formação da fase cristalina, sendo que abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) as cadeias poliméricas não possuem mobilidade para se rearranjarem, impedindo a cristalização de ocorrer. Assim, a cristalização deve ocorrer no seguinte intervalo de temperaturas: $T_g < T < T_m$ [50; 52].

Turnbull e Fisher estenderam o conceito termodinâmico clássico de nucleação desenvolvido por J. W. Gibbs para explicar o processo que ocorre para polímeros. De acordo com a teoria desenvolvida, na ausência da existência de um sólido, flutuações de densidade no fundido super-resfriado podem superar a barreira de energia livre de Gibbs à nucleação e a transformação de fase começa quando a energia livre de cristalização se torna negativa. O processo inicial, no entanto, começa com uma ordenação local de segmentos de cadeia que aparece e desaparece espontaneamente, formando um número de partículas bem pequenas da nova fase (cristalina), denominados embriões. Para estas partículas pequenas, o acréscimo de energia livre interfacial supera o decréscimo da energia livre, responsável pela transição de fases, sendo o crescimento de novas partículas dependente da razão entre área superficial e volume [50–53]. O formato e tamanho desses embriões são diferentes uns dos outros, podendo haver alguns que são um pouco maiores [53].

Considerando que a única transformação termodinâmica que induz a formação do cristal é a redução da temperatura para abaixo da temperatura de equilíbrio de fusão, T_m , a variação na energia livre de Gibbs necessária para que a formação de um cristal ocorra é dada pela Equação (2.6) [50; 51].

$$\Delta G = G_{cristal} - G_{fundido} = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (2.6)$$

onde ΔG é a variação de energia livre do sistema; T é a temperatura; $G_{cristal}$ e $G_{fundido}$ são a energia livre da fase cristalina e do fundido, respectivamente; ΔH é a variação de entalpia do sistema; e ΔS é a variação de entropia do sistema.

Assumindo-se que o volume ocupado pelo núcleo é esférico, tem-se que ΔG pode ser calculado pela Equação (2.7).

$$\Delta G = r^2 \left(\frac{4}{3} \pi R \Delta g_v + 4\pi \Sigma \right) < 0 \quad (2.7)$$

onde r é o raio do núcleo; Σ é a energia livre de superfície por área; Δg_v é a variação de energia para formação de volume cristalino.

Por meio da Equação (2.7) observa-se que há um raio crítico (r^*) com uma energia livre crítica a ele associado, ΔG^* . Assim, o processo inicial começa com a formação de núcleos subcríticos da nova fase por meio de energia livre positiva de cristalização. Para que os núcleos sejam estáveis, eles devem crescer espontaneamente para o tamanho crítico. Núcleos com dimensão inferior a r^* tendem a se dissolver ou relaxar, enquanto aqueles que possuem uma dimensão maior que r^* tendem a crescer. O raio crítico é dado pela Equação (2.8) e a energia livre crítica a ele associada é dada pela Equação (2.9). Essa energia livre associada, ΔG^* , pode ser vista como uma energia de ativação necessária para iniciar o processo de nucleação [50–52].

$$r^* = \frac{-2\Sigma}{\Delta g_v} \quad (2.8)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\Sigma^3}{3\Delta g_v^2} \quad (2.9)$$

Na Figura 2.11.a é possível observar que valores menores que r^* geram ΔG positiva e que na tentativa de redução desse valor o raio do embrião é reduzido a ponto de provocar seu desaparecimento. Em contrapartida, tamanhos acima de r^* podem reduzir a energia livre aumentando ainda mais o seu tamanho por meio da adição de mais moléculas (meros ou unidades repetitivas), o que leva ao crescimento do cristal. Figura 2.11.b é possível observar o processo de acoplamento de cadeias poliméricas ao embrião, gerando o crescimento do núcleo cristalino [50; 53].

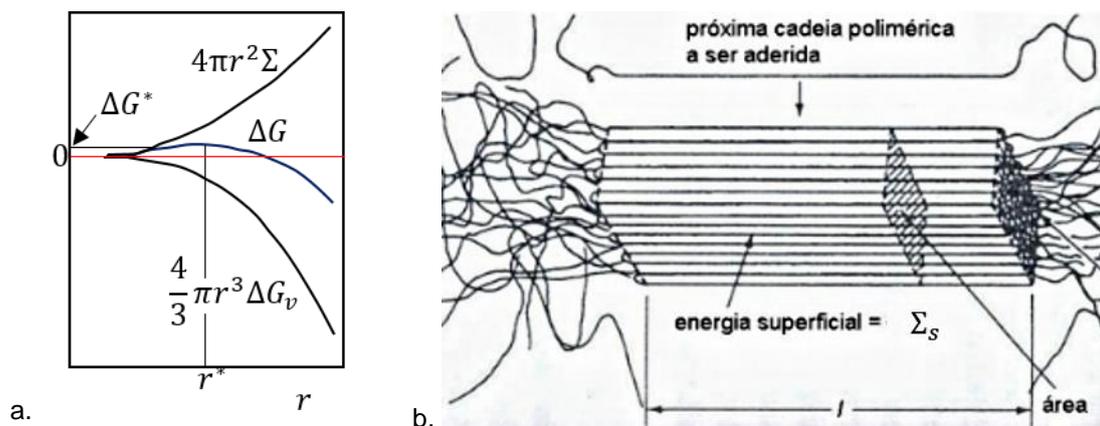


Figura 2.11 – a. Variação da energia livre em função do raio do núcleo e b. esquema do acoplamento de cadeias ao núcleo formado [50].

A iniciação da formação de uma lamela cristalina a partir do fundido é denominada nucleação primária. Quando a nucleação ocorre em lamelas pré-formadas, ela é denominada nucleação secundária [54].

A cinética da nucleação homogênea primária (quando não há nenhuma impureza sólida no fundido) pode ser descrita como o produto da probabilidade de ocorrência de um núcleo com tamanho crítico e a taxa na qual o próximo mero se une ao núcleo estável. Devido a isso, a nucleação homogênea primária é mais difícil de acontecer durante a cristalização a partir do fundido de qualquer material, uma vez que super-resfriamentos muito grandes são necessários para que núcleos com raio crítico sejam formados [53].

A nucleação heterogênea primária é mais comum, pois impurezas sólidas adicionadas de maneira controlada fornecem uma superfície a partir da qual a nucleação ocorre de maneira mais rápida que a nucleação homogênea. Isso se deve ao fato de que essa superfície fornecida pela impureza possui menor energia superficial, reduzindo o raio crítico dos núcleos formados e a energia de ativação necessária para a cristalização. Em alguns casos, agentes nucleantes são adicionados propositalmente ao material com o objetivo de aumentar o número de esferulitos ou controlar a fase cristalina formada (no caso de materiais polimórficos) [53].

O crescimento dos cristais que compõe um esferulito ocorre por meio da deposição de partes das cadeias poliméricas na superfície de crescimento, sendo por isso também denominado como nucleação secundária [53].

De acordo com a teoria de crescimento cristalino de polímeros proposta por Hoffman e Lauritzen (HL), a propagação da frente de crescimento do cristal ocorre em duas etapas: (1) ocorrência de uma superfície de nucleação ativa, na qual um ou mais segmentos de cadeia interagem formando uma frente de crescimento do cristal; e (2) espalhamento lateral e unidimensional da superfície do núcleo por meio da adição de mais segmentos de cadeia [52]. Assim, uma cadeia com n unidades de repetição se deposita rigidamente sobre um substrato cristalino molecularmente plano da mesma molécula (Figura 2.12.a). As ligações secundárias insatisfeitas direcionadas paralelamente ao substrato produzem uma entalpia positiva para o cristal em crescimento, denominada densidade de energia superficial lateral (Σ_s) (Figura 2.12.b). Devido à formação de uma grande quantidade de ligações incompletas, a deposição de um segundo segmento de cadeia isolado é energeticamente muito oneroso, sendo mais favorável a deposição da segunda cadeia próxima à primeira, formando uma dobra na cadeia, com uma determinada densidade de energia superficial final (Σ_e) (Figura 2.12.c). O segundo segmento de cadeia se liga ao primeiro, completando uma coluna de ligações previamente desfeitas, enquanto cria uma coluna equivalente. Com isso, Hoffman e Lauritzen demonstraram que a energia livre superficial de final de cadeia (Σ_e) de núcleos fibrilares é maior que a energia livre superficial de final de cadeia dos núcleos com dobras, provando que os núcleos com dobras são mais rapidamente produzidos, pois exigem menor energia para formação. A deposição da segunda e subsequentes cadeias e suas dobras associadas requerem menos energia por segmento do que a deposição da primeira cadeia, por isso elas depositam-se espontaneamente, explicando a nucleação secundária e o subsequente crescimento de um cristal lamelar formado por cadeias poliméricas dobradas. Tal geometria requer que as cadeias vizinhas mais

próximas fiquem antiparalelas entre si no cristal, conforme Clark determinou em sua regra empírica de cristalização de polímeros [50; 53].

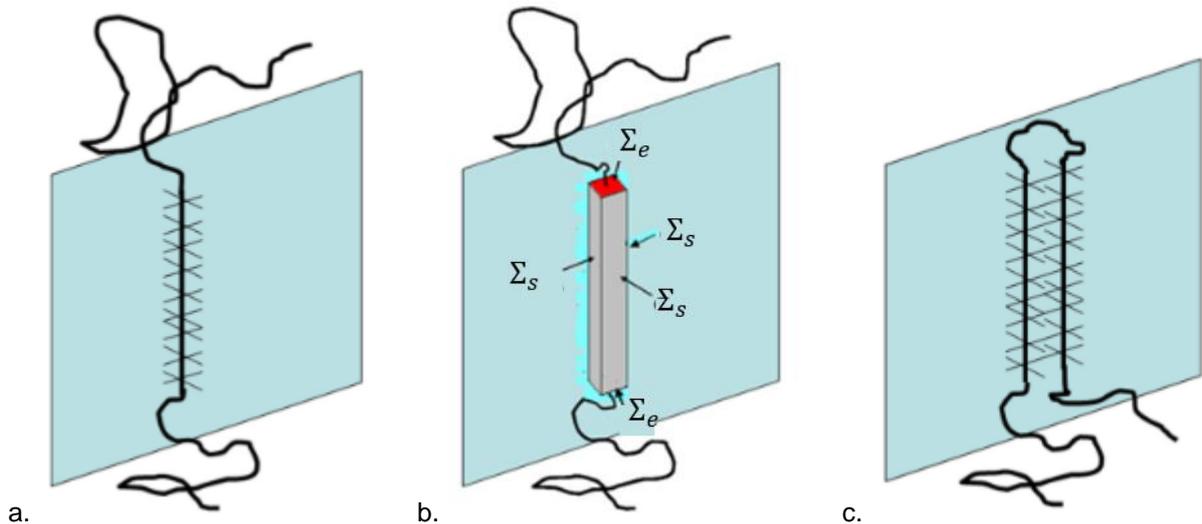


Figura 2.12 – Esboço de deposição de cadeias, mostrando ligações incompletas e energias superficiais: a. deposição do primeiro segmento, mostrando potenciais ligações; b. o primeiro segmento novamente, com ligações pendentes descritas como energias superficiais; c. os dois primeiros segmentos depositados e a conexão do dobramento da cadeia, mostrando que a ligação entre os segmentos elimina as ligações pendentes [53].

Uma quantificação simples do panorama energético das etapas da Figura 2.12 é a seguinte: Assume-se que cada seção da cadeia se deposita como um fio rígido e reto de comprimento l com dimensões transversais w . Quando a primeira cadeia é depositada, o volume do cristal é aumentado por w^2l , com uma diminuição correspondente da energia livre do sistema de $w^2l\Delta G_v$ (ΔG_v , a energia livre de cristalização por unidade de volume, que é negativa para $T < T_m$). Ao mesmo tempo, as superfícies da extremidade do novo segmento aumentam a energia livre do sistema por $2w^2\Sigma_e$, enquanto as ligações laterais impõem uma penalidade de energia de $2wl\Sigma_s$ (a superfície paralela ao substrato não causa nenhuma mudança de energia). Segmentos subsequentes também diminuem a energia livre por $w^2l\Delta G_v$ e aumentam a energia da superfície final em $2w^2\Sigma_e$, mas a energia da superfície lateral não é alterada. Assim, se houver energia suficiente para depositar o primeiro segmento e sua dobra em cadeia, todos os filamentos subsequentes deverão

se depositar espontaneamente. Cada camada do cristal requer a deposição do primeiro segmento na superfície cristalina existente. Uma vez ocorrida a nucleação secundária, a cadeia polimérica flexível cristaliza, segmento por segmento, espontaneamente através da superfície para completar a camada. Essa camada concluída se torna o substrato para a próxima camada. Os processos combinados de nucleação secundária e espalhamento de camadas estabelecem a taxa de avanço das camadas completadas, isto é, a taxa de crescimento de cristal G . Essa taxa de crescimento pode ser representada como o produto de um termo de transporte e um termo de uma força motriz de acordo com a Equação (2.10) [53].

$$G(M, T_c) = G_0(M) * F_{transporte}(T_c) * F_{motriz}(T_c) \quad (2.10)$$

onde G_0 é uma constante que depende da massa molar M e F denota uma função que varia com a temperatura de cristalização T_c . O fator de transporte para a mobilidade das cadeias na interface cristal-fundido representa um processo ativado termicamente, com uma energia de ativação aparente Q , sendo usualmente expresso como na Equação (2.11) [53].

$$F_{transporte}(T_c) = e^{-(Q/R(T-T_0))} \quad (2.11)$$

Neste caso T_0 é uma temperatura de referência abaixo de T_g e R é a constante dos gases. Essa equação também pode ser expressa na forma da equação de Arrhenius para $T_0=0K$. Em ambos os casos, $F_{transporte}(T_c)$ é uma função crescente com a temperatura [53].

O termo da força motriz representa o processo de deposição de um único segmento de cadeia na superfície existente de um cristal em crescimento, nucleando assim a deposição de cadeias adjacentes subsequentes [53]. De acordo com a teoria geral de nucleação, esse termo é escrito conforme a Equação (2.12) [53].

$$F_{motriz}(T_c) = e^{-(\Delta G(l)/k_B T_c)} \quad (2.12)$$

onde $\Delta G(l)$ é o aumento de energia livre ao adicionar um segmento de cadeia isolado de comprimento l com suas dobras associadas, e k_B é a constante de Boltzmann. $F_{motriz}(T_c)$ decresce com o aumento da temperatura, sendo que a velocidade máxima de crescimento para uma determinada temperatura T_c ocorre para um valor específico de espessura de lamela l^* . As velocidades de crescimento caem muito bruscamente para valores de l acima e abaixo de l^* , indicando que a seleção cinética de l é muito rigorosa. Além disso, l^* aumenta bastante com a temperatura de cristalização T_c . Adicionando o valor de $\Delta G(l^*)$ na Equação (2.12), obtém-se o resultado de Hoffman e Lauritzen, dado na Equação (2.13) [53].

$$G(M, T_c) = G_0(M) * e^{-(Q/R(T-T_0))} * e^{-(K_g T_m^0 / T \Delta T)} \quad (2.13)$$

onde K_g contém o calor da fusão e do produto de energia de superfície $\Sigma_s \Sigma_e$. O super-resfriamento $\Delta T = T_m^0 - T_c$ com relação a T_m^0 , ponto de fusão de equilíbrio para um cristal perfeito e infinito. O termo de transporte aproxima-se de zero conforme T_c se aproxima de T_g a partir de valores maiores, enquanto o termo de força motriz se aproxima de zero conforme T_c se aproxima de T_m^0 a partir de valores inferiores. Uma vez que os termos de transporte e força motriz apresentam dependências com temperaturas opostas, o crescimento do cristal $G(M, T_c)$ necessariamente apresenta um valor máximo para alguma temperatura entre T_g e T_m^0 [53].

Na ausência de campos de processamento aplicados externamente, como fluxo ou extensão, a característica microestrutural dominante dos polímeros semicristalinos é esferulítica, sendo frequentemente caracterizada pela organização espacial das lamelas cristalinas. Os esferulitos são esfericamente simétricos e se originam em torno de um centro ou "núcleo". A morfologia esferulítica está representada na Figura 2.13. Um cristalito lamelar primário gera lamelas cristalinas paralelas a curtas distâncias (nanômetros).

Através de uma série de torções, defeitos e deslocamentos, os cristalitos vizinhos eventualmente divergem a longas distâncias (mícrons) para formar um objeto de simetria esférica que preenche o espaço. Cada esferulito é uma entidade semicristalina que pode ser caracterizada pela sua fração de componente cristalino e pela orientação e tamanho dos cristalitos. Esferulitos oriundos de núcleos distintos ou centros primários afetam mutuamente a cristalização da totalidade do polímero fundido e desenvolvem contornos de esferulitos semelhantes a grãos [52].

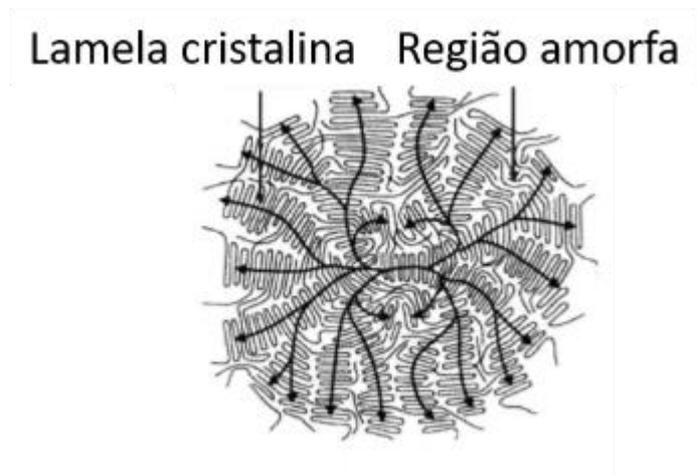


Figura 2.13 – Representação esquemática de um esferulito de um polímero semicristalino. As setas em preto indicam a direção perpendicular à direção do eixo da cadeia em cada lamela cristalina [52].

É importante ressaltar também que a morfologia determina as propriedades físicas de um material semicristalino. Os domínios cristalinos conferem resistência ao material, podendo também fragilizá-lo quando a cristalinidade é excepcionalmente alta. Já os domínios amorfos intercalados entre as lamelas, fornecem elasticidade e resistência ao impacto a um material semicristalino. No entanto, sem uma fração significativa de cadeias de amarração e segmentos emaranhados entre os domínios cristalinos adjacentes, o material é altamente suscetível a fraturas. A estrutura morfológica em escalas maiores também é importante, particularmente a distribuição e o tamanho dos esferulitos. Esferulitos grandes geram contornos grandes no material, afetando negativamente a resistência ao impacto e a dureza, bem

como a claridade óptica do material. Quando o raio das esferulitos é menor, o número de esferulitos e os limites de grãos correspondentes aumentam. Se a dimensão dos esferulitos diminui até o comprimento de onda da luz visível, o material atinge transparência óptica. Esta propriedade é altamente valorizada para muitas aplicações de polímeros [52].

Neste contexto, se torna importante também diferenciar nucleação primária e secundária de cristalização primária e secundária. Enquanto a nucleação refere-se ao arranjo das cadeias que formam os cristais, a cristalização primária refere-se ao crescimento de entidades cristalinas até o preenchimento volumétrico total da massa e a secundária é responsável pelo aprimoramento dos esferulitos existentes por meio do adensamento das lamelas. Na cristalização secundária, mesmo após a fração volumétrica de esferulitos permanecer constante, o grau de cristalinidade continua aumentando, ou seja, a fase amorfa do interior dos esferulitos continua cristalizando [50].

Finalmente, sabe-se que durante o processamento, os polímeros são geralmente submetidos a elevados gradientes de deformação, temperatura e pressão de modo que a nucleação e o crescimento dos cristais a partir do fundido ocorrerão sob a influência destes elevados gradientes. Assim, a baixas temperaturas, onde as cadeias possuem baixos níveis energéticos, o termo da força motriz aumenta e a nucleação é favorecida, de modo que as taxas de nucleação são muito altas. Em contrapartida, em temperaturas elevadas, a mobilidade das cadeias é alta, aumentando o termo relativo ao transporte, favorecendo altas taxas de crescimento dos cristais. Portanto, a taxa global de cristalização é controlada pela taxa de nucleação a altas temperaturas (pois é a menor delas) e pelo crescimento a baixas temperaturas. Assim, várias teorias vêm sendo desenvolvidas a fim de se conhecer o processo cinético da cristalização durante o processamento dos polímeros [50]. A seguir serão apresentadas uma das principais teorias de cristalização quiescente não-isotérmicas, além da discussão dos efeitos da tensão e/ou taxa de cisalhamento imposta ao fundido sobre a cinética de cristalização de polímeros.

2.5.1. CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO QUIESCENTE E NÃO-ISOTÉRMICA

A equação de Avrami, descrita nas Equações (2.14) e (2.15) é comumente utilizada para explicar a cinética de cristalização isotérmica de polímeros semicristalinos [56; 57].

$$1 - X_t = e^{-Z_t t^n} \quad (2.14)$$

$$\log[-\ln(1 - X_t)] = n \log t + \log Z_t \quad (2.15)$$

onde n é a constante de Avrami dependente do mecanismo de nucleação e da geometria de crescimento do cristal; Z_t é a constante da taxa de cristalização, envolvendo parâmetros tanto da nucleação como do crescimento; e X_t é a cristalinidade relativa em um tempo arbitrário t [56].

Jerziony [55] modificou a taxa de cristalização Z_t presente na equação de Avrami dividindo-a pela taxa de resfriamento Φ , como descrito na Equação (2.16, de modo a incorporar, neste modelo, a mudança de temperatura que ocorre durante o processo de cristalização não-isotérmica.

$$\log Z_c = \frac{\log Z_t}{\Phi} \quad (2.16)$$

onde Z_c é a constante da taxa de cristalização modificada [55].

Este modelo tem sido amplamente utilizado na literatura para estudar a cinética de cristalização do PLA com e sem agentes nucleantes. Em seus dois artigos, Li *et al* [56; 58] calculou os parâmetros de Jerziony para amostras de PLA sem agente nucleante e com diferentes tipos e quantidades de agentes nucleantes. A comparação destes parâmetros permitiu observar que a adição de agentes nucleantes aumenta a taxa de cristalização com o aumento da taxa de resfriamento. Além disso, observou-se que maiores teores de agente

nucleante levaram a uma taxa de cristalização maior, reduzindo o tempo necessário para atingir metade da cristalização relativa, $t_{1/2}$.

2.5.2. TEORIAS DE CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO INDUZIDA POR FLUXO

Durante alguns processamentos, a existência de fluxo cisalhante é inevitável e a aplicação de forças externas ao material polimérico pode gerar orientações nas cadeias poliméricas, modificando drasticamente a cinética e a morfologia de cristalização de polímeros semi-cristalinos em relação ao regime quiescente. Essas forças externas fazem com que as cadeias no estado fundido fiquem alongadas e orientadas em fileiras com a direção de fluxo. Estas fileiras pré-arranjadas de moléculas podem se transformar em aglomerados cristalinos atuando então como núcleos cristalinos (fibrilares), que induzem o crescimento epitaxial de cristalitos de cadeias dobradas formando estruturas supramoleculares (cilindritos). Estes cilindritos estão presentes no núcleo em intervalos regulares ao longo de seu comprimento, formando a morfologia descrita como "shish-kebab", onde os núcleos centrais orientados formam o "shish" e os cilindritos são referidos como "kebabs". A Figura 2.14 ilustra a morfologia formada na presença de tensão ou deformação [50; 52; 59].

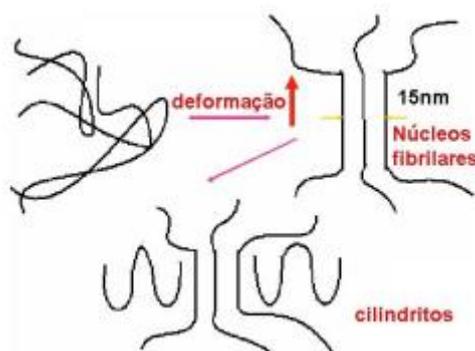


Figura 2.14 – Estrutura cristalina formada na presença de deformação [50].

Alguns autores estudaram a cinética de cristalização de materiais submetidos a deformação, visando entender o efeito de fluxos na cristalização polimérica. Um dos primeiros modelos desenvolvidos assume que os núcleos

precursores são criados pelo fluxo e eles podem desaparecer devido a um processo de relaxação das moléculas quando o fluxo cessa. No entanto, ao submeter o fundido em cisalhamento a taxas de resfriamento muito elevadas, a cristalização induzida por fluxo ocorrerá, sendo caracterizada por cristais orientados em apenas uma direção. Este modelo prevê, portanto, a existência de uma taxa de cisalhamento crítica, abaixo da qual não ocorre a cristalização induzida por fluxo após o resfriamento rápido à temperatura abaixo da fusão. Essa teoria, no entanto, é válida apenas para cristalizações isotérmicas [50].

Outro modelo desenvolvido tenta descrever matematicamente a taxa de nucleação primária na presença de fluxo. Foi observado que a diferença na energia livre ($\Delta S''$) da superfície cristalina de um fundido orientado e não-orientado se deve às diferenças entre as entropias de ambos os estados fundidos. A equação que descreve essa diferença é dada pela Equação (2.17).

$$\Delta S'' = S_{fundido} - S_{orientado} \quad (2.17)$$

onde $S_{fundido}$ é a entropia do polímero fundido não-orientado e $S_{orientado}$ é a entropia do polímero fundido orientado. Como $S_{fundido} > S_{orientado}$, na presença de fluxo a taxa de nucleação é maior [50].

Farah e Bretas [60] realizaram estudos de cristalização induzida por fluxo e, através de medidas reológicas, mostraram que o tempo de indução para o início da cristalização induzida por fluxo (t_i) decrescia com o aumento da taxa de cisalhamento. Entretanto, para uma determinada taxa de cisalhamento, quanto maior a temperatura de fusão maior o t_i . Além disso, os autores observaram também que, independentemente da temperatura utilizada, as curvas de tensão de cisalhamento (τ) em função do tempo exibiam quatro regiões distintas para um polipropileno (Figura 2.15): (1) região constante ou levemente decrescente com o tempo; (2) τ aumenta devido ao início da nucleação; (3) τ decresce novamente devido ao processo de cristalização ser exotérmico; (4) τ aumenta rapidamente devido ao crescimento dos cristais. Os

autores assumiram que t_i está associado ao início da região 2. Assim, a partir de ensaios reológicos pode ser possível detectar diferenças no tempo de início da nucleação com a adição de pigmentos à matriz polimérica.



Figura 2.15 – Regiões obtidas nos ensaios reológicos realizados por Farah e Bretas [60].

2.5.3. EFEITO DA ADIÇÃO DE AGENTES NUCLEANTES E DA CRISTALIZAÇÃO NAS PEÇAS IMPRESSAS

Conforme explicado anteriormente, a utilização de agentes nucleantes visa fornecer uma superfície de cristalização de menor energia superficial, reduzindo o raio crítico dos núcleos formados e a barreira para formação dos cristais, ou seja, reduz a energia de ativação necessária para a cristalização heterogênea [53].

No caso do PLA, especificamente, as taxas gerais de nucleação e cristalização são relativamente baixas em condições de nucleação homogênea. Visando aperfeiçoar a taxa de cristalização do PLA a fim de adaptar o material para diferentes tipos de processamento e aplicações, vários estudos têm sido conduzidos com a adição de diferentes agentes nucleantes ao polímero [54; 56; 61; 59]. Em geral, o método que se mostrou mais eficaz para aumentar a taxa de cristalização foi a mistura do polímero com agentes nucleantes, resultando em uma redução no período de indução da nucleação e na energia

de ativação necessária para a nucleação. Somado a isso, a presença do agente nucleante aumenta o número de locais de nucleação primária, favorecendo a cristalização do material e diminuindo o tamanho dos cristais formados, induzindo o início da cristalização em temperaturas maiores durante o resfriamento.

Diante disso, Wittbrodt [6] avaliou o efeito da cor do PLA nas propriedades de tração das peças impressas, uma vez que os pigmentos utilizados para dar cor ao material poderiam atuar como agente nucleantes. Foram avaliadas 5 cores de filamentos de PLA produzidos a partir do *grade* 4043D da NatureWorks: branco, preto, azul, cinza e natural. As amostras foram avaliadas em relação ao grau de cristalinidade, resistência à tração e microestrutura. Os corpos de prova foram impressos utilizando os mesmos parâmetros para todas as cores: 190°C no bico de extrusão, 60°C na mesa de impressão e densidade de preenchimento de 100%. Os resultados indicaram que a porcentagem de cristalinidade das peças impressas é claramente dependente da cor do PLA utilizado, sendo que o material branco apresentou a maior porcentagem de cristalinidade e o material natural apresentou o menor valor. A resistência à tração das peças também se mostrou dependente da porcentagem de cristalinidade, de modo que valores diferentes foram obtidos para peças impressas em cores diferentes, sendo que o material natural apresentou as melhores propriedades de resistência à tração. Diante da variação de cristalinidade, foi feito um estudo com o material branco para avaliar a porcentagem de cristalinidade dos corpos de prova impressos variando a temperatura do bico de extrusão de 190 a 215°C. Neste novo estudo, observou-se que a resistência à tração aumentou com a temperatura, enquanto que o material atingiu um máximo de porcentagem de cristalinidade a 210°C. Com isso, os autores concluíram que deve haver uma temperatura crítica para cada cor de PLA na qual a porcentagem de cristalinidade da peça impressa é máxima.

Conforme já comentado anteriormente, as propriedades físicas de um material semicristalino estão diretamente relacionadas com a morfologia cristalina presente no mesmo [52].

Um estudo conduzido por Yang *et al.* [45] avaliou a influência das condições térmicas do processamento por impressão 3D na cristalinidade e nas propriedades mecânicas de peças impressas com poli-eter-eter-cetona (PEEK). Segundo os autores, devido à característica deposição do material linha-por linha e camada-por-camada inerente da impressão 3D por FFF, diferentes graus de cristalinidade podem ser implementados em diferentes regiões de uma peça de PEEK impressa, podendo resultar em diferentes propriedades mecânicas e funcionais do material. Como é relativamente simples alterar e controlar as condições de processamento da impressão 3D baseada em FFF, as condições térmicas de processamento (como temperatura ambiente, temperatura do bico de impressão e métodos de tratamento térmico) e outros parâmetros do processo podem ser otimizados de forma a obter uma cristalinidade e um comportamento mecânico controlável para o material utilizado. Além disso, os autores também concluíram que as peças impressas apresentam propriedades mecânicas anisotrópicas que dependem fortemente do ângulo da trajetória da impressão, uma vez que devido ao processo de extrusão contínua durante a impressão, as cadeias poliméricas ficam alinhadas paralelamente à direção de impressão. Assim, o controle da temperatura durante o processo de impressão 3D por FFF possui um grande potencial para projetar, controlar e determinar diferentes graus de cristalinidade e propriedades mecânicas para peças impressas com PEEK, ou até mesmo para diferentes regiões de uma mesma peça impressa [45].

A partir dos estudos apresentados é possível observar que existem poucos estudos que determinaram a taxa de cisalhamento a qual o material está submetido durante o processo de impressão 3D por FFF. Além disso, poucos estudos correlacionam as características reológicas dos materiais utilizados com as propriedades mecânicas e de acabamento superficial final das peças impressas. Nota-se também que raros autores procuraram

compreender o ambiente de resfriamento do material impresso e correlacioná-lo com a cinética de cristalização do material semicristalino utilizado. Neste projeto foi possível avaliar as correlações entre o comportamento reológico e a qualidade (superficial e propriedades mecânicas) do produto; estudar a cinética de cristalização não-isotérmica do PLA natural e pigmentado; e avaliar o efeito de algumas variáveis do processo de impressão nas propriedades térmicas, mecânicas sob flexão, de fluxo e na cristalinidade dos materiais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Filamentos comerciais de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) natural, poli (ácido láctico) (PLA) natural e PLA com pigmentação branca com 1,75 mm de diâmetro foram adquiridos da empresa Sethi3D (Campinas – SP). De acordo com o fornecedor, o PLA natural e branco são do *grade* Ingeo Biopolymer 3D850, da NatureWorks. Os índices de fluidez do PLA natural e branco são respectivamente 10,6 g/10 min e 12,8 g/10 min (ASTM D1238 - 210° C/2,16 kg), já a do ABS é 5,6 g/10 min (ASTM D1238 – 230°C/3,8 kg).

Os filamentos são disponibilizados em carretéis plásticos com 1 kg do material, facilitando o acoplamento do material à impressora.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. IMPRESSORA

A impressora 3D utilizada neste trabalho é da marca Sethi3D, modelo S3, disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar). Esta impressora atua pela tecnologia *Fused Filament Fabrication* (FFF) de impressão 3D. Ela possui mesa estática e aquecida de alumínio, gabinete fechado, nivelamento automático, extrusor com *hotend* em aço inoxidável e bico com saída de diâmetro igual a 0,4mm. Sua resolução (altura de camada) é ajustável de 50 microns (0,05 mm) à 300 microns (0,3 mm), o volume máximo de impressão é de 270 x 270 x 320 mm (23,3 litros) e a velocidade de processo pode chegar até 150 mm/s e de deslocamento (*travel*) até 300 mm/s. Todas as variáveis de impressão que podem ser alteradas neste impressora especificamente estão descritas no APÊNDICE A.

Os softwares utilizados para gerenciamento, fatiamento e determinação das características das peças impressas foram o Repetier-Host juntamente com Slic3r e/ou CuraEngine. O Repetier-Host é uma interface simples que facilita a conexão USB com a impressora 3D, controle da impressão, a visualização de peças em formato *.stl* e seu fatiamento em *.gcode* com o uso dos fatiadores Slic3r ou CuraEngine. O Slic3r e o CuraEngine são ferramentas necessárias para converter um modelo 3D digital em instruções de impressão para a impressora 3D. Na prática fatia-se (corta-se) o modelo 3D em fatias horizontais de espessura muito fina pré-determinada (camadas 2D), obtendo assim as coordenadas que deverão ser preenchidas com os polímeros e a quantidade de material a ser extrudado. É possível utilizar somente o Slic3r para imprimir os modelos, porém a interface do Repetier-Host é graficamente mais fácil de ser utilizada e oferece mais opções de controle e visualização dos formatos *.stl* e *.gcode*.

Para uma melhor condução e organização, o trabalho foi dividido em duas etapas, detalhadas a seguir.

3.2.2. PRIMEIRA ETAPA

Os métodos utilizados estão descritos de maneira mais detalhada nos itens a seguir e resumidos no fluxograma da Figura 3.16. Todos os equipamentos utilizados estão disponíveis nos laboratórios de Reologia, de Processamento de Polímeros e de Ensaio Mecânicos do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar).

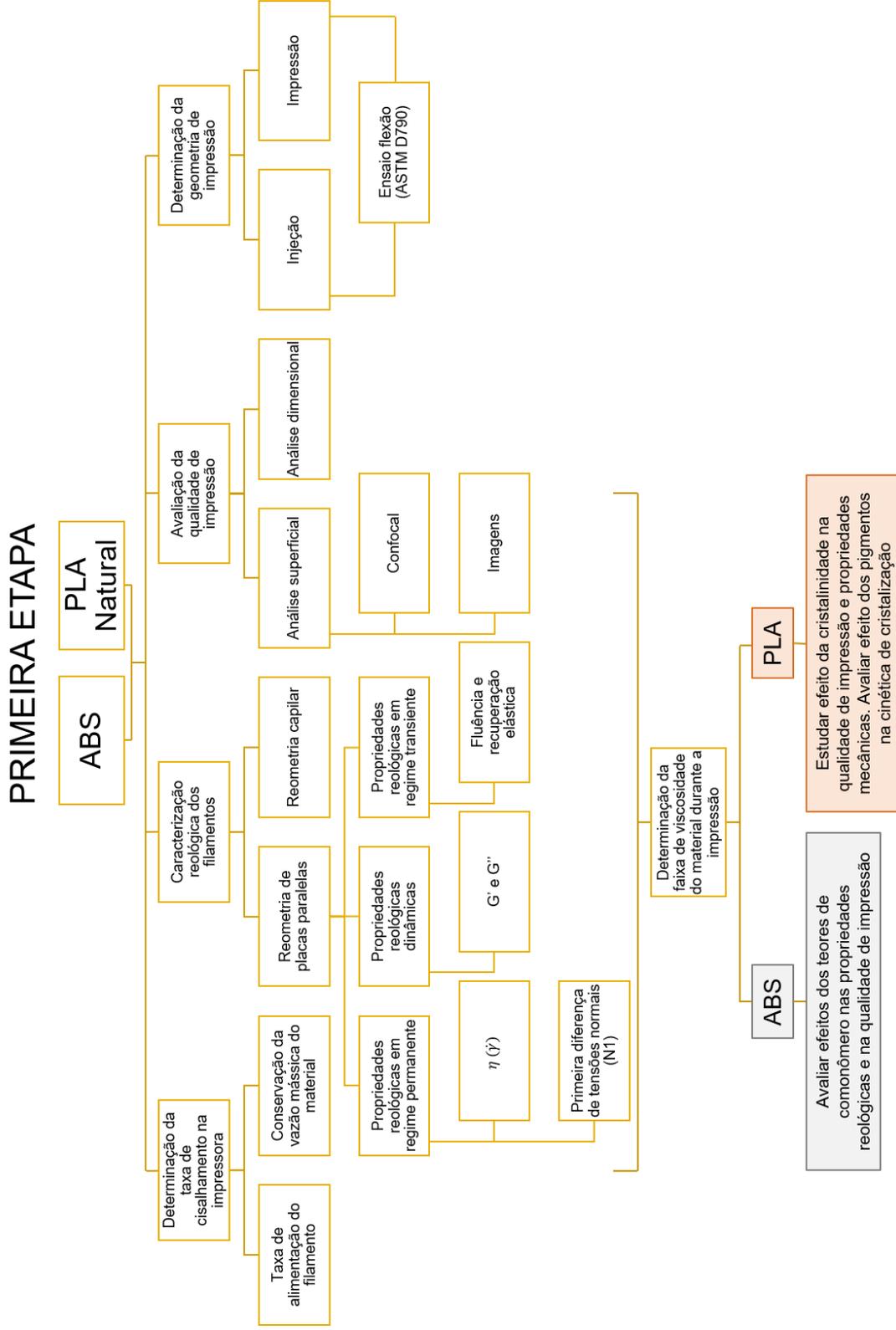


Figura 3.16 – Fluxograma da primeira etapa do estudo desenvolvido.

3.2.2.1. TAXA DE CISALHAMENTO APLICADA EM UMA IMPRESSORA 3D FFF

Foram utilizados três métodos de cálculos diferentes, os quais estão detalhados nos itens a seguir. Foram utilizadas as temperaturas de impressão de 210°C (PLA) e 235°C (ABS), recomendadas pelo fornecedor do material. Durante a impressão, a temperatura da mesa de impressão aquecida da impressora foi mantida em 60°C (PLA) e 110°C (ABS). O princípio da conservação de massa foi utilizado para o cálculo da taxa de cisalhamento para os dois métodos.

3.2.2.1.1. DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO POR MEIO DA TAXA DE ALIMENTAÇÃO DO FILAMENTO

Avaliou-se o efeito da taxa de alimentação na câmara de fusão de um cabeçote de impressão, determinando-se a velocidade com a qual os filamentos são empurrados para a câmara de fusão por meio dos rolos. Para isso, foram impressas duas camadas alternadas de um retângulo medindo 50x60 mm utilizando 5 velocidades de impressão (velocidades de processo) diferentes, pré-determinadas pelo software CuraEngine (Ultimaker): 50, 55, 60, 65 e 70 mm/s. Cinco marcas espaçadas por uma distância de 100 mm foram feitas no filamento e o tempo necessário para cada marca passar por um determinado ponto foi medido, utilizando um cronômetro, durante a impressão da segunda camada. As medidas foram feitas durante a impressão da segunda camada porque uma configuração do software estabelece que a velocidade de processo da primeira camada seja sempre a mesma (30 mm/s), independentemente da velocidade escolhida. As taxas de alimentação do material foram calculadas como a distância de 100 mm dividida pelo tempo medido.

3.2.2.1.2. DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO POR MEIO DA CONSERVAÇÃO DA VAZÃO MÁSSICA DO FILAMENTO

Para o cálculo da vazão mássica através do bico de impressão durante a impressão 3D utilizou-se dois métodos de cálculo diferentes. Para ambos os métodos foram impressos diversos retângulos de dimensões 50x60 mm com sete camadas alternadas nas mesmas cinco velocidades de processo previamente determinadas no item 3.2.2.1.1. O tempo total necessário para a impressão de cada retângulo em cada condição foi medido em triplicata. Em seguida, a massa de cada retângulo foi pesada e as vazões mássicas foram determinadas.

3.2.2.2. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DOS FILAMENTOS

Antes de todas as caracterizações reológicas os filamentos foram previamente picotados e secos em estufa com circulação de ar por 12h, a 60°C. Para esta etapa utilizou-se uma picotadeira para bobinas plásticas automática.

As medidas de viscosidade em regime permanente de cisalhamento (η) e primeira diferença de tensões normais (N_1) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) foram feitas em um reômetro de deformação controlada ARES (Rheometric Scientific). Foi utilizada uma geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro, com um gap entre as placas de 1 mm, sob atmosfera de nitrogênio e uma taxa de cisalhamento entre 0,01 a 100 s⁻¹. Ensaio de *stressovershoot* foram realizados em todas as amostras antes da análise em regime permanente de cisalhamento. Todos os ensaios foram conduzidos a 210°C para o PLA e 235°C para o ABS.

A viscosidade dos materiais a altas taxas de cisalhamento foi medida utilizando um reômetro capilar Rheograph 25, da Göttfert, pertencente ao

Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) localizado no DEMa/UFSCar. Utilizou-se uma matriz com diâmetro de 0,75 mm e relação L/D de 40. A perda de pressão na entrada do capilar a altas taxas de cisalhamento foi negligenciada devido à relação L/D maior que 20. As análises foram realizadas em um intervalo de taxa de cisalhamento de 300 a 30000 s⁻¹. A correção de Rabinowitsch foi empregada para determinar as taxas de cisalhamento na parede interna do capilar, de acordo com a Equação (3.18) [15].

$$\dot{\gamma}_w = \dot{\gamma}_{medida} \left(\frac{3 + b}{4} \right) \quad (3.18)$$

onde $\dot{\gamma}_w$ é a taxa de cisalhamento corrigida, $\dot{\gamma}_{medida}$ é a taxa de viscosidade aparente medida na parede interna da matriz, $b = 1 / n$ e n é o índice da Lei das Potências.

As propriedades reológicas oscilatórias das amostras foram medidas no mesmo reômetro ARES e geometria descrita anteriormente. Um ensaio de varredura de deformação (*strain sweep test*) entre 0,1% e 10% foi feito para cada polímero de modo a selecionar uma amplitude de tensão dentro do regime de viscosidade linear de cada material. O módulo elástico (G') e de perda (G'') foram obtidos para ambos os polímeros em função da frequência angular, ω , entre 0,01 e 100 rad/s. Essas medidas reportam as propriedades viscoelásticas dos polímeros e espera-se que qualquer diferença entre ambos os módulos tenha influência na qualidade de impressão do produto final.

As medidas de fluência e recuperação elástica foram feitas utilizando um reômetro de tensão controlada ARG2 (TA Instruments) com uma geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro e um *gap* de 1 mm entre as placas. Todos os experimentos foram conduzidos sob uma atmosfera inerte. Uma tensão de cisalhamento (τ) constante de 1000 Pa foi aplicada durante 5 minutos no ensaio de fluência enquanto a deformação foi medida continuamente. Para medir a recuperação elástica após um fluxo de

cisalhamento constante, a tensão de cisalhamento foi removida súbita e completamente ($\tau = 0$ Pa) e a deformação foi medida novamente por mais 5 minutos, de modo a avaliar a recuperação média, resultado da recuperação elástica linear e da recuperação elástica não-linear decorrente do re-amaranhamento das cadeias das macromoléculas. As curvas de deformação em função do tempo foram obtidas em ambos os experimentos e a deformação recuperável, γ_r , foi calculada de acordo com a Equação (3.19 [62]).

$$\gamma_r = \left[\frac{\gamma_{total} - \gamma_{final}}{\gamma_{total}} \right] \times 100 \quad (3.19)$$

onde γ_{total} é a deformação medida após 5 minutos de aplicação da tensão de cisalhamento e γ_{final} é a deformação medida após 5 minutos da remoção da tensão de cisalhamento.

3.2.2.3. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE IMPRESSÃO

Visando correlacionar as propriedades reológicas com o processo de impressão 3D, amostras de diferentes geometrias foram impressas utilizando os dois materiais e a qualidade final das peças foi avaliada (rugosidade, homogeneidade das camadas e inspeção dimensional).

3.2.2.3.1. ANÁLISE SUPERFICIAL DE AMOSTRAS CÚBICAS IMPRESSAS

Análises utilizando microscopia confocal de varredura a laser foram feitas com um microscópio Olympus 3D, modelo OLS4100. Mediu-se a rugosidade média paralela às camadas da superfície de uma amostra cúbica impressa. As amostras cúbicas foram impressas utilizando os filamentos de acordo com as seguintes condições: (1) 3 camadas sólidas na parte de baixo e na parte de cima; (2) um invólucro vertical com 3 perímetros; (3) preenchimento

de 20% e geometria retilínea; (4) espessura de camada de 0,3 mm e (5) velocidade de processo do software de 60 mm/s (a velocidade real pode variar em relação a este valor médio). As análises foram feitas na superfície oposta ao lado “Y” dos cubos, conforme indicado na Figura 3.17.a.

3.2.2.3.2. ANÁLISE SUPERFICIAL E DIMENSIONAL DE PADRÕES DE CALIBRAÇÃO IMPRESSOS

A qualidade superficial de impressão dos dois materiais foi avaliada com o objeto #3DBenchy, mostrado na Figura 3.17.b. Este modelo é um pequeno barco projetado em 2015 pela Creative Tools [63].

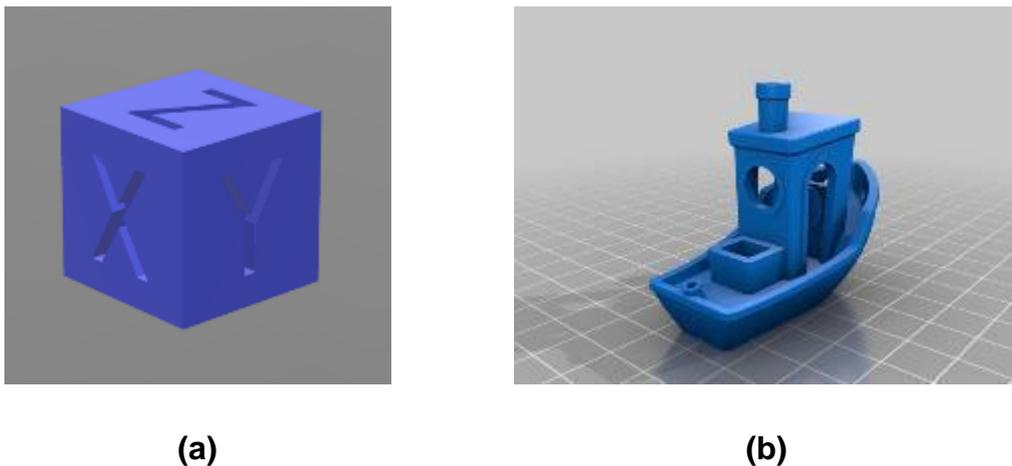


Figura 3.17 – a. Cubo e b. Modelo #3DBenchy [25].

A qualidade da impressão dos padrões de calibração foi analisada por meio de imagens adquiridas com uma câmera fotográfica digital da marca Sony Cyber-shot, modelo DSC-RX100. As condições de impressão dos modelos #3DBenchy foram definidas por meio do software de fatiamento CureEngine: (1) 3 camadas sólidas na parte de baixo e na parte de cima; (2) um invólucro vertical com 3 perímetros; (3) preenchimento de 20% e geometria retilínea; (4) espessura de camada de 0,3 mm e (5) velocidade mínima de impressão de 50 mm/s e máxima de 70 mm/s (definidas no software). A qualidade de impressão destes padrões de calibração foi avaliada também por medidas dimensionais,

aferidas com paquímetro, dos seguintes detalhes impressos: diâmetro interno do furo da chaminé, diâmetro interno do tubo do escovém, largura da caixa presente no convés, janela retangular frontal e diâmetro interno da janela circular traseira. As dimensões medidas foram comparadas com os valores nominais do modelo padrão.

3.2.2.4. DETERMINAÇÃO DA ARQUITETURA DE PREENCHIMENTO

3.2.2.4.1. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para avaliar as propriedades mecânicas dos corpos de prova impressos em diferentes condições de impressão, optou-se pelo ensaio de flexão, uma vez que as forças de flexão usadas para determinar a resistência e o módulo em flexão induzem, simultaneamente, forças de tração e compressão na amostra [64].

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos em flexão foram confeccionados de duas maneiras distintas: por injeção e impressão 3D. A geometria e dimensões dos mesmos foram definidas de acordo com a norma *ASTM D790 Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials* (Métodos de ensaio padrão para propriedades de flexão de plástico não reforçados e reforçados e materiais isolantes elétricos).

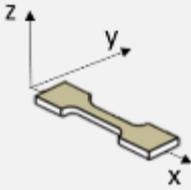
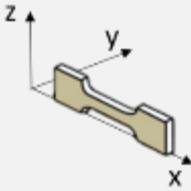
Os corpos de prova injetados foram produzidos em uma injetora Battenfeld modelo UnilogB2 Plus 35/75 com rosca de 25 mm e força de fechamento de 2,75 toneladas, pertencente ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) localizado no DEMa/UFSCar. Antes da injeção, os filamentos foram granulados e secos a 80°C por pelo menos 12 horas em estufa de circulação de ar. As condições de processamento do PLA e do ABS estão descritas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Parâmetros de processo de injeção.

Parâmetros de Processo	PLA	ABS
Temperatura – Zona 0 (bico)	200 °C	230 °C
Temperatura – Zona 1	190 °C	220 °C
Temperatura – Zona 2 (alimentação)	180 °C	230 °C
Temperatura do molde	40 °C	50 °C
Pressão de injeção	623 bar	427 bar
Pressão de empacotamento 1	534 bar	356 bar
Pressão de empacotamento 2	490 bar	312 bar
Pressão de empacotamento 3	445 bar	267 bar
Velocidade de injeção	14 cm ³ /s	14 cm ³ /s
Tempo de resfriamento	10 s	10 s

Os corpos de prova impressos foram produzidos com a impressora 3D especificada no item 3.2.1. Visando avaliar a influência de alguns parâmetros de impressão explicados no APÊNDICE A.

Tabela 3.4 – Parâmetros definidos para a impressão dos corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos.

Material	Direção de impressão	Camadas superior e inferior	Porcentagem de Preenchimento	Padrão de Preenchimento
- PLA natural - ABS	<p>- No plano XY:</p>  <p>- Na borda do corpo de prova:</p> 	<p>- 3 camadas sólidas superior e inferior (com top e bottom)</p> <p>- Sem camadas sólidas superior e inferior (sem top e bottom)</p>	<p>- 35%</p> <p>- 70%</p>	<p>- Honeycomb</p> <p>- Retilíneo</p>

3.2.2.4.2. ENSAIO SOB FLEXÃO

As propriedades mecânicas, em flexão, dos corpos de prova impressos e injetados foram determinadas por meio de ensaios mecânicos realizados de acordo com a norma ASTM D790. Utilizou-se uma Máquina Universal de Ensaio da marca INSTRON, modelo 5569. Os corpos de prova foram condicionados por 48 horas a 23°C e 50% de umidade relativa antes da realização do ensaio. Foi utilizada uma célula de carga de 50 kN. Foram ensaiados 10 corpos de prova para cada condição sob carregamento em três pontos, de modo que o carregamento máximo ocorre exatamente à metade da distância entre os dois apoios fixos (“span”). Para que todos os resultados obtidos para cada material pudessem ser comparados, todos os ensaios feitos com PLA foram conduzidos a uma velocidade de 1,45 mm/min e *span* de 54,2 mm (16 vezes a espessura média dos corpos de prova); enquanto os ensaios com ABS foram feitos a 1,46 mm/min e *span* de 54,8 mm. Os ensaios foram conduzidos até o rompimento do corpo de prova ou até 5% de deformação para aqueles que não rompiam antes disso.

A fim de validar a porcentagem real de preenchimento, foram avaliadas as densidades aparentes dos corpos de prova impressos com PLA e comparadas com o corpo de prova injetado. Para isso, todos os corpos de prova foram pesados e medidos em suas 3 dimensões. A densidade aparente foi calculada como a massa pesada dividida pelo volume dos corpos de prova (neste caso, paralelepípedos).

3.2.3. SEGUNDA ETAPA

A partir dos resultados obtidos na primeira etapa deste estudo, observou-se que a continuação deste trabalho poderia seguir por dois

caminhos distintos: avaliar os efeitos dos diferentes teores de comonômero do ABS nas propriedades reológicas e na qualidade de impressão deste material ou estudar o efeito da cristalinidade do PLA na qualidade de impressão e nas propriedades mecânicas de peças impressas com este material, avaliando o efeito de pigmentos na cinética de cristalização do mesmo. Para este mestrado o estudo da cristalinidade do PLA foi selecionado.

Com base nos resultados obtidos por Wittbrodt [6], os materiais escolhidos para este estudo foram o PLA natural e o PLA branco, visando avaliar o efeito do pigmento branco nas propriedades reológicas, na cinética de cristalização, nas propriedades mecânicas de flexão e na qualidade de impressão. As etapas e procedimentos realizados neste estudo estão detalhadas no fluxograma da Figura 3.18.

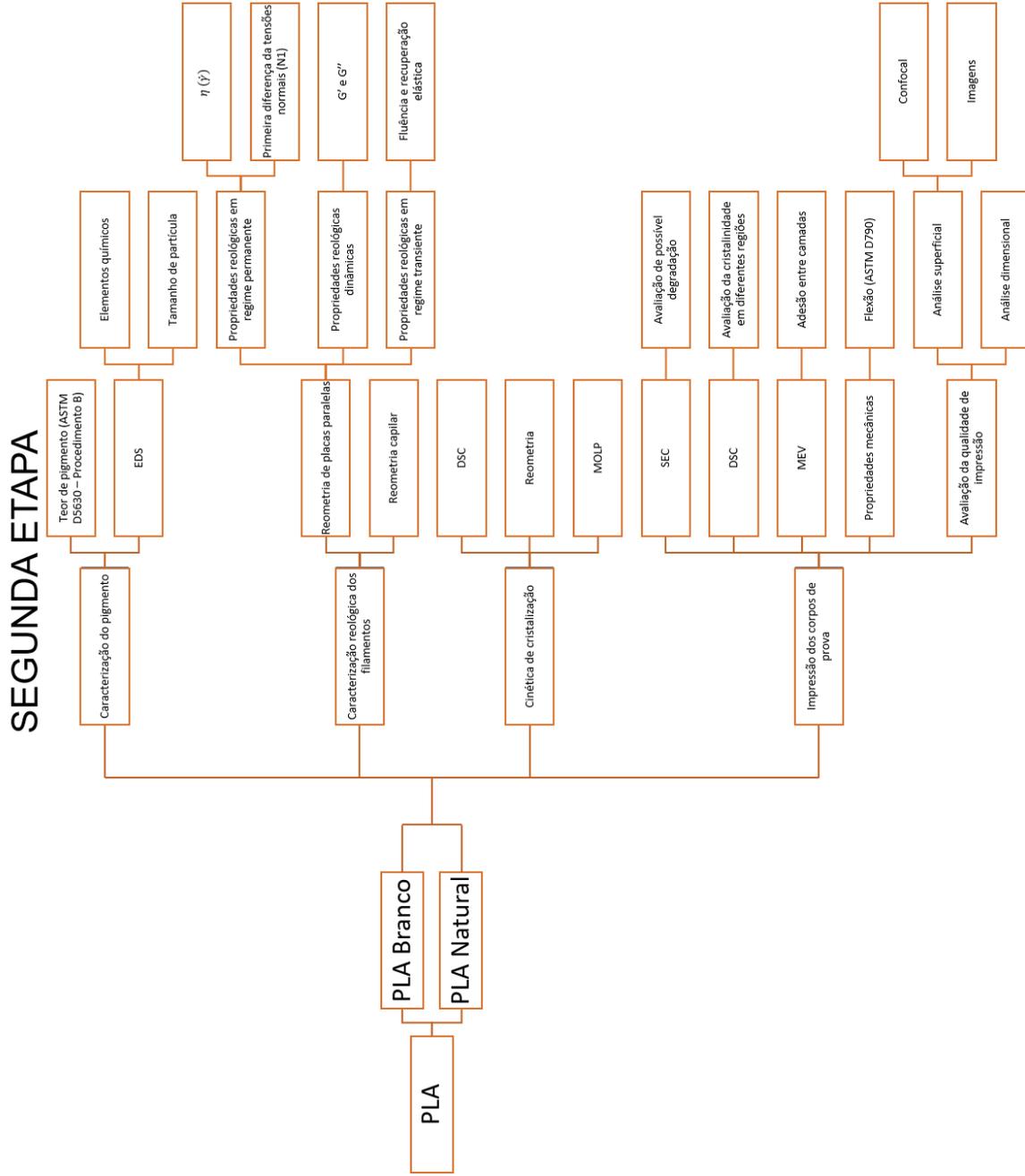


Figura 3.18 – Fluxograma da segunda etapa deste mestrado.

3.2.3.1. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A fim de se compreender os efeitos dos parâmetros de impressão na cristalinidade do PLA impresso e a possível correlação entre estes parâmetros na propriedade final, optou-se por fazer um planejamento fatorial 2^K , com pontos centrais em triplicata e planejamento estrela para a continuidade deste trabalho, gerando um planejamento composto central. Assim, o número de fatores K foram variados em dois níveis, além de um ponto central em relação a estes níveis e mais dois pontos adicionais, para cada fator, deslocados do ponto central por um coeficiente α .

Os fatores escolhidos para serem avaliados neste momento foram a temperatura de impressão ($T_{\text{impressão}}$) e a velocidade de processo (V_{processo}), que variaram em dois níveis: 195 e 220°C para a temperatura e 53 e 67 mm/s para a velocidade. O ponto central consistiu na média aritmética entre esses dois níveis, resultando em 208°C e 60mm/s. Para fazer o planejamento estrela utilizou-se um $\alpha = \sqrt{2}$. A matriz do planejamento composto central 2^2 obtida para este estudo está detalhada na Tabela 3.5 e na Figura 3.19.

Tabela 3.5 – Matriz do planejamento composto central 2^2 com $\alpha = \sqrt{2}$ adotada neste estudo.

Temperatura de impressão (°C)	Velocidade de processo (mm/s)	$T_{\text{impressão}}$ codificada	V_{processo} codificada	% de cristalinidade	Módulo em flexão	Resistência à flexão
Variável independente	Variável independente			Variável resposta	Variável resposta	Variável resposta
195	53	-1	-1	y_1	Z_1	W_1
220	53	+1	-1	y_2	Z_2	W_2
195	67	-1	+1	y_3	Z_3	W_3
220	67	+1	+1	y_4	Z_4	W_4
208	60	0	0	y_5	Z_5	W_5
208	60	0	0	y_6	Z_6	W_6
208	60	0	0	y_7	Z_7	W_7
190	60	$-\alpha$	0	y_8	Z_8	W_8
225	60	$+\alpha$	0	y_9	Z_9	W_9
208	50	0	$-\alpha$	y_{10}	Z_{10}	W_{10}
208	70	0	$+\alpha$	y_{11}	Z_{11}	W_{11}

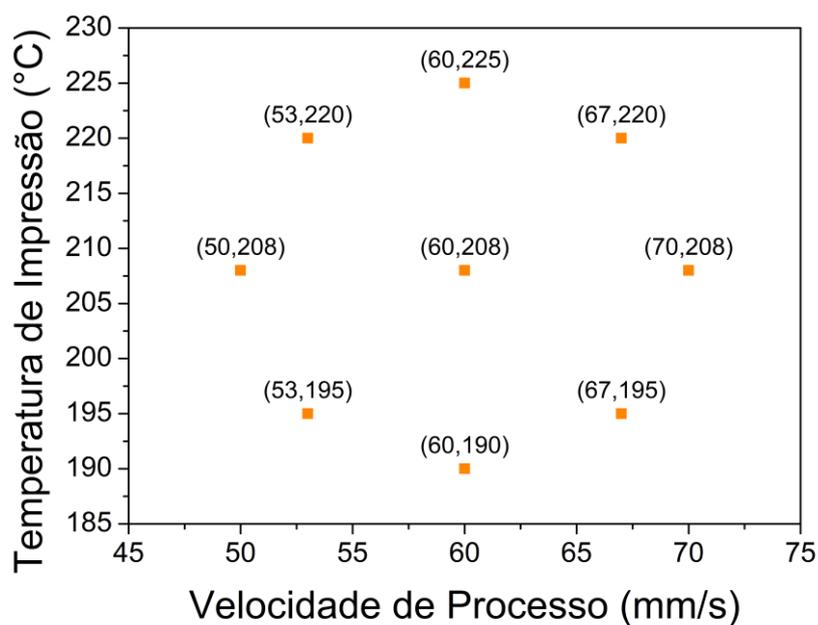


Figura 3.19 – Planejamento composto central 2^2 com $\alpha = \sqrt{2}$ das condições adotadas neste estudo.

Os resultados de cristalinidade obtidos para cada condição de impressão foram então submetidos à análise de variância (ANOVA). Utilizando a metodologia de superfície de resposta (MSR), a qual relaciona as variáveis resposta (% de cristalinidade e módulo em flexão) aos níveis das variáveis independentes ($T_{\text{impressão}}$ e V_{processo}) que a afetam, criou-se uma superfície de resposta que permitiu, a partir dos resultados empíricos obtidos, construir um modelo empírico que relaciona a % de cristalinidade e o módulo com as variáveis independentes analisadas.

A nomenclatura das amostras segue o seguinte padrão:

MATERIAL_T_V

onde o material corresponde ao PLA utilizando, sendo PLA N para o PLA natural e PLA B para o branco; T corresponde à temperatura de impressão em °C; e V à velocidade de processo em mm/s determinada pelo software utilizado. Assim, uma amostra com o nome PLA N_208_60 corresponde à uma amostra de PLA natural impressa a 208°C e a 60 mm/s (velocidade determinada pelo software).

3.2.3.2. CARACTERIZAÇÃO DO PIGMENTO

A quantificação do pigmento presente no PLA branco foi feita utilizando o procedimento descrito pela norma ASTM D5630 *Standard Test Method for Ash Content in Plastics – Procedure B* (Método de ensaio padrão para determinação do teor de cinzas em plásticos – Procedimento B). Foram utilizados 9 cadinhos de alumina previamente limpos e pesados. Cerca de 12,7 g de fragmentos do filamento de PLA branco foram colocados em cada cadinho. Esses cadinhos foram então colocados em uma mufla a 600°C por 4 horas, após esse período, os mesmos foram colocados para resfriar em um dessecador. Em seguida, os cadinhos foram novamente pesados, ao subtrair essa massa obtida da massa inicial obteve-se a massa do material que sobrou

após a queima, o qual corresponde ao material inorgânico presente no polímero: o pigmento utilizado para dar a coloração branca.

O mesmo procedimento foi adotado para o PLA natural a fim de se confirmar que nenhum outro aditivo inorgânico estava presente neste material.

Para identificar o pigmento utilizado, uma amostra em forma de pó resultante da etapa anterior foi dispersa em isopropanol e aplicada a uma superfície de vidro plana, após seca foi feito um recobrimento com uma camada fina de ouro. Essa superfície foi então fixada a um porta-amostra com uma fita adesiva de carbono e o material foi submetido a uma Microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Para isso, utilizou-se um acessório para EDS acoplado ao microscópio eletrônico de varredura MEV Inspect S50, da marca FEI, pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural localizado no DEMa/UFSCar. O software utilizado para identificação dos elementos químicos foi o Genesis, da EDAX.

As imagens obtidas pelo MEV foram utilizadas para determinar o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas do pigmento com o auxílio do software de análise de imagens ImageJ.

3.2.3.3. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DOS FILAMENTOS

A caracterização reológica (nos regimes permanente e dinâmico) dos filamentos de PLA natural e PLA branco utilizados neste trabalho seguiu os mesmos procedimentos adotados no item 3.2.2.2. No entanto, é importante ressaltar que neste caso os materiais foram secos em estufa com circulação de ar por 12h a 80°C e as temperaturas escolhidas para a realização dos ensaios foram: 190 °C, 208 °C e 225 °C, as temperaturas mínima, média e máxima determinadas a partir do planejamento experimental descrito no item 3.2.3.1.

3.2.3.4. CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO NÃO-ISOTÉRMICA

Foram escolhidas três técnicas diferentes, detalhadas nos itens a seguir, para avaliar a cinética de cristalização não-isotérmica dos materiais estudados: calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia ótica de luz polarizada e reometria.

3.2.3.4.1. POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As cinéticas de cristalização não isotérmica dos materiais foram analisadas por meio da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em um equipamento da TA Instruments, modelo Q2000. Antes do início dos ensaios, o equipamento foi calibrado com padrão de índio. Todos os ensaios foram realizados sob atmosfera de nitrogênio, com amostras com massa entre 6 e 7 mg.

Para um estudo mais completo, os materiais foram submetidos a 4 taxas de resfriamento (Φ) diferentes: 1, 5, 10 e 20°C/min. O procedimento adotado foi o seguinte: (1) aquecimento de 20°C até 200°C a 10°C/min e permanência nesta temperatura por 5 minutos; (2) resfriamento de 200°C até 20°C a determinada taxa de resfriamento Φ ; (3) permanência a 20°C por 5 minutos para equilibrar a temperatura e (4) aquecimento de 20 até 200°C a 10°C/min.

A partir das etapas de resfriamento das análises não-isotérmicas, foram obtidos os seguintes parâmetros: cristalinidade relativa em função da temperatura, $X_r(T)$; temperatura na qual a se inicia a cristalização, T_c^{on} ; temperatura do pico da cristalização, T_c^p ; temperatura na qual a cristalinidade relativa foi de 50%, $T_{1/2}$; e o calor de cristalização, ΔH_c , obtido pela integração completa do pico de cristalização dividida pela massa da amostra. A cristalinidade relativa em função da temperatura, $X_r(T)$, foi calculada por meio da razão entre a integral da área sob o pico exotérmico em determinada

temperatura “T” (ΔH_T) e a integral da área total sob o pico exotérmico (ΔH_0), de acordo com a Equação (3.20).

$$\% X_r(T) = \left[\frac{\int_0^T \frac{dH_c}{dT} dT}{\int_0^\infty \frac{dH_c}{dT} dT} \right] \times 100 = \left[\frac{\Delta H_T}{\Delta H_0} \right] \times 100 \quad (3.20)$$

onde o numerador é o calor gerado em uma determinada temperatura “T” e o denominador é o calor total obtido durante a cristalização completa.

A temperatura de cristalização durante o resfriamento pode ser convertida no tempo de cristalização de acordo com a Equação (3.21) [58].

$$t = \frac{(T_0 - T)}{\phi} \quad (3.21)$$

onde T é a temperatura no tempo t, T_0 é a temperatura inicial e ϕ é a taxa de resfriamento. A transformação de T para t pode ser feita quando uma taxa de resfriamento constante é utilizada [58].

3.2.3.4.2. POR MICROSCOPIA ÓTICA DE LUZ POLARIZADA (MOLP)

Para avaliar a morfologia resultante da cristalização não-isotérmica a diferentes taxas de resfriamento, foi feita uma análise de ambos os materiais utilizando o microscópio ótico da marca Leica, modelo DMRXP, com câmera de vídeo AxioCam ERc 5s Rev.1-2 e com um sistema de estágio a quente da Linkam Scientific Instruments (3-Cambridge Shearing System (CSS450)) monitorado por um controlador de temperatura. Um compensador de Berek acoplado ao microscópio foi utilizado para alterar a diferença de caminho óptico e conseqüentemente a coloração da microestrutura. Um fragmento do filamento de cada material foi utilizado. O procedimento adotado foi o mesmo descrito no item 3.2.3.4.1: fusão do material a 200°C, isoterma de 3 minutos

seguida por um resfriamento a uma dada taxa constante (1, 5, 10 ou 20°C/min). Foram determinadas 12 temperaturas nas quais foram tiradas fotos da estrutura cristalina do material a fim de se comparar o efeito da taxa de resfriamento e da presença do pigmento na cinética de cristalização dos materiais em estudo.

3.2.3.4.3. POR REOMETRIA

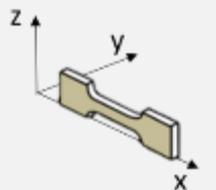
Utilizando o mesmo procedimento descrito por Farah e Bretas [60], para o estudo da cristalização não-isotérmica induzida por fluxo cisalhante foram realizadas medidas reológicas no reômetro AR-G2, utilizando-se geometria de placas paralelas com diâmetro de 25,0 mm e distância entre as placas de 1,0 mm. O material foi inicialmente fundido a 200°C e, após 3 minutos, foi submetido a um resfriamento a uma dada taxa constante (1, 5, 10 ou 20°C/min), ao mesmo tempo em que uma taxa de cisalhamento (0,1 ou 1,0 s⁻¹) era aplicada. Monitorando-se a tensão em função da temperatura foi possível obter a temperatura de início de crescimento de estruturas cristalinas, $T_{\text{cresc_ARG2}}$.

3.2.3.5. AVALIAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA IMPRESSOS

3.2.3.5.1. IMPRESSÃO DOS CORPOS DE PROVA

A arquitetura de preenchimento utilizada neste estudo foi determinada a partir dos resultados obtidos no item 3.2.2.4 da primeira etapa do estudo. Após comparar os resultados obtidos para os corpos de prova impressos com os corpos de prova injetados, escolheu-se a geometria cuja propriedade em flexão ficou próxima àquela do material injetado. Dessa forma, foram definidos os parâmetros de impressão presentes na Tabela 3.6. Tais parâmetros foram mantidos constantes para todas as condições de impressão detalhadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.6 – Parâmetros definidos para a impressão dos corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos de flexão deste estudo.

Material	Direção de impressão	Camadas superior e inferior	Porcentagem de Preenchimento	Padrão de Preenchimento
- PLA natural - PLA branco	- Na borda do corpo de prova: 	- 3 camadas sólidas superior e inferior	- 70%	- Retilíneo

3.2.3.5.2. CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC) – AVALIAÇÃO DE POSSÍVEL DEGRADAÇÃO

De um modo geral, os materiais utilizados no processo de impressão não passam por uma secagem anterior à impressão. Conforme descrito anteriormente em 2.2.1, o PLA é um material sensível à degradação hidrolítica em altas temperaturas. Tal degradação pode afetar as propriedades mecânicas do material [30], podendo comprometer o desempenho do produto final impresso.

Dessa forma, visando verificar a ocorrência ou não de algum tipo de degradação do material durante o processo de impressão, os materiais foram submetidos à análise de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), antes e depois da impressão. As análises foram conduzidas em um equipamento da marca Malvern, modelo Viscotek_HT-GPC, com um detector de índice de refração. Todas as condições analisadas utilizaram amostras com concentração aproximada de 2 mg/mL. As condições de ensaio estão detalhadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Condições de ensaio de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).

Solvente	Tetrahidrofurano (THF) a 50°C
Temperatura de ensaio	50 °C
Volume de injeção	200 µL
Calibração	De 820 até 1200 x 10 ⁶ Dalton
Colunas	3 colunas HT-806 M (Mixed)
Fluxo principal (coluna)	1 mL/min
Fluxo auxiliar (detector)	0,5 mL/min

Para a análise do material pigmentado foi necessário retirar o pigmento. Para isso, o PLA B foi solubilizado em clorofórmio e a solução resultante foi filtrada com o auxílio de uma seringa de vidro e um filtro para seringa com membrana de PTFE e poros de 0,45 µm e 0,22 µm.

3.2.3.5.3. AVALIAÇÃO DA CRISTALINIDADE EM DIFERENTES REGIÕES DOS CORPOS DE PROVA IMPRESSOS

Os corpos de prova impressos também foram analisados por meio da técnica de DSC utilizando o mesmo equipamento descrito no item 3.2.3.4.1.

Durante a impressão, as primeiras camadas impressas ficam em contato com a mesa aquecida por mais tempo que as demais. Considerando que o PLA é um material semicristalino e que a temperatura da mesa é próxima à temperatura de transição vítrea (T_g) deste material, a diferença de tempo que cada camada fica em contato com a mesa aquecida pode resultar em uma variação de cristalinidade ao longo da peça impressa. A fim de se avaliar essa possível variação de cristalinidade, foram retiradas amostras de diferentes posições de um corpo de prova: da primeira camada impressa (base – b), que permanece em contato com a mesa aquecida a 60°C durante toda a impressão, aproximadamente 45 minutos; da camada do meio (meio – m), que fica entre a mesa a 60°C e o material impresso a altas temperaturas; e da

última camada impressa (topo – t), que por ser a última, resfria mais rapidamente em relação às demais.

Uma vez que o objetivo desta análise, neste momento, era avaliar o efeito das condições de processamento no material, o procedimento adotado incluiu apenas o equilíbrio da temperatura a 20°C, seguido pelo aquecimento de 20°C até 200°C a 5°C/min. Foram determinadas as temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização a frio (T_{cc}) e de fusão (T_m) para cada amostra analisada. O grau de cristalinidade X_c foi obtido por meio da Equação (3.22).

$$X_c = \left[\frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{(1 - \phi)\Delta H_f^0} \right] \times 100 \quad (3.22)$$

onde ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra obtida pelo DSC, ΔH_{cc} é a entalpia de cristalização a frio ocorrida durante o aquecimento, ϕ é a fração mássica do pigmento e ΔH_f^0 é a entalpia de fusão de equilíbrio, cujo valor teórico para um PLA 100% cristalino é $\Delta H_f^0 = 93 \text{ J/g}$ [7].

3.2.3.5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para avaliar a superfície de contato entre as camadas e o formato dos filamentos depositados, em função das condições de impressão, os corpos de prova de flexão foram fraturados criogenicamente (mergulhados em nitrogênio líquido por 20 minutos), de modo que a secção transversal dos filamentos impressos pudesse ser analisada. As superfícies de fratura foram recobertas com ouro e analisadas em microscópio eletrônico de varredura modelo XL30, da marca FEG.

3.2.3.5.5. ENSAIO SOB FLEXÃO

Os ensaios em flexão dos corpos de prova impressos e dos corpos de prova de PLA branco injetados foram conduzidos de acordo com a norma ASTM D790, de maneira análoga à descrita no item 3.2.2.4.2, utilizando o mesmo equipamento, velocidade e distância entre apoios para o PLA.

Os corpos de prova de PLA branco injetados foram produzidos na mesma injetora e mesmas condições especificadas no item 3.2.2.4.1 para o PLA. Os resultados obtidos para o PLA natural na primeira etapa foram utilizados para comparação com as propriedades mecânicas das peças impressas com esse material.

3.2.3.6. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE IMPRESSÃO

3.2.3.6.1. ANÁLISE SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS DE FLEXÃO

A avaliação da qualidade de impressão dos materiais a diferentes velocidades e temperaturas foi feita utilizando os corpos de prova de flexão. As análises foram feitas utilizando microscopia confocal de varredura a laser com um microscópio Olympus 3D, modelo OLS4100. Verificou-se o perfil de rugosidade perpendicular às camadas impressas.

3.2.3.6.2. ANÁLISE SUPERFICIAL E DIMENSIONAL DE PADRÕES DE CALIBRAÇÃO IMPRESSOS

O modelo de calibração #3DBenchy apresentado no item 3.2.2.3.2 também foi utilizado para avaliar a qualidade superficial de impressão do PLA natural e do PLA branco impressos em temperaturas e velocidades diferentes. As condições de impressão foram definidas por meio do software de fatiamento CureEngine: (1) 3 camadas sólidas na parte de baixo e na parte de cima; (2)

um invólucro vertical com 3 perímetros; (3) preenchimento de 35% e geometria retilínea; (4) espessura de camada de 0,3 mm e (5) velocidades e temperaturas determinadas de acordo com as condições definidas em 3.2.3.1.

A avaliação da qualidade de impressão seguiu os mesmos critérios utilizados em 3.2.2.3.2, por meio de imagens adquiridas com uma câmera Nikon, modelo D3100, utilizando uma lente 18-55 mm, e por medidas dimensionais dos detalhes, aferidas com paquímetro, que foram comparadas com os valores nominais do modelo padrão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. PRIMEIRA ETAPA

A primeira etapa deste projeto consistiu em um estudo, conduzido com filamentos de ABS e PLA comerciais e não pigmentados, cujo objetivo foi determinar a taxa de cisalhamento aplicada na impressora 3D de tecnologia FFF descrita no item 3.2.1, avaliar as propriedades reológicas destes dois materiais na temperatura de impressão informada pelo fornecedor e avaliar a qualidade superficial de impressão dos mesmos. Todos esses itens foram correlacionados de modo a verificar se uma melhor qualidade de impressão estaria relacionada a algum comportamento reológico específico de cada material, informação significativa para o desenvolvimento e aprimoramento de novos materiais para a impressão 3D.

Além disso, as propriedades mecânicas, sob flexão, foram avaliadas em função dos seguintes parâmetros de impressão: porcentagem e padrão de preenchimento e direção de impressão das peças. Os resultados foram comparados com as propriedades obtidas para corpos de prova injetados a fim de verificar se alguma das condições avaliadas resultava em propriedades mecânicas semelhantes às daquelas de corpos injetados. Os resultados desta fase subsidiaram a escolha da arquitetura de impressão dos corpos de prova da segunda etapa do desenvolvimento (item 4.2.4.4).

4.1.1. TAXA DE CISALHAMENTO APLICADA EM UMA IMPRESSORA 3D FFF

O comportamento reológico de um material polimérico durante a impressão 3D está diretamente relacionado ao intervalo da taxa de cisalhamento aplicada (entre outros parâmetros como temperatura, por exemplo). No entanto, é difícil encontrar na literatura estudos que determinaram essa faixa de taxa de cisalhamento aplicada na impressora 3D

[3] para correlacionar com as propriedades reológicas. Dessa forma, de modo a estimar este intervalo na impressora 3D de tecnologia FFF utilizada neste trabalho, foram feitos três modelamentos distintos do fluxo do material através do bico de impressão (ou bico extrusor). Tais modelamentos estão detalhados a seguir e foram comparados quanto a sua precisão em prever a taxa de cisalhamento aplicada ao material.

Alguns autores consideram que uma impressora de tecnologia FFF funciona de maneira similar a um reômetro capilar [3; 41]. Na Figura 4.20 está ilustrado um processo de AM geral baseado na extrusão do material. No destaque à direita da figura está uma simplificação do bico extrusor, considerando apenas a entrada e a saída do canal de politetrafluoretileno (PTFE) através do qual o filamento passa pelo cabeçote de impressão.

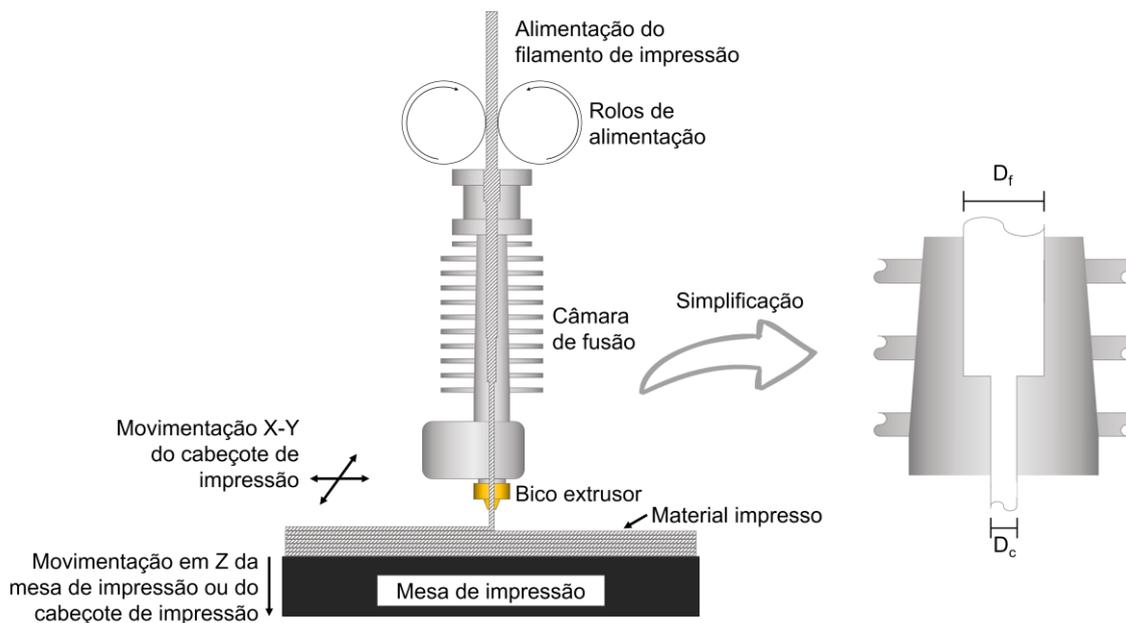


Figura 4.20 – Representação esquemática de um processo de AM típico baseado na extrusão, onde D_f é o diâmetro do filamento e D_c é o diâmetro do capilar. Nota: os objetos não estão em escala.

4.1.1.1. DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO POR MEIO DA TAXA DE ALIMENTAÇÃO DO FILAMENTO

A taxa de cisalhamento no bico da impressora 3D foi calculada assumindo que a região da câmara de aquecimento e o bico de impressão possuem uma geometria similar a um reômetro capilar. Além disso, considera-se que o filamento sólido age como um pistão, empurrando o polímero fundido do barril para dentro do capilar até a saída do bico extrusor. O material sólido que entra no barril recebe calor e funde (ou plastifica), sendo posteriormente pressionado contra o capilar.

A velocidade de alimentação dos rolos é constante, resultando em uma taxa constante de alimentação do filamento, a qual é a mesma velocidade do filamento empurrando o polímero fundido. Dessa forma, a taxa de cisalhamento aparente na parede $\dot{\gamma}_w$, para um fluido Newtoniano, pode ser calculada pela Equação (4.23) [15], onde v_s é a velocidade de alimentação do filamento, que atua como pistão, D_b é o diâmetro do barril (que é o mesmo diâmetro do filamento que atua como um pistão, D_f) e D_c é o diâmetro do capilar (diâmetro do bico de impressão).

$$\dot{\gamma}_{w,aparente} = 8v_s \left(\frac{D_b^2}{D_c^3} \right) \quad (4.23)$$

A impressora Sethi 3D S3 utilizada possui $D_f = 1,75$ mm e $D_c = 0,40$ mm. Os resultados da velocidade do filamento e da taxa de cisalhamento no bico de impressão da impressora 3D em questão estão na Tabela 4.8. Os valores mostrados nesta tabela são todos para os cálculos efetuados com os valores obtidos para o ABS, no entanto verificou-se uma boa correlação dos valores observados com aqueles obtidos a partir dos cálculos feitos com os dados do PLA.

Tabela 4.8 – Velocidades de processo pré-determinadas pelo software CuraEngine, velocidade do filamento medida, taxa de cisalhamento calculada no bico de impressão de uma impressora FFF Sethi 3D S3. Os cálculos foram feitos utilizando os dados obtidos para o ABS e considerando fluido Newtoniano.

Velocidade de processo (mm/s)	Velocidade do filamento, v_s (mm/s)	Taxa de cisalhamento no bico de impressão, $\dot{\gamma}_w$ (s ⁻¹)
50 (mín.)	1,31	500
55	1,46	560
60	1,56	600
65	1,62	620
70 (máx.)	1,81	700

É importante ressaltar que o método utilizado para calcular a velocidade do filamento possui algumas dificuldades inerentes a ele, como por exemplo a medida do tempo utilizado para o calcular a velocidade. Dessa forma, esse método apesar de ser um dos mais práticos e triviais, pode trazer consigo erros de precisão e do operador, sendo esse o motivo para o desenvolvimento de outros dois métodos de cálculo da taxa de cisalhamento no bico de impressão.

As diferenças entre a velocidade de processo, o fluxo no barril e o fluxo no capilar devem ser enfatizadas para o processo de impressão 3D. A velocidade de processo é definida pelo movimento da impressora durante o processo de impressão e também enquanto o bico está em movimento para alterar a posição XYZ antes da impressão, ou seja, não considera apenas a velocidade com que é feita a impressão e deposição do material fundido, mas também toda a movimentação envolvida na construção da peça impressa. O fluxo no barril é determinado de acordo com a velocidade do filamento (calculada) sendo empurrado para a câmara de aquecimento. O fluxo no capilar é calculado de acordo com a velocidade do material fundido que sai do cabeçote de impressão (bico).

Caso, durante o cálculo da taxa de cisalhamento no bico de impressão a partir da velocidade do pistão (primeiro método apresentado), as velocidades do pistão v_s na Equação (4.23) não fossem as velocidades dos filamentos (mínima de 1,31 e máxima de 1,81 mm/s), mas sim as velocidades de processo de 50 e 70 mm/s, respectivamente, os valores da taxa de cisalhamento calculados seriam entre 19140 e 26800 s^{-1} . Os cálculos detalhados desta consideração estão na Equação (4.24) (para 50 mm/s) e Equação (4.25) (para 70 mm/s).

$$\dot{\gamma}_w = 8 * 50 * \left(\frac{1,75^2}{0,40^3} \right) = 19140 \text{ s}^{-1} \quad (4.24)$$

$$\dot{\gamma}_w = 8 * 70 * \left(\frac{1,75^2}{0,40^3} \right) = 26800 \text{ s}^{-1} \quad (4.25)$$

Esses valores são considerados extremamente altos e são observados, por exemplo, na região do *gate* durante a moldagem por injeção. No entanto, na impressão 3D, as taxas de cisalhamento aplicadas são muito inferiores às observadas na moldagem por injeção.

4.1.1.2. DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO POR MEIO DA CONSERVAÇÃO DA VAZÃO MÁSSICA DO FILAMENTO

A velocidade de fluxo do polímero fundido pode ser determinada considerando um fluxo estacionário unidirecional. É possível admitir que a vazão mássica no barril e no capilar é constante. Assim, considerando o polímero fundido como um fluido incompressível, a massa específica não muda durante o fluxo e a vazão mássica é a mesma no barril e no capilar, conforme apresentado na Equação (4.26). No entanto, a massa específica será diferente do polímero sólido (filamento).

$$\dot{M}_b = \dot{M}_c = \dot{M} \quad (4.26)$$

onde \dot{M}_b é a vazão mássica no barril e \dot{M}_c é a vazão mássica no capilar.

O cálculo de taxa de cisalhamento no bico de impressão (capilar) pode ser feito de duas maneiras distintas. Na primeira maneira considera-se que o material do filamento que atua como pistão se funde na câmara de aquecimento, preenche o barril, e sai posteriormente, com a ação do filamento ainda sólido. Assim, este método utiliza também a velocidade do filamento medida e apresentada no item 4.1.1.1. Neste caso, o cálculo é feito considerando o balanço de massa entre o material sólido e o material fundido (Equação (4.27)), sendo que a vazão mássica do fundido é dada pela Equação (4.28), a qual pode ser escrita como a Equação (4.29).

$$\dot{M}_{sólido} = \dot{M}_{fundido} \quad (4.27)$$

$$\dot{M}_{fundido} = \rho_f Q_f \quad (4.28)$$

$$\rho_s Q_s = \rho_f Q_f \quad (4.29)$$

onde ρ_f é a massa específica do polímero fundido, Q_f é a vazão volumétrica do fundido, ρ_s é a massa específica do polímero sólido e Q_s é a vazão volumétrica do sólido, que é dada pela Equação (4.30).

$$Q_s = v_s A_s \quad (4.30)$$

onde v_s é a velocidade média do filamento e A_s é a área da secção transversal do filamento sólido, dada pela área do círculo com diâmetro D_s ($A_s = \pi R_s^2$, onde $D_s = 2R_s$). Isolando a vazão volumétrica do fundido na Equação (4.29) e substituindo a vazão volumétrica do sólido pela Equação (4.30), tem-se que a vazão volumétrica do fundido é dada pela Equação (4.31).

$$Q_f = \frac{\rho_s}{\rho_f} Q_s = \frac{\rho_s}{\rho_f} v_s A_s = \frac{\rho_s}{\rho_f} v_s \pi R_s^2 \quad (4.31)$$

O cálculo da taxa de cisalhamento na parede do bico de impressão é feito pela Equação (4.32).

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q_f}{\pi R_c^3} \quad (4.32)$$

onde R_c é o raio do bico de impressão, $R_c = 0,2$ mm.

Substituindo a Equação (4.31) na Equação (4.32), tem-se a Equação (4.33), que mostra a equação para o cálculo da taxa de cisalhamento na parede a partir da velocidade do filamento.

$$\dot{\gamma}_{w,v} = \frac{4}{\pi R_c^3} \frac{\rho_s}{\rho_f} v_s \pi R_s^2 \quad (4.33)$$

A densidade do fundido do ABS é $0,930$ g/cm³ e do sólido é $1,05$ g/cm³ [65]. Os valores de taxa de cisalhamento na parede do bico de impressão, calculadas a partir do princípio da conservação de massa e velocidade do filamento medida para o ABS, estão na Tabela 4.9. Novamente, verificou-se uma boa correlação dos valores observados com aqueles obtidos a partir dos cálculos feitos com os dados do PLA.

Tabela 4.9 – Velocidades de processo pré-determinadas pelo software CuraEngine, velocidade do filamento medida para o ABS e taxa de cisalhamento, para um fluido Newtoniano, calculada no bico de impressão de uma impressora FFF Sethi 3D S3.

Velocidade de processo (mm/s)	Velocidade do filamento, v_s (mm/s)	Taxa de cisalhamento no bico de impressão, $\dot{\gamma}_{w,v}$ (s^{-1})
50 (min.)	1,31	570
55	1,46	630
60	1,56	675
65	1,62	700
70 (max.)	1,81	782

No segundo método que utiliza igualdade de vazão mássica no barril e no capilar considera-se que o material fundido no barril sai pelo capilar e se solidifica na mesa de impressão. Assim, este método considera para os cálculos a vazão mássica medida do sólido, calculada pela razão entre a massa medida da peça impressa e o tempo de impressão da mesma. Tal vazão mássica é dada pela Equação (4.34).

$$\dot{M} = \rho_f Q_f \quad (4.34)$$

onde ρ_f é a massa específica do polímero fundido e Q_f é a vazão volumétrica do material fundido. Isolando a vazão volumétrica do fundido tem-se a Equação (4.35).

$$Q_f = \frac{\dot{M}}{\rho_f} \quad (4.35)$$

Considerando novamente que o cálculo da taxa de cisalhamento na parede do bico de impressão é dada pela Equação (4.32) e substituindo a Equação (4.35) na Equação (4.32), tem-se que a taxa de cisalhamento na parede do bico de impressão, $\dot{\gamma}_{w,M}$, calculada a partir da vazão mássica medida para a peça sólida impressa, é dada pela Equação (4.36)

$$\dot{\gamma}_{w,M} = \frac{4}{\pi R_c^3} \frac{\dot{M}}{\rho_f} \quad (4.36)$$

Os valores de taxa de cisalhamento na parede do bico de impressão, calculadas a partir da vazão mássica medida para o ABS, estão na Tabela 4.10, junto com os valores medidos de vazão mássica. Novamente, verificou-se uma boa correlação dos valores observados com aqueles obtidos a partir dos cálculos feitos com os dados do PLA.

Tabela 4.10 – Velocidades de processo pré-determinadas pelo software CuraEngine, vazão mássica medida para o ABS e taxa de cisalhamento, para um fluido Newtoniano, calculada no bico de impressão de uma impressora FFF Sethi 3D S3.

Velocidade de processo (mm/s)	Vazão Mássica, \dot{M} (g/s)	Taxa de cisalhamento no bico de impressão, $\dot{\gamma}_{w,M}$ (s ⁻¹)
50 (min.)	0,0037	630
55	0,0043	735
60	0,0048	820
65	0,0053	910
70 (max.)	0,0057	975

Como já era de se esperar, em todos os métodos utilizados observou-se que quanto menor a velocidade do processo, menor a taxa de cisalhamento aplicada ao material na parede do bico de impressão. Com base nos resultados observados, é possível afirmar que, para um fluido Newtoniano, a taxa de

cisalhamento aplicada ao material fundido durante a impressão 3D está no intervalo entre 500 e 1000 s^{-1} . As diferenças observadas nos métodos utilizados estão relacionadas aos erros inerentes das medidas utilizadas: velocidade do filamento e vazão mássica. Como já dito, a medida da velocidade do filamento é mais difícil de ser feita, principalmente considerando as dificuldades na determinação do comprimento avaliado e do tempo necessário para esse comprimento passar por um ponto de referência. Como esse tempo foi pequeno e muito próximo para as diferentes velocidades de processo adotadas, qualquer erro de medida pode ter resultado em um erro maior no cálculo da taxa de cisalhamento. Dessa forma, o método mais seguro seria o cálculo da taxa de cisalhamento a partir da vazão mássica do polímero, utilizando essa medida diretamente para o cálculo.

As equações utilizadas até aqui, consideraram que o polímero está submetido a uma taxa de cisalhamento onde comporta-se como um fluido Newtoniano. A fim de verificar se a suposição é real, fez-se necessário o estudo da viscosidade do material em função da taxa de cisalhamento.

4.1.2. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DOS FILAMENTOS

Inicialmente, foi feita a caracterização reológica completa dos materiais utilizados nesta etapa do projeto. Com a curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de cada material, foi possível determinar o melhor modelo reológico que descreve o comportamento desses materiais. Neste momento desconhecia-se a região da curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento na qual estava a faixa de taxa de cisalhamento que o processo de impressão 3D abrange, sendo por isso importante a avaliação do ajuste dos pontos experimentais às equações constitutivas descritas no item 2.3.1, uma vez que cada uma descreve melhor uma região da curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Sabendo a faixa da taxa de cisalhamento aplicada no bico da impressora 3D estudada, foi possível então

verificar qual região e modelo reológico descreviam melhor o comportamento do material, sendo possível fazer as correções necessárias.

4.1.2.1. PROPRIEDADES REOLÓGICAS EM REGIME PERMANENTE

As curvas com os dados experimentais de $\eta(\dot{\gamma})$ versus taxa de cisalhamento do PLA e ABS são mostradas na Figura 4.21.

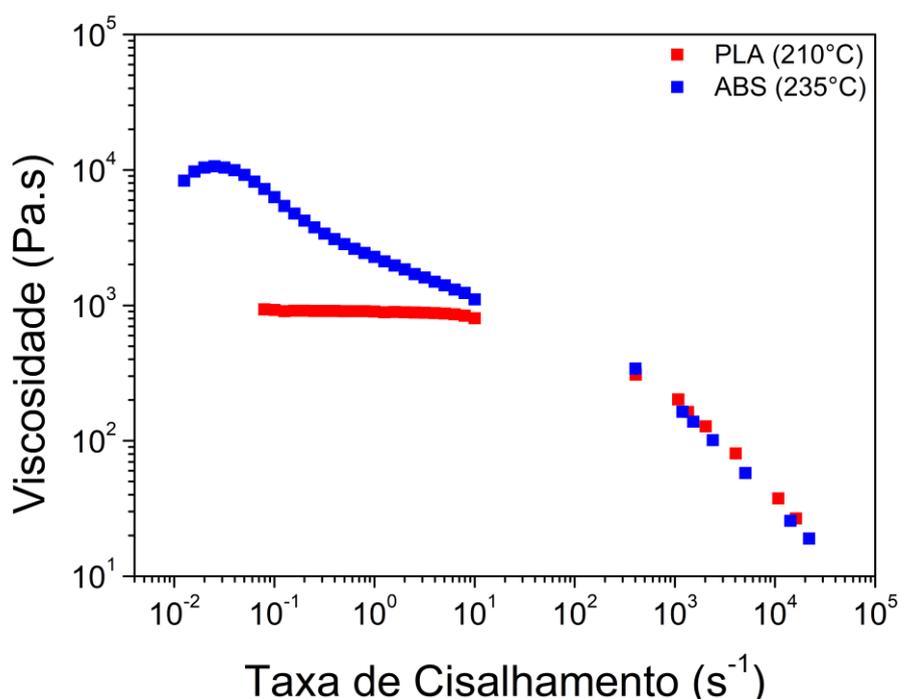


Figura 4.21 – Viscosidade em função da taxa do ABS a 235°C e do PLA a 210°C.

É possível observar que o PLA apresenta um comportamento reológico típico de materiais termoplásticos: um platô Newtoniano a baixas taxas de cisalhamento e um comportamento pseudoplástico a taxas de cisalhamento elevadas, com um valor de $n < 1$ [15; 36]. A viscosidade do ABS a baixas taxas de cisalhamento é cerca de 10 vezes maior que a do PLA.

Ao comparar a curva obtida a partir dos dados experimentais e o intervalo da faixa de taxa de cisalhamento que o processo de impressão 3D abrange, calculada anteriormente para fluidos Newtonianos (500 a 1000 s^{-1}), nota-se que durante o processo de impressão o material encontra-se dentro da região descrita pela equação constitutiva da Lei das Potências. Todos os parâmetros obtidos para o ajuste dos dados do ABS e PLA, assim como a correlação R^2 entre os dados experimentais e o modelo da Lei das Potências estão na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Parâmetros reológicos obtidos pelo ajuste da Lei das Potências: ABS a 235°C e PLA a 210°C .

Amostra	m	n	R^2
PLA	11 680	0,32	0,997
ABS	30 360	0,27	0,999

Observou-se que os valores de R^2 foram satisfatórios para o PLA e ABS. Assim, considerou-se que o modelo da Lei das Potências, aplicado aos dados obtidos na reometria capilar, refletiram melhor o comportamento reológico observado para ambos os materiais. Os ajustes para outras Equações Constitutivas estão apresentadas no APÊNDICE B.

É possível observar que as taxas de cisalhamento calculadas se encontram em um intervalo que, de acordo com a Figura 4.21, está na região que o polímero apresenta um comportamento que pode ser modelado pela Lei das Potências. A Equação (4.23), utilizada no item 4.1.1.1 considera um fluido Newtoniano e, para sua utilização com polímeros que apresentam comportamento na Lei das Potências, deve ser feita a correção de Rabinowitsch, indicada na Equação (4.37, onde n é o índice da Lei das Potências.

$$\dot{\gamma}_{w,corrigida} = \dot{\gamma}_{w,aparente} \left(\frac{3n + 1}{4n} \right) \quad (4.37)$$

O valor de n foi determinado pelo ajuste dos dados do capilar ao modelo da Lei das Potências. O valor encontrado de n para o ABS e para o PLA foram 0,27 e 0,32, respectivamente. O valor da taxa de cisalhamento na parede corrigida está na Tabela 4.12. Os valores mostrados nesta tabela são todos para os cálculos efetuados com os valores obtidos para o ABS.

Tabela 4.12 – Velocidades de processo pré-determinadas pelo software CuraEngine, velocidade do filamento medida, taxa de cisalhamento calculada e corrigida no bico de impressão de uma impressora FFF Sethi 3D S3. Os cálculos foram feitos utilizando os dados obtidos para o ABS.

Velocidade de processo (mm/s)	Velocidade do filamento, v_s (mm/s)	Taxa de cisalhamento no bico de impressão, $\dot{\gamma}_w$ (s^{-1})	Taxa de cisalhamento corrigida no bico de impressão, $\dot{\gamma}_{w,corrigida}$ (s^{-1})
50 (mín.)	1,31	500	840
55	1,46	560	940
60	1,56	600	1000
65	1,62	620	1040
70 (máx.)	1,81	700	1160

A correção de Rabinowitsch também deve ser aplicada aos cálculos feitos no item 4.1.1.2. Para o primeiro método utilizado (o material que atua com pistão se funde, preenche o barril e sai pelo capilar), tem-se que cálculo da taxa de cisalhamento corrigida na parede do bico de impressão é dada pela Equação (4.38).

$$\dot{\gamma}_{w,v} = \left(\frac{3n + 1}{4n} \right) \frac{4}{\pi R_c^3} \frac{\rho_s}{\rho_f} v_s \pi R_s^2 \quad (4.38)$$

Os valores de taxa de cisalhamento na parede do bico de impressão, calculadas a partir da velocidade do filamento medida para o ABS e corrigidas pelo índice de potência n (0,27 para o ABS) estão na Tabela 4.13, junto com os valores medidos da velocidade do filamento.

Tabela 4.13 – Velocidades de processo pré-determinadas pelo software CuraEngine, velocidade do filamento medida para o ABS e taxa de cisalhamento corrigida no bico de impressão de uma impressora FFF Sethi 3D S3.

Velocidade de processo (mm/s)	Velocidade do filamento, v_s (mm/s)	Taxa de cisalhamento no bico de impressão, $\dot{\gamma}_{w,v}$ (s^{-1})	Taxa de cisalhamento corrigida no bico de impressão, $\dot{\gamma}_{w,v}$ (s^{-1})
50 (min.)	1,31	570	950
55	1,46	630	1060
60	1,56	675	1130
65	1,62	700	1175
70 (max.)	1,81	782	1310

Para o segundo método utilizado (fundido presente no barril sai pelo capilar e se solidifica), tem-se que cálculo da taxa de cisalhamento corrigida na parede do bico de impressão é dada pela Equação (4.39).

$$\dot{\gamma}_{w,M} = \left(\frac{3n + 1}{4n} \right) \frac{4}{\pi R_c^3} \frac{\dot{M}}{\rho_f} \quad (4.39)$$

Os valores de taxa de cisalhamento na parede do bico de impressão, calculadas a partir da vazão mássica medida para o ABS ($n = 0,27$), estão na Tabela 4.14, junto com os valores medidos de vazão mássica.

Tabela 4.14 – Velocidades de processo pré-determinadas pelo software CuraEngine, vazão mássica medida para o ABS e taxa de cisalhamento calculada no bico de impressão de uma impressora FFF Sethi 3D S3.

Velocidade de processo (mm/s)	Vazão Mássica, \dot{M} (g/s)	Taxa de cisalhamento no bico de impressão, $\dot{\gamma}_{w,v}$ (s ⁻¹)	Taxa de cisalhamento corrigida no bico de impressão, $\dot{\gamma}_{w,M}$ (s ⁻¹)
50 (min.)	0,0037	630	1064
55	0,0043	735	1240
60	0,0048	820	1380
65	0,0053	910	1520
70 (max.)	0,0057	975	1640

Com base nos resultados corrigidos observados, é possível afirmar que a taxa de cisalhamento real aplicada ao material fundido durante a impressão 3D está no intervalo entre 1000 e 1600 s⁻¹. Na Figura 4.22 estão os resultados experimentais de $\eta(\dot{\gamma})$ versus taxa de cisalhamento. A região destacada em cinza indica a faixa da taxa de cisalhamento corrigida calculada para o processo de impressão 3D, evidenciando que essa faixa se encontra na região cujo comportamento reológico do material é melhor descrita pela equação constitutiva do modelo da Lei das Potências. É possível observar que, nas taxas de cisalhamento observadas no processo de impressão 3D por FFF, a viscosidade dos materiais avaliados ficou entre 60 e 200 Pa.s.

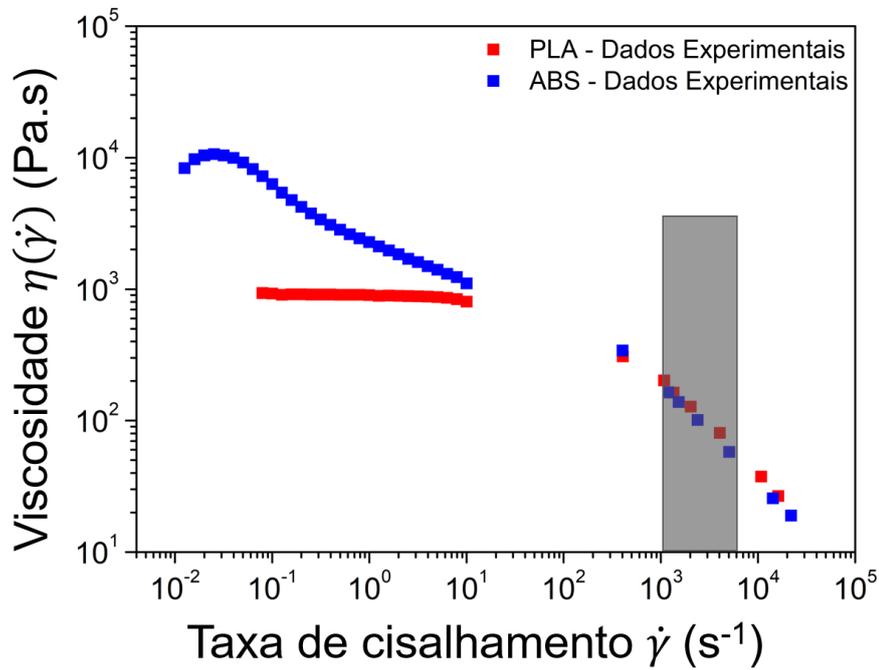


Figura 4.22 – Viscosidade em função da taxa do ABS a 235°C e do PLA a 210°C. A região cinza destaca a faixa da taxa de cisalhamento corrigida calculada para o processo de impressão 3D.

As curvas da Primeira diferença de Tensões Normais, $N_1(\dot{\gamma})$, versus taxa de cisalhamento são mostradas na Figura 4.23. É possível observar que os valores de $N_1(\dot{\gamma})$ foram ligeiramente positivos para ambos os polímeros no intervalo medido da taxa de cisalhamento; ou seja, os materiais não apresentaram, durante o cisalhamento, uma elasticidade considerada alta, sendo o ABS mais elástico que o PLA.

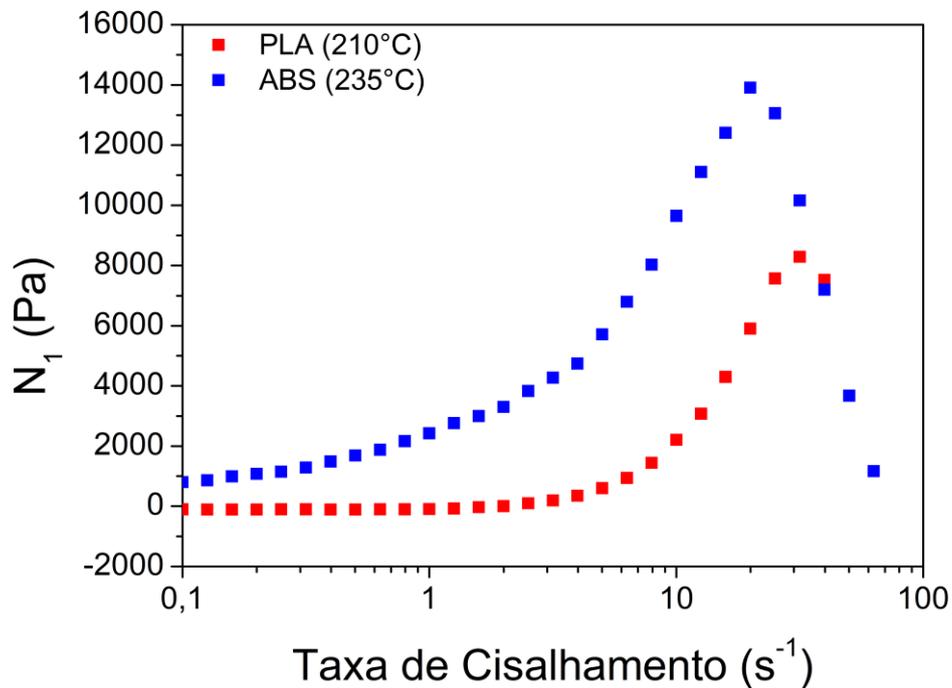
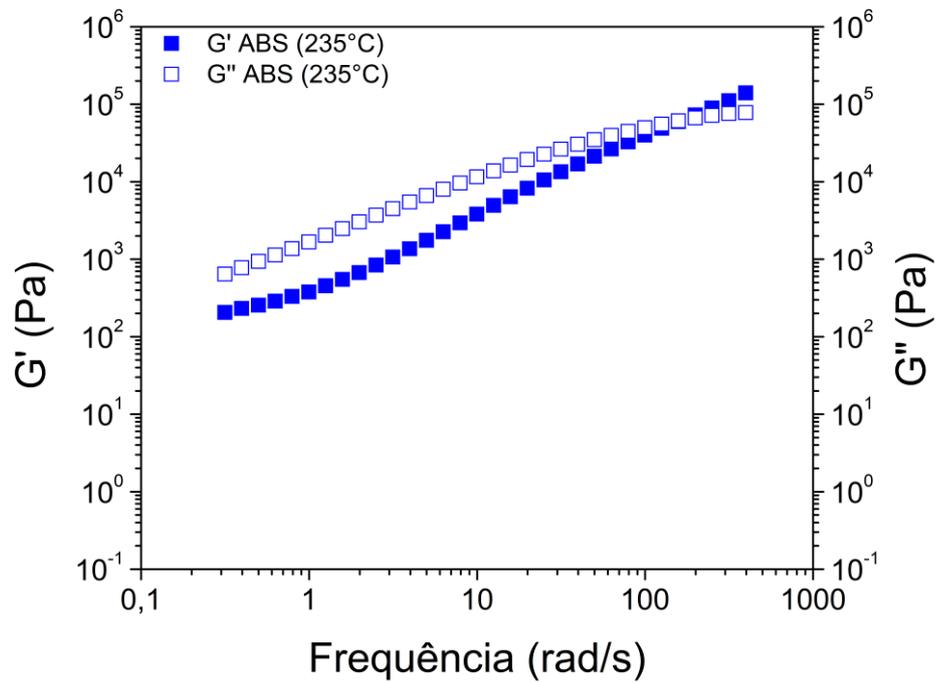


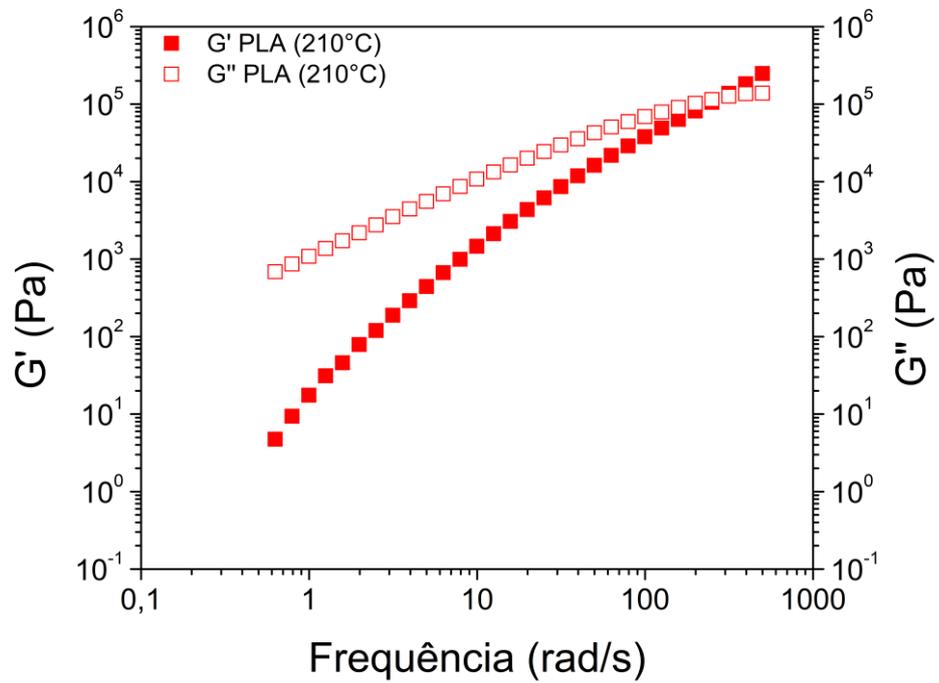
Figura 4.23 – Primeira diferença de tensões normais do ABS a 235°C e do PLA a 210°C.

4.1.2.2. PROPRIEDADES REOLÓGICAS DINÂMICAS

Na Figura 4.24 é possível observar os módulos de armazenamento, $G'(\omega)$, e de perda, $G''(\omega)$, dos polímeros nas temperaturas de impressão. Ambos os polímeros apresentaram as zonas terminal e de transição típicas para curvas de $G'(\omega)$ de termoplásticos. Com relação à inclinação da zona terminal, o PLA apresentou a inclinação padrão para polímeros puros ($G' \sim \omega^2$ e $G'' \sim \omega^1$). Por sua vez, o ABS apresentou um valor menor para a inclinação de $G'(\omega)$: ($G' \sim \omega^1$), conforme evidenciado na Tabela 4.15. Esse comportamento é esperado para o ABS, uma vez que o mesmo possui uma fase elástica (butadieno) na cadeia.



a.



b.

Figura 4.24 – Propriedades reológicas dinâmicas, módulo de armazenamento e módulo de perda do a. ABS a 235°C e b. PLA a 210°C.

Tabela 4.15 – Parâmetros reológicos dinâmicos obtidos para: ABS a 235°C e PLA a 210°C.

Material	Inclinação $G'(\omega)$	Inclinação $G''(\omega)$	ω_c (rad/s)
ABS	0,6	0,8	158
PLA	1,7	1,0	282

Conforme esperado, os módulos de armazenamento e perda aumentaram proporcionalmente com o aumento da frequência para ambos os materiais e o ABS apresentou um maior valor de $G'(\omega)$ quando comparado com o PLA. Conforme já observado pelos valores de N_1 , o ABS é mais elástico que o PLA, apresentando também uma maior viscosidade, características necessárias para garantir uma boa resistência do fundido. As medidas reológicas dinâmicas revelaram um comportamento próximo a de um líquido viscoso ($G'' > G'$) a baixas frequências de oscilação e um comportamento próximo a de um sólido elástico para altas frequências. A frequência na qual ocorre o *crossover*, ω_c , ou seja, quando $G'(\omega_c) = G''(\omega_c)$, varia de acordo com diferenças na massa molar e nas estruturas químicas das macromoléculas, por exemplo, como é possível observar na Tabela 4.15. *Crossovers* que ocorrem em altas frequências indicam tempos de relaxação reduzidos ($t_r = 1/\omega_c$). Os tempos de relaxação calculados para ambos os materiais foram extremamente baixos (t_r foi de 0,004 s para o PLA e 0,006 s para o ABS) e não devem ter efeito no processamento e na qualidade final das amostras impressas, ou seja, é possível supor que, imediatamente após a saída do bico de impressão, as macromoléculas já estejam em seu estado de equilíbrio. Na literatura encontra-se que o tempo estimado para que um fundido, ABS impresso a 230°C, esfrie até a T_g (105°C) durante a impressão é de aproximadamente 2s [66]. A diferença na ordem de grandeza do tempo de relaxação e do tempo de resfriamento é significativa e corrobora com a hipótese anterior de que essa relaxação não deve ter efeito no processamento e qualidade final das amostras impressas.

A força de solda entre as camadas é controlada pela interdifusão e emaranhamento do material fundido através da interface. No entanto, a difusão diminui à medida que a camada impressa esfria em direção à temperatura de transição vítrea. Compreender as propriedades reológicas dinâmicas e comparar ambos os módulos entre os polímeros pode ajudar a escolher uma melhor velocidade de processo, uma vez que se sabe que a difusão também é afetada por altas taxas de cisalhamento no bico de impressão, que deformam e desemaranham as moléculas do polímero antes da deposição e soldagem [3].

4.1.2.3. FLUÊNCIA E RECUPERAÇÃO ELÁSTICA

Ensaio de fluência (creep) e recuperação elástica (recovery) são ensaios rápidos que permitem avaliar o comportamento elástico de polímeros fundidos. Quanto menor a deformação sofrida pelo material ao ser solicitado por uma tensão constante, por um período de tempo determinado, e maior a recuperação dessa deformação, quando a solicitação cessa, mais elástico é o seu comportamento. Assim, as medidas de fluência e recuperação elástica podem corroborar com as propriedades viscoelásticas dos polímeros e fornecer informações importantes sobre as interações intermoleculares e entre fases.

Na Figura 4.25 estão as curvas de fluência e recuperação elástica medidas para o PLA e o ABS. O valor total de deformação recuperável foi calculado para cada material e os resultados estão na Tabela 4.16. Ambos os materiais apresentaram um comportamento predominantemente viscoso, com uma deformação alta e dependente do tempo durante a aplicação de tensão, enquanto a recuperação elástica após a remoção da tensão é zero para o PLA.

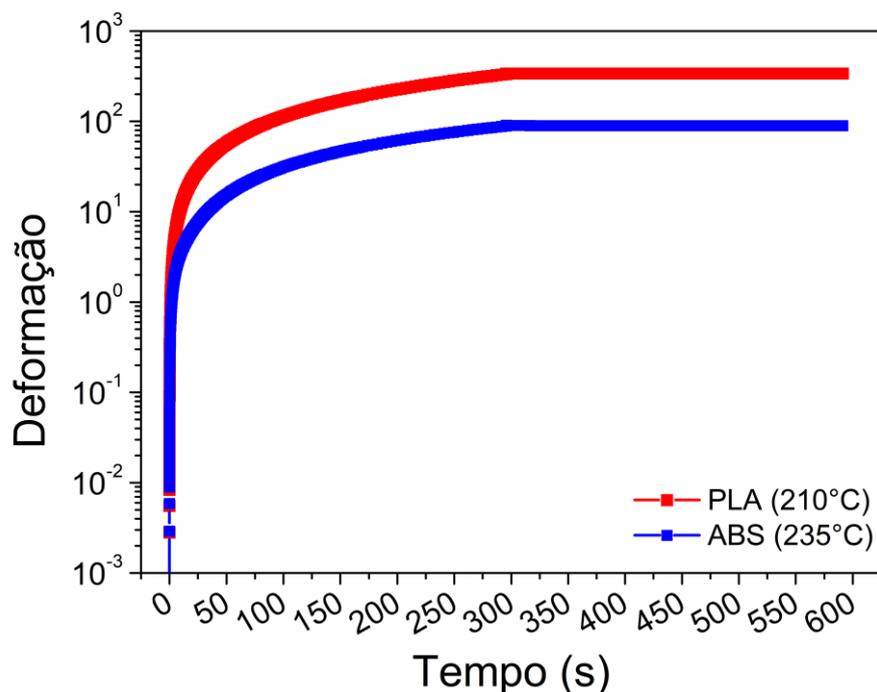


Figura 4.25 – Fluência ($\tau = 1000 \text{ Pa}$, $t = 300 \text{ s}$) e recuperação elástica ($\tau = 0 \text{ Pa}$, $t = 300 \text{ s}$) do ABS a 235°C e do PLA a 210°C .

Tabela 4.16 – Resultados da deformação recuperável para o PLA e o ABS nas temperaturas de impressão.

Material	Deformação total, γ_{total}	Deformação final, γ_{final}	Deformação recuperável, γ_r (%)
PLA	338,6	338,6	0
ABS	89,4	88,3	1,2

O ABS apresentou a menor deformação, provavelmente relacionada à maior rigidez da matriz de acrilonitrila, e também apresentou a maior deformação recuperável, devido ao comportamento borrachoso da fase de butadieno. Assim, é possível dizer que o comportamento de deformação do ABS é limitado por sua matriz e sua fase dispersa: a matriz controla a deformação e a fase de borracha é responsável pela deformação recuperável. As macromoléculas da matriz, por estarem ligadas à fase borrachosa por meio

da interface, terão seus movimentos restritos e, portanto, sofrerão uma menor deformação.

Alguns estudos [4; 67; 3] sugerem que a melhor qualidade de impressão de um polímero está relacionada a sua baixa viscosidade e alta elasticidade. No entanto, apesar de tanto o PLA como o ABS apresentarem baixas viscosidades e elasticidades relativamente baixas (de acordo com os valores de G' e de deformação recuperável medidos), apenas o ABS apresentou boa qualidade de impressão em todas as condições avaliadas nesta etapa, conforme será discutido nas próximas seções, evidenciando que a pequena diferença de comportamento reológico entre esses materiais foi suficiente para mostrar melhoria na qualidade de impressão.

Diante dos resultados obtidos por meio da caracterização reológica do ABS e do PLA, é possível estabelecer uma comparação entre esses materiais. Os dados experimentais obtidos por reometria capilar para ambos os materiais apresentaram um bom ajuste à equação constitutiva da Lei das Potências. Além disso, observou-se que, para a faixa de cisalhamento calculada para o processo de impressão 3D, o ABS e o PLA apresentaram praticamente a mesma viscosidade. Apesar disso, nota-se que o ABS apresenta valores de N_1 e G' maiores e maior recuperação elástica, indicando que este material apresenta um comportamento elástico mais acentuado do que o PLA.

4.1.3. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE IMPRESSÃO

4.1.3.1. ANÁLISE SUPERFICIAL DE AMOSTRAS CÚBICAS IMPRESSAS

O processo de impressão 3D de um polímero fundido envolve uma quantidade significativa de resistência do fundido, a qual possui impacto na propriedade final do produto. Como já descrito, enquanto a viscosidade sob cisalhamento é a resistência ao fluxo devido a uma força que é perpendicular ao plano no qual a força age, a resistência do fundido é a resistência ao fluxo

devido a uma força que é paralela ao plano no qual essa força age [67]. Em geral, a correlação entre essas propriedades do fundido são bastante complexas e fortemente dependentes da estrutura molecular.

Os resultados observados na caracterização reológica dos materiais sugerem que o ABS apresenta um comportamento mais elástico em relação ao PLA (mesmo considerando que uma deformação recuperável de 1,2% é definitivamente uma recuperação muito pequena). O ABS apresentou uma qualidade de impressão ligeiramente melhor quando comparado ao PLA nas superfícies das amostras cúbicas impressas, o que pode ser relacionado à maior elasticidade do primeiro. Assim, foi feita uma análise por microscopia confocal na superfície de diversas amostras cúbicas impressas. Essas imagens estão na Figura 4.26.

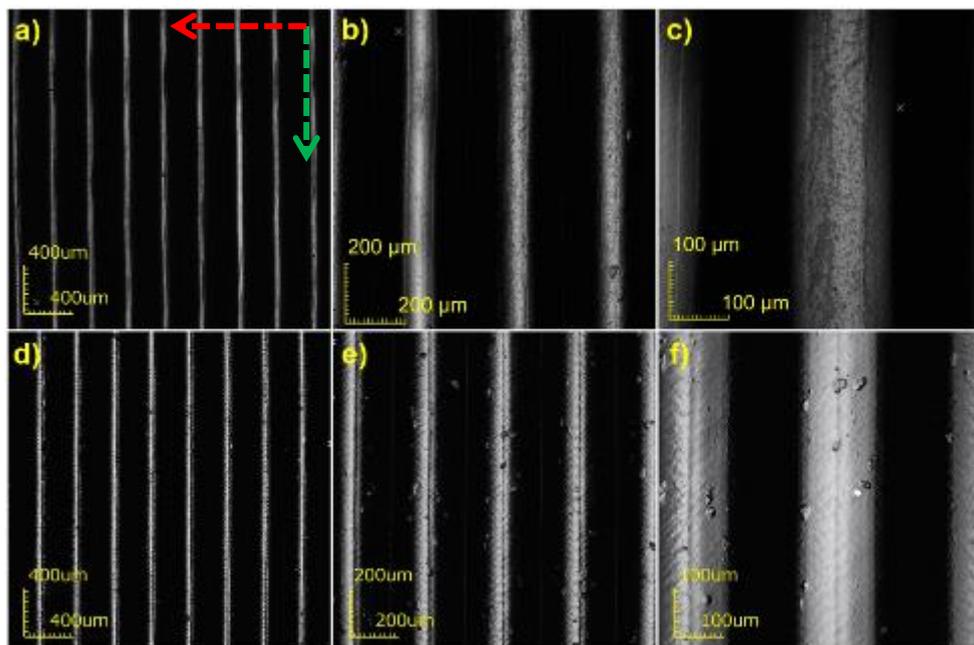


Figura 4.26 – Imagens da microscopia confocal das amostras cúbicas impressas com: ABS a uma magnificação de (a) 108x, (b) 216x, (c) 429x; e PLA com uma magnificação de (d) 108x, (e) 216x e (f) 429x. Todas as imagens foram obtidas no lado oposto à face com o "Y".

Nas imagens é possível observar que, ao longo dos filamentos (direção da seta verde), o ABS aparenta ter uma superfície mais lisa do que o PLA. As

pequenas ondulações na superfície dos filamentos de PLA podem sugerir a ocorrência do fenômeno pele de cação, típico em processos de extrusão devido ao comportamento viscoelástico de polímeros.

A resistência do fundido pode ser relacionada com a deformação recuperável [67]. Assim, após a impressão de uma camada, essa propriedade da resistência do fundido poderia indicar se o formato dos filamentos impressos seria mantido, por exemplo. Um polímero fundido com elevada recuperação elástica normalmente manterá melhor a forma dos filamentos depositados. Os perfis de distância média (D_L) entre camadas consecutivas, medida na direção da seta vermelha, estão na Figura 4.27 e na Tabela 4.17 estão as distâncias médias medidas.

Tabela 4.17 – Distância média entre as camadas (D_L) das amostras cúbicas impressas. As medidas foram feitas no lado oposto à face com o "Y".

	ABS	PLA	Direção da medida
D_L (μm)	$297,1 \pm 1,1$	$297,2 \pm 0,5$	Seta vermelha

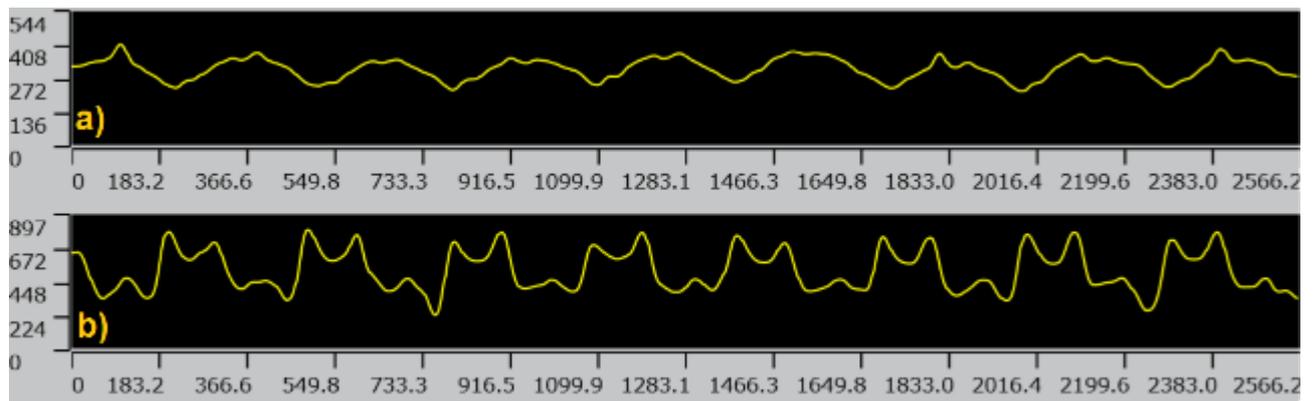


Figura 4.27 – Perfil de distância média entre as camadas impressas nas amostras cúbicas com (a) ABS e (b) PLA. Todos os perfis foram obtidos no lado oposto à face com o "Y".

Apesar das distâncias médias entre as camadas serem exatamente as mesmas ($297 \mu\text{m}$), o ABS apresentou menores oscilações na superfície das camadas quando comparado ao PLA, conforme era esperado. O PLA

apresentou uma superfície de camada mais irregular, com muitos picos e vales em uma deposição heterogênea. O comportamento elástico ligeiramente superior do ABS tornou este polímero mais resistente à deformação sob extensão do que o PLA; assim, o primeiro pôde manter melhor a forma cilíndrica e a homogeneidade das camadas depositadas. No entanto, espera-se que a velocidade de processo também interfira na qualidade de impressão, uma vez que altera as taxas de cisalhamento aplicadas nos polímeros fundidos. O efeito das velocidades de processo na qualidade de impressão final foi estudado alterando seus valores durante a impressão dos padrões de calibração. É importante ressaltar que se acredita que há uma limitação no uso desta técnica para polímeros transparentes e translúcidos, uma vez que as imagens são feitas a partir da interação entre o laser do microscópio confocal com o material. Sabe-se que a interação da luz com materiais transparentes, translúcidos e opacos é diferente (reflexão, transmissão e absorção), podendo resultar em respostas diferentes.

4.1.3.2. ANÁLISE SUPERFICIAL E DIMENSIONAL DE PADRÕES DE CALIBRAÇÃO IMPRESSOS

O modelo #3DBenchy utilizado neste trabalho (Figura 4.28) foi criado pela Creative Tools para ser um modelo único de teste multiuso voltado para a avaliação e comparação de diferentes impressoras e materiais. Ele inclui diversas funcionalidades, como diferentes formas geométricas, para avaliar as capacidades e limitações das impressoras 3D [63]. As diferentes superfícies do modelo #3DBenchy revelam questões típicas relativas ao acabamento superficial, precisão dimensional, deformações, etc. [68]. Comparando fotos de peças impressas é possível observar qualquer desvio entre elas [63].

O casco foi projetado para ser desafiador para impressão 3D, revelando qualquer desvio de superfície. Ele consiste em uma superfície grande, lisa e curvada. Partes suspensas são pontos vulneráveis da impressão 3D. As superfícies superiores do convés, caixa e chaminé são planas, horizontais e

paralelas ao plano inferior. A chaminé consiste em uma forma cilíndrica projetada para definir formas cilíndricas concêntricas com diâmetros internos e externos. Qualquer desvio no formato arredondado fica claro. A circularidade também é avaliada por furos grandes e pequenos apresentados no barco, como a janela traseira, tubo do escovém e o porta-vara de pesca. Além disso, o modelo é perfeitamente simétrico, o que torna qualquer assimetria e deformação facilmente detectável [68].

Neste trabalho, os detalhes que foram medidos nos padrões de calibração estão apresentados na Figura 4.28 com as dimensões nominais (do projeto). Esses detalhes são: (i) diâmetro externo e (ii) interno do furo da chaminé, (iii) diâmetro interno do tubo do escovém, (iv) largura da caixa presente no convés, (v) janela retangular frontal e (vi) diâmetro interno da janela circular traseira.

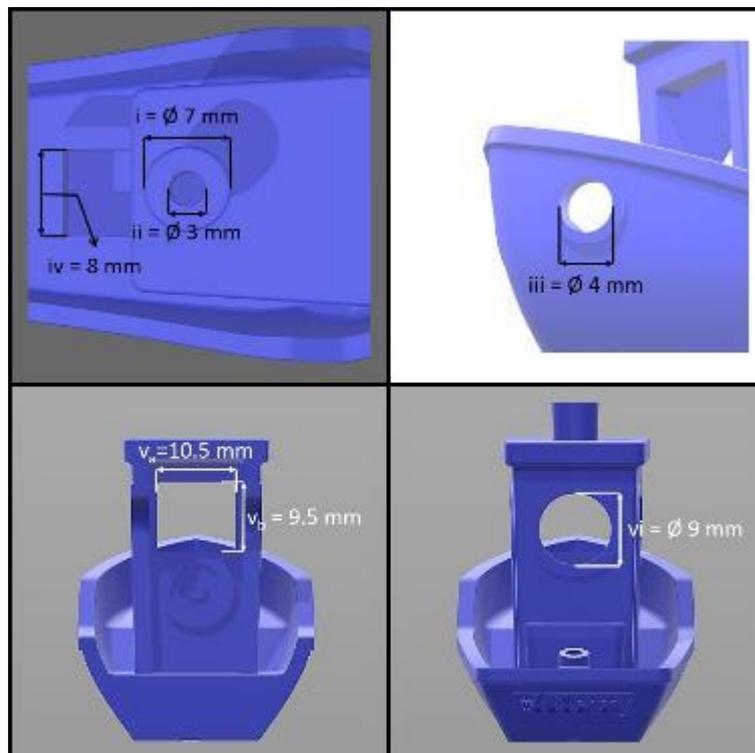


Figura 4.28 – Detalhes do modelo de calibração #3DBenchy com suas dimensões nominais.

A Figura 4.29 apresenta uma comparação entre as dimensões nominais e medidas dos detalhes dos padrões de calibração impressos. As amostras foram impressas nas mesmas temperaturas (ABS a 235°C e PLA a 210°C), porém em três velocidades de processo diferentes: 50, 60 e 70 mm/s.

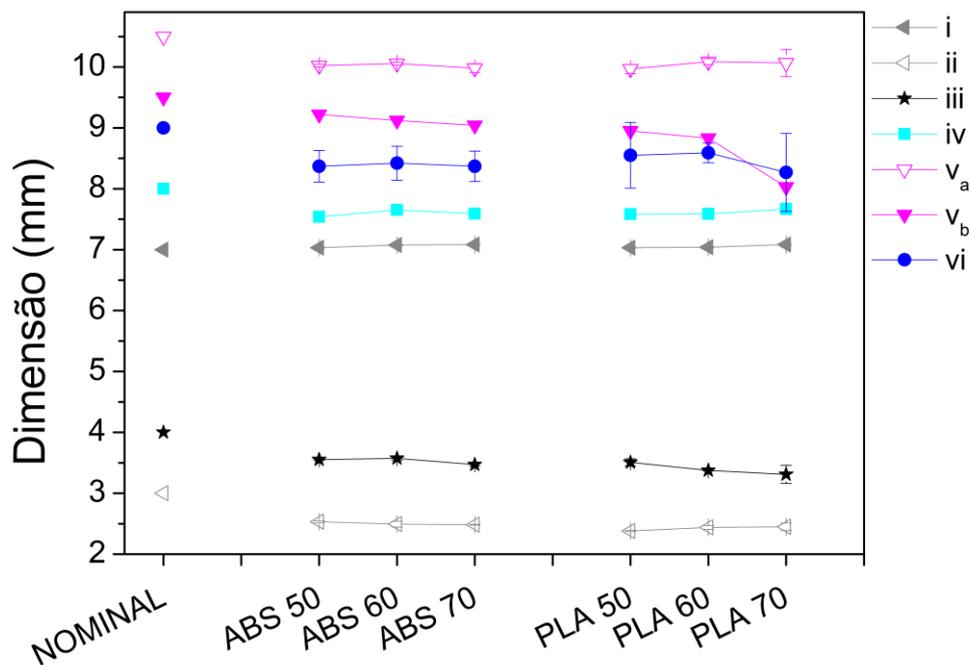


Figura 4.29 – Dimensões medidas dos cinco detalhes críticos do padrão de calibração #3DBenchy.

Embora todas as condições de impressão adotadas neste trabalho tenham gerado uma variação dimensional em relação às medidas nominais do #3DBenchy, as peças impressas em ABS apresentaram uma maior estabilidade dimensional do que as impressas em PLA. Um comportamento similar foi observado por Choi e Kim [69] ao analisarem cilindros impressos e por Ortega e colaboradores [41] por meio de um estudo sobre inchamento do extrudado de filamentos submetidos a variadas condições de temperatura e taxas de cisalhamento. Tal estabilidade dimensional pode ser atribuída ao comportamento reológico do ABS, com maior elasticidade e recuperação elástica. Ao analisar as dimensões dos padrões impressos através de um corte no plano xy (caixa no convés: i e ii; e furo da chaminé: iv), observa-se que há

estabilidade dimensional das partes impressas tanto em PLA quanto em ABS. O mesmo comportamento foi observado para as amostras cúbicas estudadas. Este resultado sugere que o comportamento reológico do polímero não tem elevada influência na estabilidade dimensional quando a construção do objeto se dá na direção z (direção de crescimento da amostra) e está apoiada no plano xy durante a impressão. Por outro lado, ao analisar um corte do objeto em um plano xz ou yz (janela circular traseira: vi, janela retangular frontal: v e tubo do escovem: iii), observa-se uma não conformidade dimensional das peças, determinada pelo aumento do desvio padrão das medidas e também pela grande variação entre as condições impressão. A variação dimensional foi mais pronunciada para o PLA, que apresentou menor elasticidade. Neste caso, os resultados mostram que o crescimento da peça na direção z, após descontinuidade de impressão (buraco ou ponte, quando apenas as extremidades são apoiadas), são significativamente dependentes da resistência do fundido do polímero, descritos por G' e pela deformação recuperável. Esses efeitos podem ser claramente observados na Figura 4.30.

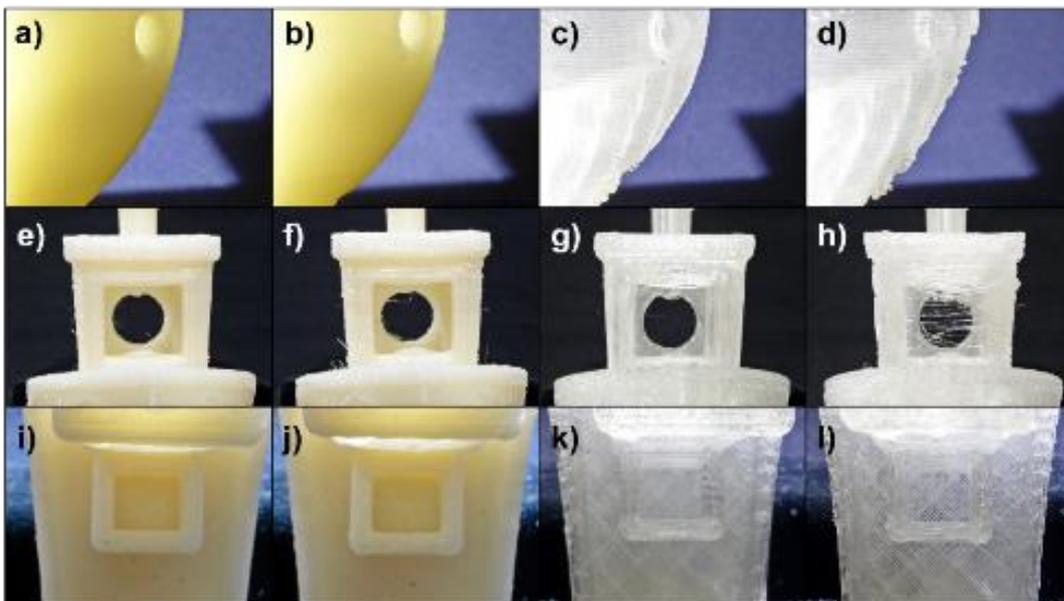


Figura 4.30 – Imagens dos detalhes dos padrões de calibração impressos. O casco impresso com ABS nas velocidades nominais de impressão de a. 50 mm/s e b. 70 mm/s; e impressos em PLA com c. 50 mm/s e d. 70 mm/s. A janela frontal retangular e a janela circular traseira impressas em ABS a e. 50 mm/s e f. 70 mm/s; e impressos em PLA com g. 50 mm/s e h. 70 mm/s. E a

caixa retangular no convés impressa em ABS a i. 50 mm/s e j. 70 mm/s; e impressos em PLA com k. 50 mm/s e l. 70 mm/s.

A Figura 4.30 apresenta os padrões de calibração impressos com ABS e PLA utilizando as velocidades de processo nominais mínima (50 mm/s) e máxima (70 mm/s), ou seja, aplicando uma $\dot{\gamma} \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ e $\dot{\gamma} \sim 1600 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. É possível observar que o processo de impressão 3D por FFF é muito sensível à variação de taxa de cisalhamento (Figura 4.30.b versus Figura 4.30.d, por exemplo). Nos padrões de calibração impressos com ABS quase não há defeitos de manufatura nem mesmo utilizando a maior velocidade de processo, isso ocorre devido às propriedades viscoelásticas deste material. Assim, os detalhes impressos utilizando o ABS são mais definidos. Por outro lado, o PLA é mais sensível a qualquer variação na taxa de cisalhamento aplicada durante o processamento, o que pode ser percebido pela grande quantidade de defeitos apresentados pelos padrões de calibração. Quanto maior a velocidade de processo, mais visíveis são os defeitos nas amostras impressas com PLA. Há uma maior dificuldade de resolução na impressão do objeto no plano xz ou yz, conforme já discutido (Figura 4.30.f versus Figura 4.30.h), e estes efeitos são minimizados quando o polímero apresenta maior elasticidade e recuperação elástica, como é o caso do ABS.

É importante notar que, embora os polímeros estudados apresentem a mesma viscosidade na faixa de taxa de cisalhamento utilizada durante a impressão, a qualidade de impressão e a estabilidade dimensional dos padrões não são iguais para ambos os polímeros. É possível observar na Figura 4.30.g e na Figura 4.30.h que apenas o valor de viscosidade por taxa de cisalhamento não é suficiente para prever um bom acabamento superficial do impresso. Viscosidades muito próximas não garantiram boa qualidade de impressão para o PLA. Tanto a deformidade na janela quanto a presença de fios podem ser atribuídos à ausência de recuperação elástica apresentada pelo material. Estes defeitos não foram tão pronunciados para o ABS (Figura 4.30.e e na Figura 4.30.f)). Assim, este estudo sugere que o comportamento reológico do polímero

influencia na estabilidade dimensional e na qualidade de impressão do objeto obtido através de FFF.

4.1.4. DETERMINAÇÃO DA MELHOR GEOMETRIA DE PREENCHIMENTO

4.1.4.1. ENSAIO SOB FLEXÃO

Os ensaios de flexão foram feitos com o objetivo de verificar a influência da arquitetura de impressão dos corpos de prova (detalhada no item 3.2.2.4.1) sobre as propriedades mecânicas dos objetos impressos. Dessa forma, procurou-se verificar se algum dos projetos (conjunto de parâmetros) avaliados obteve propriedades mecânicas semelhantes àquelas de corpos injetados, de modo que peças produzidas por impressão 3D fossem competitivas frente às peças injetadas quanto ao quesito de propriedades mecânicas.

Os resultados de resistência à flexão obtidos para os corpos de prova impressos em ABS e PLA com os diversos projetos de densidade e arquitetura de preenchimento e diferentes direções de impressão estão na Tabela 4.18 e na Figura 4.31. Os resultados de módulo de flexão obtidos para estes mesmos corpos de prova estão na Tabela 4.19 e na Figura 4.32.

Tabela 4.18 – Resistência à flexão das amostras de ABS e PLA em função da porcentagem e arquitetura de preenchimento e da direção de impressão.

Resistência à Flexão (MPa)					
Material	Preenchimento	Deitado com top e bottom	Lado com top e bottom	Deitado sem top e bottom	Lado sem top e bottom
ABS	35% Hexagonal	54,9 ± 0,8	61,5 ± 0,5	24,7 ± 0,4	59,0 ± 0,6
	70% Hexagonal	58,6 ± 0,8	66,0 ± 0,5	41,6 ± 1,0	49,8 ± 0,5
	35% Retilíneo	53,1 ± 0,4	59,8 ± 2,0	19,1 ± 1,3	57,5 ± 1,0
	70% Retilíneo	57,3 ± 1,4	67,6 ± 0,6	33,4 ± 1,3	59,0 ± 8,9
	Injetado	50,1 ± 0,5			
PLA	35% Hexagonal	84,3 ± 1,5	94,8 ± 1,0	39,9 ± 0,8	96,9 ± 1,6
	70% Hexagonal	91,0 ± 1,9	100,9 ± 1,3	67,2 ± 1,7	103,1 ± 0,9
	35% Retilíneo	83,0 ± 2,5	93,8 ± 1,4	32,5 ± 1,3	95,9 ± 0,9
	70% Retilíneo	92,8 ± 2,0	105,7 ± 0,4	57,8 ± 3,0	101,6 ± 3,2
	Injetado	106,5 ± 7,4			

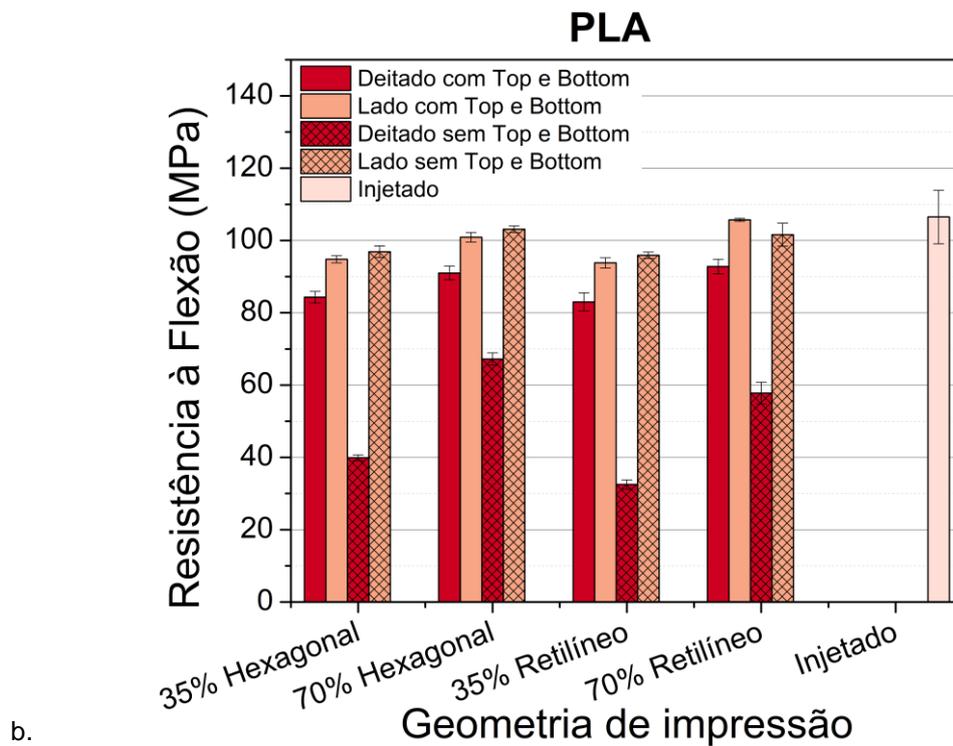
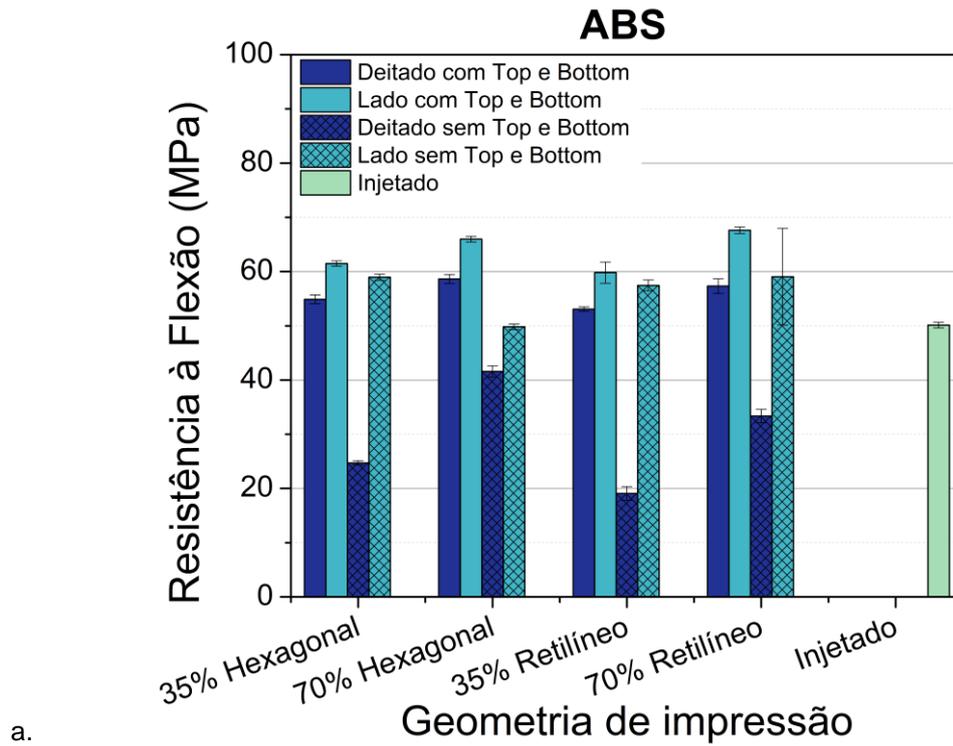


Figura 4.31 – Resistência à flexão obtido para as diferentes porcentagens e arquiteturas de preenchimento e direções de impressão dos corpos de prova impressos em a. ABS e b. PLA.

Tabela 4.19 – Módulo em flexão das amostras de ABS e PLA em função da porcentagem e arquitetura de preenchimento e da direção de impressão.

Módulo em Flexão (GPa)					
Material	Preenchimento	Deitado com <i>top</i> e <i>bottom</i>	Lado com <i>top</i> e <i>bottom</i>	Deitado sem <i>top</i> e <i>bottom</i>	Lado sem <i>top</i> e <i>bottom</i>
ABS	35% Hexagonal	1,77 ± 0,05	1,99 ± 0,01	0,75 ± 0,01	1,97 ± 0,02
	70% Hexagonal	1,93 ± 0,03	2,12 ± 0,05	1,32 ± 0,04	1,66 ± 0,01
	35% Retilíneo	1,71 ± 0,02	1,97 ± 0,05	0,58 ± 0,01	1,95 ± 0,03
	70% Retilíneo	1,85 ± 0,02	2,20 ± 0,01	1,04 ± 0,06	1,94 ± 0,29
	Injetado	1,6 ± 0,02			
PLA	35% Hexagonal	2,84 ± 0,04	3,16 ± 0,02	1,38 ± 0,04	3,25 ± 0,03
	70% Hexagonal	2,88 ± 0,09	3,32 ± 0,05	2,38 ± 0,04	3,40 ± 0,04
	35% Retilíneo	2,93 ± 0,06	3,10 ± 0,04	1,07 ± 0,01	3,27 ± 0,02
	70% Retilíneo	3,01 ± 0,16	3,53 ± 0,03	1,96 ± 0,03	3,42 ± 0,04
	Injetado	3,66 ± 0,4			

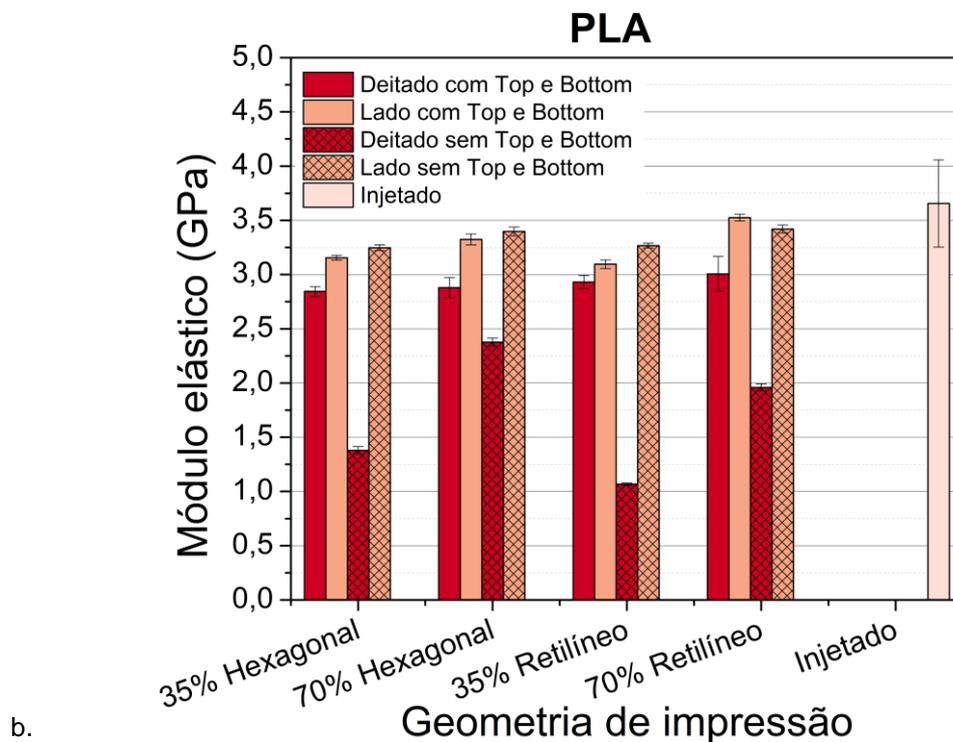
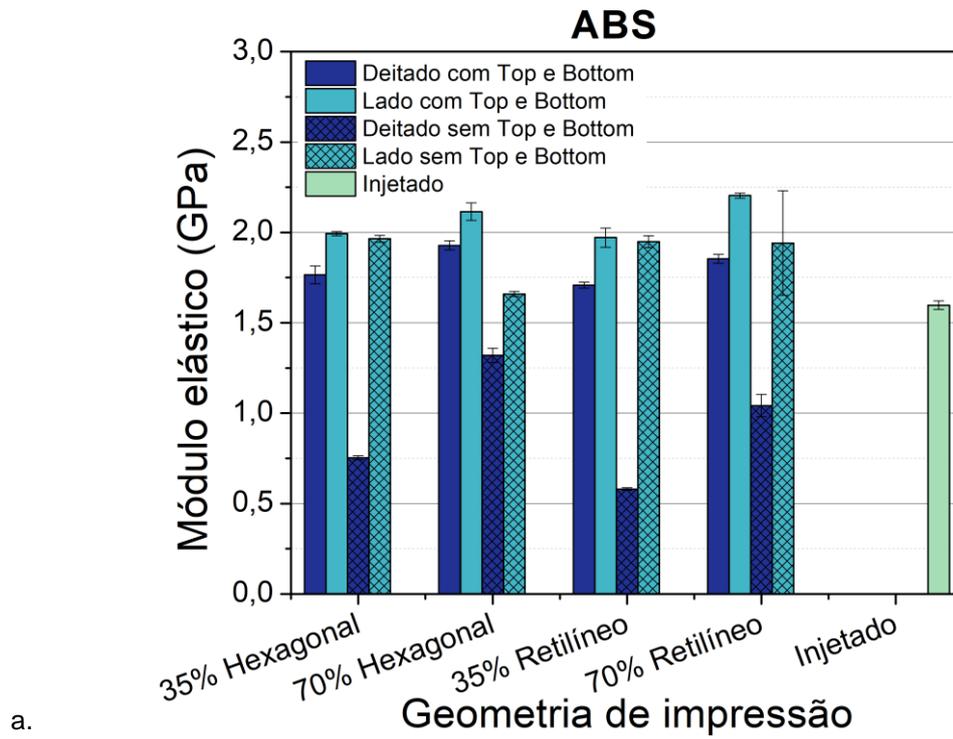


Figura 4.32 – Módulo elástico em flexão obtido para as diferentes porcentagens e arquiteturas de preenchimento e direções de impressão dos corpos de prova impressos em a. ABS e b. PLA.

É possível observar que a mesma tendência ocorre tanto para os valores de resistência à flexão quanto para os valores de módulo de flexão obtidos para o ABS e para o PLA: a presença ou ausência das 3 camadas completamente preenchidas no topo e na base da amostra (*top* e *bottom*) influencia consideravelmente na resistência à flexão e no módulo elástico dos corpos de prova impressos, sendo essa influência mais evidente para corpos de prova com menor porcentagem de preenchimento e impressos deitados. No caso dos corpos de prova impressos de lado, a diferença nos valores obtidos com e sem *top* e *bottom* são, de modo geral, praticamente insignificantes quando se considera o desvio padrão. Além disso, ao comparar os corpos de prova com *top* e *bottom* impressos deitados ou de lado, independente da porcentagem de preenchimento, os corpos de prova impressos de lado apresentaram um melhor desempenho. Como já era esperado, uma maior porcentagem de preenchimento nominal resulta em melhores propriedades em flexão, uma vez que se espera que haja maior quantidade de material e menos vazios no interior da amostra.

A influência das 3 camadas completamente preenchidas no topo e na base (*top* e *bottom*) dos corpos de prova pode ser correlacionada com o efeito da camada mais externa (pele) nas propriedades mecânicas de corpos de prova injetados com polímeros semicristalinos. No caso dos corpos de prova injetados, as diferentes estruturas cristalinas formadas na pele e no centro do corpo de prova são responsáveis pelas diferentes propriedades mecânicas obtidas. A cristalização preferencialmente orientada na direção do fluxo aumenta a resistência à flexão da região imediatamente subsequente à pele (sub-pele) [70]. O mesmo comportamento de orientação nas camadas mais externas na direção do fluxo também é observado em compósitos com reforços fibrosos, resultando em diferentes propriedades mecânicas ao longo da espessura dos corpos de prova [71; 72]. Com base nessas teorias, acredita-se que as 3 camadas completamente preenchidas no topo e na base dos corpos de prova impressos atuam como a pele dos mesmos, de modo que quando

estão presentes, elas aumentam a resistência à flexão dos corpos de prova mesmo para menores porcentagens de preenchimento.

De uma maneira geral, os corpos impressos de lado apresentam propriedades superiores aos corpos impressos deitados nas mesmas condições de arquitetura e porcentagem nominal de preenchimento. Isso ocorre porque ao imprimir de lado, a área de cada camada se torna menor do que quando impresso deitado. Somado a esse fato, deve-se considerar que, por definição inicialmente imposta, todas as camadas possuem três perímetros de cada lado (ou seja 6 perímetros), de modo que a área restante da camada para o preenchimento com o padrão 35 ou 70% é muito pequena, resultando em porcentagens de preenchimento diferentes em relação ao total da peça impressa deitada e de lado. Corpos de prova mais preenchidos possuem menos influência dos vazios, apresentando um comportamento mais próximo do completamente preenchido (neste caso o injetado).

Visando corroborar essa ideia de que, apesar da porcentagem nominal ter sido mantida constante (35 ou 70%), os corpos de prova impressos de lado apresentam na realidade maior densidade de preenchimento que os impressos deitados, foram avaliadas as densidades aparentes dos corpos de prova impressos com PLA e comparadas com o corpo de prova injetado. Os resultados obtidos estão na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 – Densidade aparente das amostras de PLA impressas em relação às amostras injetadas.

Densidade Aparente Relativa ao CP injetado					
Material	Preenchimento	Deitado com <i>top</i> e <i>bottom</i>	Lado com <i>top</i> e <i>bottom</i>	Deitado sem <i>top</i> e <i>bottom</i>	Lado sem <i>top</i> e <i>bottom</i>
PLA	35% Hexagonal	80,5% ± 0,3	89,0% ± 0,1	58,0% ± 0,2	88,7% ± 0,1
	70% Hexagonal	92,6% ± 1,0	90,3% ± 0,1	86,5% ± 0,3	91,5% ± 0,5
	35% Retilíneo	75,3% ± 0,5	86,4% ± 0,3	51,9% ± 0,2	85,0% ± 0,1
	70% Retilíneo	88,6% ± 1,0	92,7% ± 0,4	80,0% ± 0,4	92,9% ± 0,2
	Injetado		100%		

É possível observar que para as amostras impressas com a mesma porcentagem de preenchimento, a densidade aparente relativa das amostras impressas deitadas é sempre menor do que das amostras impressas de lado. No entanto, é importante notar que dentre todos os valores obtidos, a menor densidade aparente foi de 52% (condição de impressão: com preenchimento retilíneo de 35% deitada e sem *top* e *bottom*) em relação à amostra injetada. Isso indica que mesmo para o preenchimento de 35%, a redução de material utilizado não segue a mesma porcentagem da redução de área preenchida (ao reduzir a área preenchida para 35%, a quantidade de material utilizado não reduz proporcionalmente), o que pode ser explicado novamente pelos três perímetros completos de cada lado das camadas, os quais constituem regiões de preenchimento equivalente a 100%.

Comparando-se as densidades aparentes e os resultados do ensaio de flexão é possível entender porque os corpos de prova com 70% de

preenchimento impressos de lado, com e sem *top* e *bottom*, atingiram valores maiores que os impressos deitados, chegando até a valores muito próximos do injetado. A densidade relativa para essas condições é praticamente a mesma, de aproximadamente 90% e 93% para os preenchimentos com geometria hexagonal e retilínea, respectivamente. Dessa forma, considerando que a quantidade de material nas amostras é praticamente a mesma, a única diferença que justifica a pequena variação nas propriedades em flexão obtidas, principalmente para o ABS (no PLA as diferenças são desprezíveis), se deve ao modo como a geometria de preenchimento está na peça durante a solicitação.

Comparando todos os resultados obtidos, nota-se que as propriedades mecânicas dos corpos impressos de lado com 70% de preenchimento e com *top* e *bottom* são bastante próximas às dos corpos de prova injetados, ultrapassando-as no caso do ABS. As amostras com 70% de preenchimento com geometria retilínea apresentaram os maiores valores de módulo e resistência à flexão. Assim, a geometria escolhida para avaliar, durante a segunda etapa deste trabalho, a influência dos parâmetros de velocidade e temperatura de impressão nas propriedades mecânicas sob flexão foi: 70% de preenchimento retilíneo, com *top* e *bottom*.

4.1.5. CONCLUSÕES PARCIAIS

Esta primeira etapa deste estudo consistiu na avaliação de um *grade* de dois materiais distintos, comercialmente disponíveis, utilizados na manufatura aditiva por FFF: ABS e PLA. Esses materiais foram utilizados para que, inicialmente, fosse feito o modelamento matemático da taxa de cisalhamento aplicada ao material no bico de impressão para que, a partir da faixa de cisalhamento determinada, fosse determinado o melhor modelamento reológico que descrevesse o comportamento do material sob fluxo durante a impressão 3D, na impressora utilizada. Verificou-se que a faixa da taxa de cisalhamento

calculada correspondeu à região na qual o comportamento reológico do material pode ser descrito pela Lei das Potências.

Em seguida, as propriedades reológicas em regime permanente, dinâmicas e de recuperação elástica dos materiais estudados foram avaliadas nas condições ideais de impressão informada pelos fornecedores: ABS impresso a 235°C e PLA a 210°C. Observou-se que, na faixa de taxa de cisalhamento calculada para o processo de impressão 3D, o ABS e o PLA apresentaram praticamente a mesma viscosidade. No entanto, os resultados de N_1 , G' e recuperação elástica do ABS indicaram que este material apresenta um comportamento elástico mais acentuado que o PLA, o que favorece a resistência do fundido do primeiro material em relação ao segundo.

Ao avaliar a qualidade superficial de modelos de calibração impressos em diferentes velocidades de processo (variando, assim, a taxa de cisalhamento imposta sobre o material), foi possível notar que o processo de impressão 3D é bastante sensível à variação da taxa de cisalhamento. Consequentemente, materiais que apresentam uma elasticidade maior, como o ABS, tendem a apresentar melhor qualidade superficial de impressão, pois a componente elástica permite maior recuperação das deformações impostas durante o processamento.

Com relação às diferentes geometrias de impressão para os ensaios mecânicos sob flexão, observou-se que os corpos impressos de lado, com 70% de preenchimento e com *top* e *bottom* apresentaram os maiores valores de módulo e resistência à flexão, os quais foram bastante próximos aos valores obtidos para os corpos de prova injetados. Dessa forma, essa geometria foi a escolhida para que, na segunda etapa deste estudo, fosse avaliada a influência dos parâmetros de velocidade de processo e temperatura de impressão nas propriedades mecânicas sob flexão.

4.2. SEGUNDA ETAPA

Na primeira etapa, foram avaliados dois materiais distintos (ABS e PLA) em suas condições ideais de impressão (235 e 210°C, respectivamente). Na segunda etapa optou-se por estudar a mesma matriz polimérica, PLA, explorando o efeito das diferentes condições reológicas do material no processo de impressão por FFF. Para isso, foi feito um planejamento composto central 2^K ($K = 2$), cujos fatores escolhidos foram a temperatura de impressão ($T_{\text{impressão}}$) e a velocidade de processo (V_{processo}).

Além disso, como o PLA é um material semicristalino, avaliou-se também os efeitos dos parâmetros de processo na cristalinidade deste material e desta última na qualidade de impressão e nas propriedades mecânicas de peças impressas. Para tanto, foram utilizados filamentos de PLA, em duas colorações distintas: natural e branco, visando avaliar o efeito do pigmento branco nas propriedades reológicas, na cinética de cristalização, nas propriedades mecânicas em flexão e na qualidade de impressão. Para averiguar que a matriz dos dois filamentos fosse a mesma, permitindo comparar ambos os materiais e atribuir as diferenças apenas à presença do pigmento, foram feitas diversas caracterizações. Conforme será possível observar nas análises de transições térmicas e de massa molar, foi confirmado que a matriz dos dois materiais comerciais é a mesma.

4.2.1. CARACTERIZAÇÃO DO PIGMENTO

Inicialmente, buscou-se quantificar o pigmento presente no PLA B, assim como caracterizá-lo a fim de se compreender melhor sua composição química.

Utilizando o procedimento descrito pela norma ASTM D5630, foi feita a quantificação de pigmento presente no PLA B e constatou-se que, após a queima do material, restou apenas 1,8% da massa inicial pesada, enquanto

que após a queima do PLA N não sobrou nada. Dessa forma, considerou-se que o PLA B possui pigmento constituído por material inorgânico em sua composição, uma vez que a elevada temperatura da análise eliminou qualquer material orgânico que houvesse, dessa forma o total que sobrou após a queima corresponde somente ao pigmento. Assim, pode-se dizer que o PLA B apresenta $1,80 \pm 0,06 \%$, em massa, de pigmento.

O pó obtido da queima do PLA B foi em seguida submetido a uma Microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Esta técnica fornece uma análise de quais possíveis elementos químicos estão distribuídos na superfície do material, permitindo determinar a composição química do mesmo. Na Figura 4.33 está o espectro de elementos obtidos pelo EDS e no detalhe está a foto de uma das regiões analisadas. A Tabela 4.21 apresenta um resumo da quantificação em massa dos elementos encontrados.

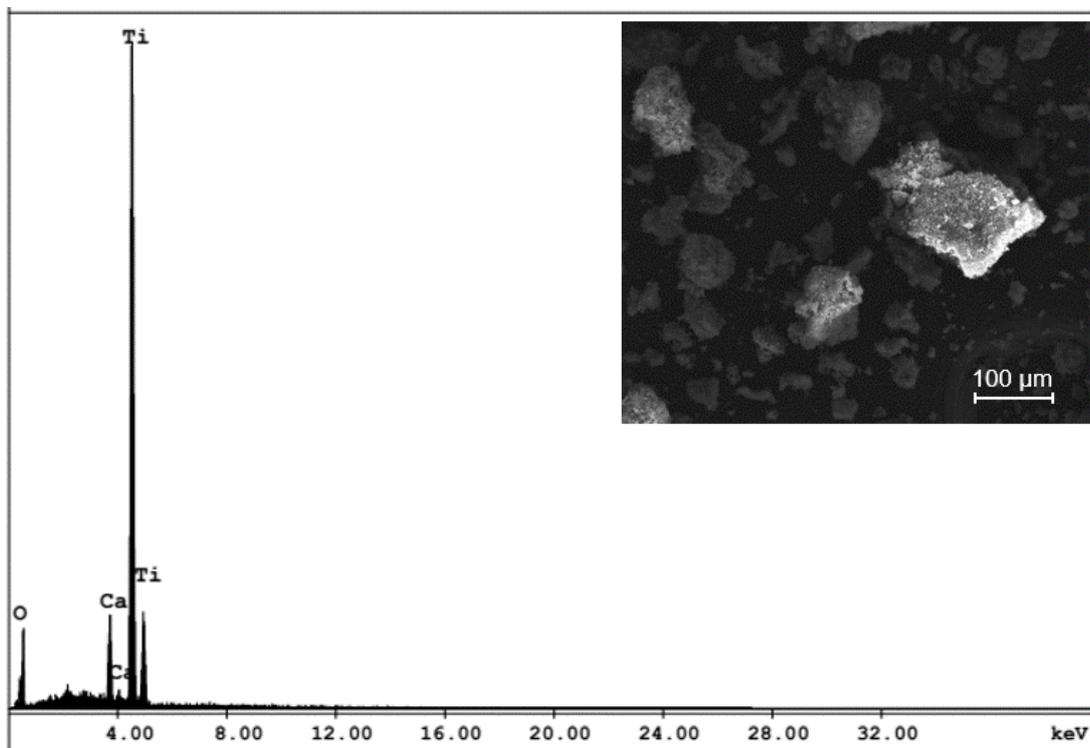


Figura 4.33 – Espectro de EDS obtido para a análise do pigmento do PLA B.

Tabela 4.21 – Quantificação em massa dos elementos encontrado no EDS do pigmento do PLA B.

Elemento	% em massa
O	33,92
Ca	4,29
Ti	61,81
TOTAL	100,00

Com base nos resultados obtidos, é possível estimar que provavelmente o dióxido de titânio (TiO_2) é o principal pigmento utilizado para conferir coloração branca ao PLA B. O TiO_2 rutilo é o pigmento mais utilizado na indústria de plásticos [73], sendo utilizado para dar coloração branca às peças.

As imagens obtidas pelo MEV para a análise de EDS foram utilizadas para determinar o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas do pigmento utilizando o software *Image J*. Foi analisado o diâmetro de Feret, que consiste na média da distância entre duas linhas paralelas tangentes à projeção da partícula. O total de partículas analisadas, a mediana, o diâmetro mínimo e máximo obtidos estão na Tabela 4.22 e a distribuição de tamanho das partículas está evidenciada na Figura 4.34.

Tabela 4.22 - Tamanho de partícula do pigmento presente no PLA B analisado a partir de imagens.

Total de partículas analisadas	Mediana (μm)	Diâmetro mínimo (μm)	Diâmetro máximo (μm)
665	18,377	6,497	252,605

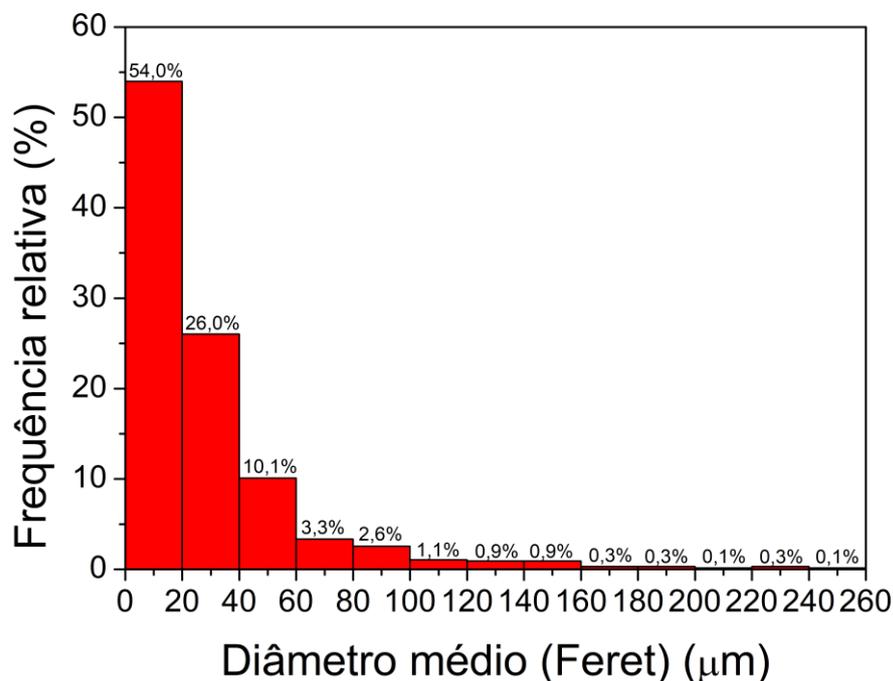


Figura 4.34 – Distribuição de tamanho das partículas do pigmento presente no PLA B.

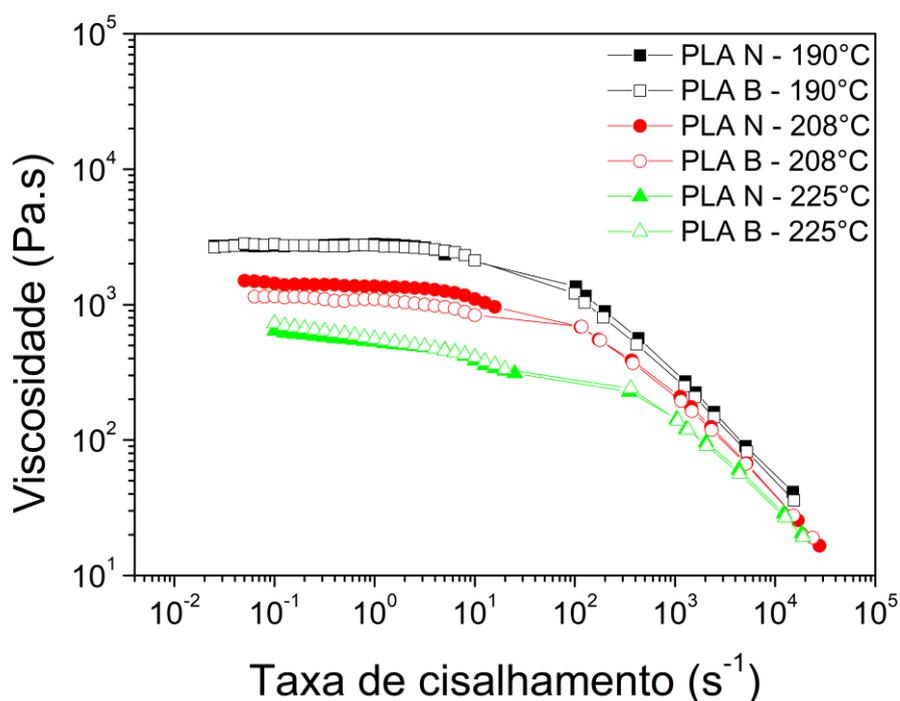
É possível observar uma distribuição de tamanhos deslocada para a esquerda, para valores menores de diâmetros médios. Nota-se também que os valores dos diâmetros das partículas abrangem um intervalo bastante grande, de 6,5 μm a 252,6 μm, apesar que a mediana (valor abaixo do qual se encontram 50% dos diâmetros obtidos), 18,4 μm, é mais próxima do limite inferior. Dessa forma, é possível concluir que o pigmento é constituído em sua grande maioria (cerca de 80%) por partículas pequenas, com diâmetro médio inferior a 40 μm, no entanto há partículas muito maiores com cerca de 14 vezes o diâmetro da mediana. Essa distribuição de tamanhos observada pode ter alguma interferência na interação das partículas do pigmento com o polímero, uma vez que partículas menores apresentam maior área para interação interfacial, podendo oferecer maior área para nucleação heterogênea das cadeias poliméricas de PLA.

4.2.2. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DOS FILAMENTOS

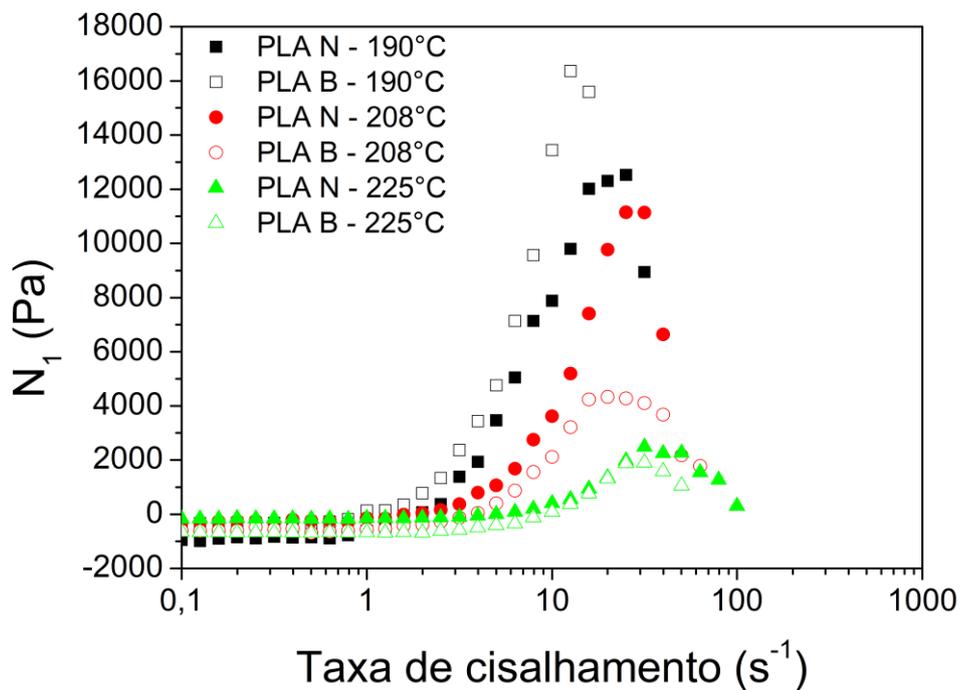
4.2.2.1. PROPRIEDADES REOLÓGICAS EM REGIME PERMANENTE

Assim como no item 4.1.2.1, o software TA Orchestrator v7.2 (TA Instruments) também foi utilizado para ajustar os dados experimentais obtidos pelo reômetro capilar para o modelo da Lei das Potências.

As curvas com os dados experimentais de $\eta(\dot{\gamma})$ e de $N_1(\dot{\gamma})$ obtidas para o PLA N e o PLA B nas três temperaturas analisadas (190, 208 e 225°C) estão na Figura 4.35. Todos os parâmetros obtidos para o ajuste dos dados, assim como a correlação R^2 entre os dados experimentais e o modelo ajustado (Lei das Potências) estão na Tabela 4.23. É possível observar que tanto o PLA N como o PLA B apresentaram, para todas as temperaturas, um comportamento reológico típico de materiais termoplásticos: um platô Newtoniano a baixas taxas de cisalhamento e um comportamento pseudoplástico a taxas de cisalhamento elevadas, com um valor de $n < 1$ [15; 36].



a.



b.

Figura 4.35 – a. Viscosidade em função da taxa e b. primeira diferença de tensões normais para o PLA N e PLA B a 190, 208 e 225°C.

Tabela 4.23 – Parâmetros reológicos obtidos pelo ajuste da Lei das Potências para os dados do PLA N e PLA B a 190, 208 e 225°C.

Temperatura (°C)	Material	m	n	R ²
190	PLA N	39 110	0,29	0,997
	PLA B	34 212	0,29	0,996
208	PLA N	26 390	0,29	0,988
	PLA B	22 960	0,30	0,992
225	PLA N	11 264	0,36	0,994
	PLA B	13 340	0,34	0,998

É interessante observar na Figura 4.35.a que, de uma maneira geral, os dados de $\eta(\dot{\gamma})$ obtidos para o PLA N e para o PLA B se sobrepõem. A divergência pouco significativa entre os dados de ambos os materiais apenas nos ensaios realizados na temperatura média (208°C) pode ser resultado de erros de medida e do equipamento. O ajuste R² dos dados ao modelo da Lei das Potências foi satisfatório para ambos os materiais, nas três temperaturas.

Na Figura 4.35.b é possível observar que os valores de $N_1(\dot{\gamma})$ foram ligeiramente positivos para ambos os polímeros no intervalo medido da taxa de cisalhamento e de temperatura; ou seja, os materiais não apresentaram durante o cisalhamento uma elasticidade considerada alta. Para todas as temperaturas, observa-se que em baixas taxas de cisalhamento a tensão normal medida foi próxima a 0 (zero), indicando que o material não possui muita elasticidade. No entanto, conforme a taxa de cisalhamento aumenta, a primeira diferença de tensões normais também aumenta, até atingir um valor máximo, pronunciando o comportamento elástico do material nessas taxas. Em temperaturas menores (190°C), os valores de $N_1(\dot{\gamma})$ aumentam a partir de taxas próximas a 1 ou 2 s⁻¹. A 208°C observa-se esse aumento a partir de taxas próximas a 3 ou 4 s⁻¹. No caso de ensaios realizado a temperaturas altas,

como a 225°C, o aumento dos valores de $N_1(\dot{\gamma})$ ocorre a partir de taxas próximas a 9 ou 10 s⁻¹. Além disso, não se observa diferença de comportamento elástico entre os materiais, com as curvas de ambos se sobrepondo.

Apesar das diferenças apresentadas entre o PLA N e o PLA B em algumas temperaturas, tais diferenças são pouco significativas. Assim, pode-se dizer que a presença do pigmento no PLA B não altera as propriedades reológicas em regime permanente do PLA.

4.2.2.2. PROPRIEDADES REOLÓGICAS DINÂMICAS

Na Figura 4.36 é possível observar os módulos de armazenamento, $G'(\omega)$, e perda, $G''(\omega)$, dos polímeros nas temperaturas de impressão avaliadas. Ambos os polímeros apresentaram as zonas terminal e de transição típicas para curvas de $G'(\omega)$ de termoplásticos em todas as temperaturas. Com relação à inclinação (α) da zona terminal, tanto o PLA N como o PLA B apresentaram um comportamento típico de polímeros puros fundidos ($G''(\omega) > G'(\omega)$, $G' \sim \omega^2$ e $G'' \sim \omega^1$), conforme evidenciado na Tabela 4.24.

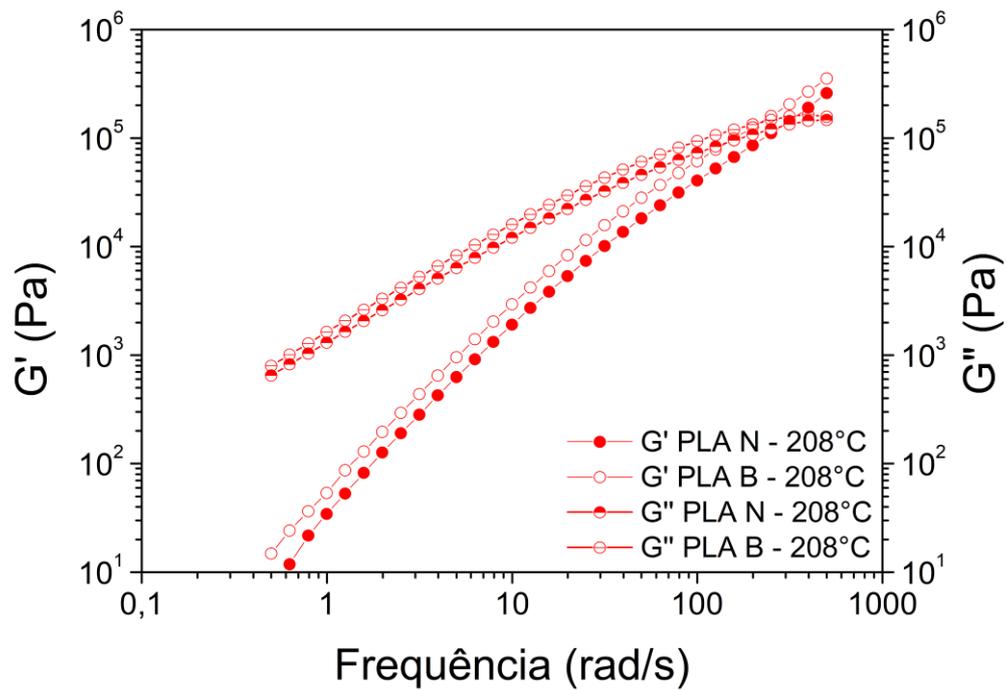
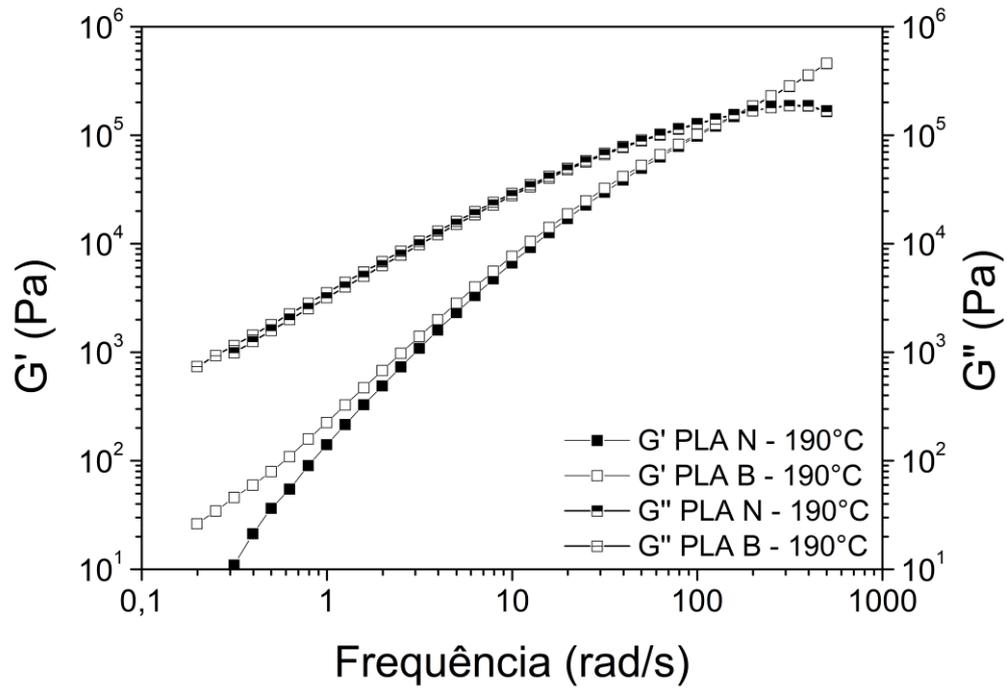
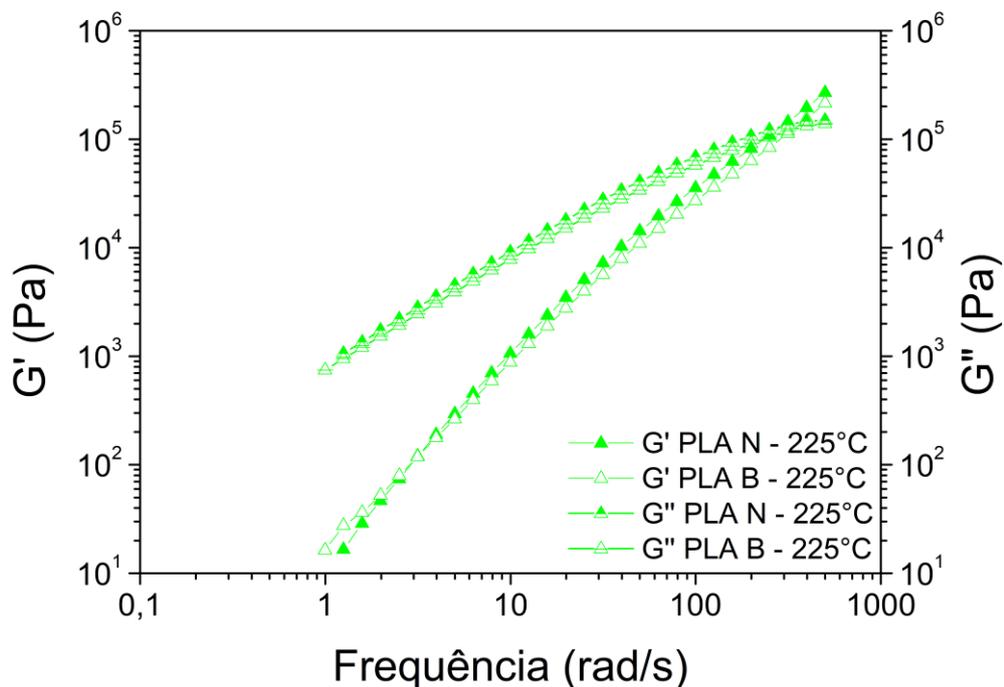


Figura 4.36 – Propriedades reológicas dinâmicas do PLA N e PLA B, módulo de armazenamento e módulo de perda a a. 190°C, b. 208°C e c. 225°C.



c.

Figura 4.36 continuação – Propriedades reológicas dinâmicas do PLA N e PLA B, módulo de armazenamento e módulo de perda a a. 190°C, b. 208°C e c. 225°C.

Tabela 4.24 – Parâmetros reológicos obtidos em regime dinâmico para o PLA N e PLA B a 190, 208 e 225°C.

Temperatura (°C)	Material	$\alpha G'(\omega)$	$\alpha G''(\omega)$	ω_c (rad/s)	t_r (s)
190	PLA N	2,2	1,0	170	0,006
	PLA B	1,2	1,0	162	0,006
208	PLA N	2,1	1,0	286	0,003
	PLA B	1,8	1,0	221	0,004
225	PLA N	2,8	1,1	292	0,003
	PLA B	1,6	1,0	337	0,003

Conforme esperado, os módulos de armazenamento e perda aumentaram proporcionalmente com o aumento da frequência oscilatória (ω) para ambos os materiais nas três temperaturas observadas. Independente da temperatura do ensaio, as medidas reológicas dinâmicas revelaram um comportamento próximo a de um líquido viscoso ($G''(\omega) > G'(\omega)$) a baixas frequências de oscilação e um comportamento próximo a de um sólido elástico para altas frequências. Na faixa de frequências analisada observa-se apenas um cruzamento (*crossover*) entre as curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$. A frequência na qual ocorre o *crossover*, ω_c , ou seja, quando $G'(\omega_c) = G''(\omega_c)$, varia com a temperatura, como é possível observar na Tabela 4.24. Isso ocorre porque quanto maior a temperatura, maior o volume livre, a mobilidade e a capacidade das moléculas relaxarem, sendo necessário aplicar solicitações em frequência mais altas para que a componente elástica e a componente viscosa se igualem. *Crossovers* que ocorrem em altas frequências indicam tempos de relaxação reduzidos ($t_r = 1/\omega_c$). Como é possível observar na Tabela 4.24, os tempos de relaxação calculados para ambos os materiais foram baixos. É importante ressaltar, no entanto que apenas a orientação devida ao fluxo predominantemente cisalhante no bico de impressão é relaxada. Durante a deposição o material sofre novamente uma deformação de alongação que orienta as moléculas. Esta nova orientação não é relaxada, pois o material está resfriando, reduzindo sua viscosidade e aumentando o tempo de relaxação. Justamente essa nova orientação pode atuar em outros processos, como por exemplo favorecimento da cristalização em polímeros semi-cristalinos.

Comparando as curvas dos dois materiais, obtidas na mesma temperatura, observa-se que, em geral, a baixas frequências, o PLA B tende a apresentar maiores valores de G' e G'' , indicando um comportamento viscoelástico mais pronunciado. Para todas as temperaturas observou-se que a inclinação da componente viscosa (G'') foi a mesma tanto para o PLA N quanto para o PLA B, porém a inclinação da componente elástica (G') foi bastante inferior para o PLA B. No entanto, por haver poucos dados na região entre 0,01 e 0,1 rad/s, é difícil concluir se as diferenças apresentadas nas inclinações da

zona terminal são significativas, podendo-se dizer que, para uma mesma temperatura, o PLA N e o PLA B se comportam da mesma maneira em função da frequência oscilatória, ou seja, ambos apresentam as mesmas propriedades reológicas dinâmicas.

4.2.2.3. FLUÊNCIA E RECUPERAÇÃO ELÁSTICA

As curvas de fluência e recuperação elástica obtidas para o PLA N e o PLA B nas três temperaturas estudadas (190, 208 e 225°C) estão na Figura 4.37. Os valores calculados de deformação recuperável para cada material e em cada temperatura estão na Tabela 4.25. Ambos os materiais apresentaram um comportamento predominantemente viscoso nas faixas de temperaturas estudadas, com uma deformação alta e dependente do tempo durante a aplicação de tensão. Como já era de se esperar, ensaios realizados em temperaturas maiores apresentaram uma maior deformação total como resultado da maior mobilidade das cadeias poliméricas.

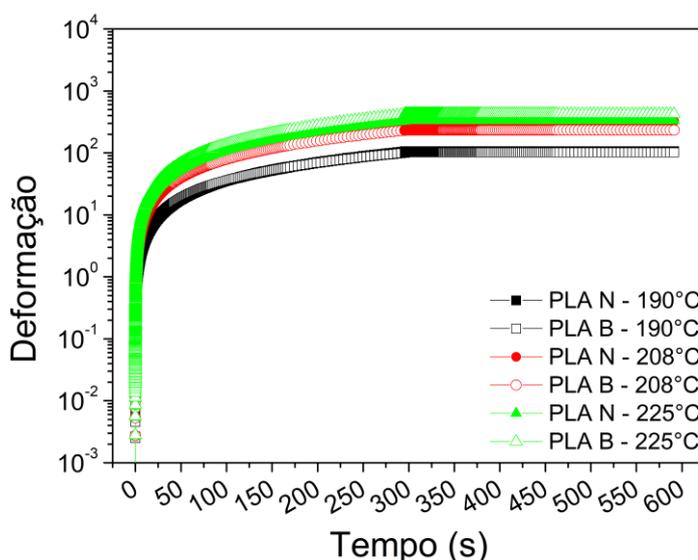


Figura 4.37 – Fluência ($\tau = 1000$ Pa, $t = 300$ s) e recuperação elástica ($\tau = 0$ Pa, $t = 300$ s) do PLA N e PLA B nas temperaturas estudadas.

Tabela 4.25 – Resultados da deformação recuperável para o PLA N e o PLA B nas temperaturas de impressão estudadas.

Material	Temperatura	Deformação total, γ_{total}	Deformação final, γ_{final}	Deformação recuperável, γ_r (%)
PLA N	190°C	106,84	106,81	0,03
	208°C	323,54	323,52	0,01
	225°C	331,68	331,67	0,00
PLA B	190°C	101,34	101,30	0,04
	208°C	234,22	234,19	0,01
	225°C	424,57	424,54	0,01

Em todas as condições, a recuperação elástica após a remoção da tensão tende a zero, tanto para o PLA N como para o PLA B. A presença do pigmento não altera o comportamento do PLA, indicando que: a) não há interação entre as partículas do pigmento e a matriz polimérica; ou b) a quantidade de pigmento é muito pequena, por isso não se nota sua influência nas propriedades reológicas do PLA B.

Conforme esperado, a temperatura influencia no comportamento reológico dos materiais, seja diminuindo a viscosidade ou aumentando a deformação dos mesmos. No entanto, é importante ressaltar que o pigmento não influencia nas propriedades reológicas, sendo que o PLA N e o PLA B apresentaram o mesmo comportamento em todos os ensaios realizados, o qual está de acordo com o observado para o PLA da primeira etapa deste trabalho. Assim, tanto o PLA N como o PLA B não apresentam a componente elástica significativa, como o ABS da primeira etapa.

4.2.3. CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO NÃO-ISOTÉRMICA

Para compreender as condições às quais o material é submetido durante seu resfriamento após a impressão, é necessário levar em consideração as seguintes características do processo:

- O material sai do bico extrusor com uma temperatura acima de T_m ($T_m = 175^\circ\text{C}$);
- A mesa aquecida na qual é depositado está a 60°C , uma temperatura próxima à T_g (T_g entre 55 e 63°C);
- O ambiente da impressora é fechado, mantendo-se aquecido acima da temperatura ambiente, em torno de 38°C .

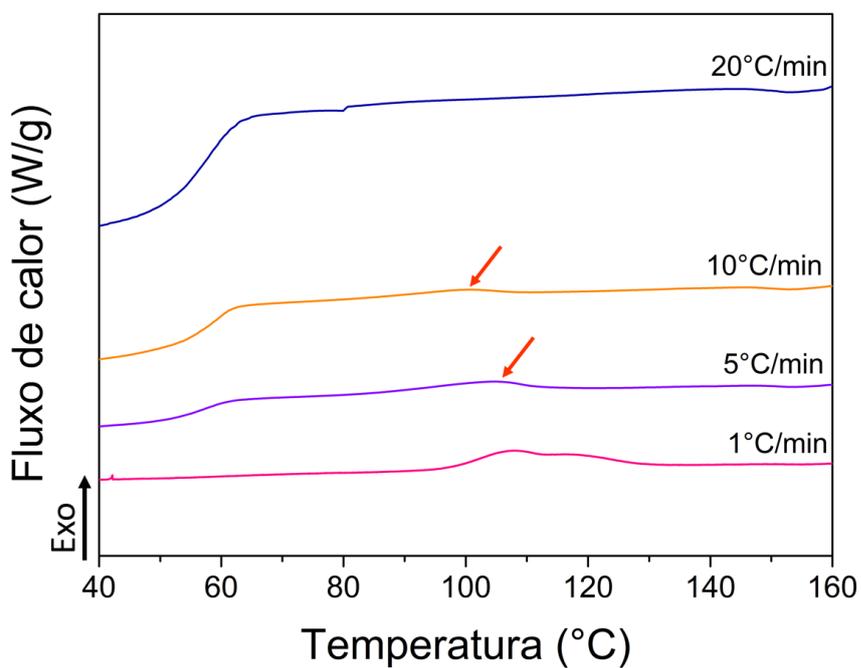
Diante destas características do processamento, optou-se por estudar a cristalização não-isotérmica dos materiais utilizados para a impressão 3D (filamentos), uma vez que a cristalização dos mesmos ocorrerá durante o resfriamento da peça impressa.

4.2.3.1. POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

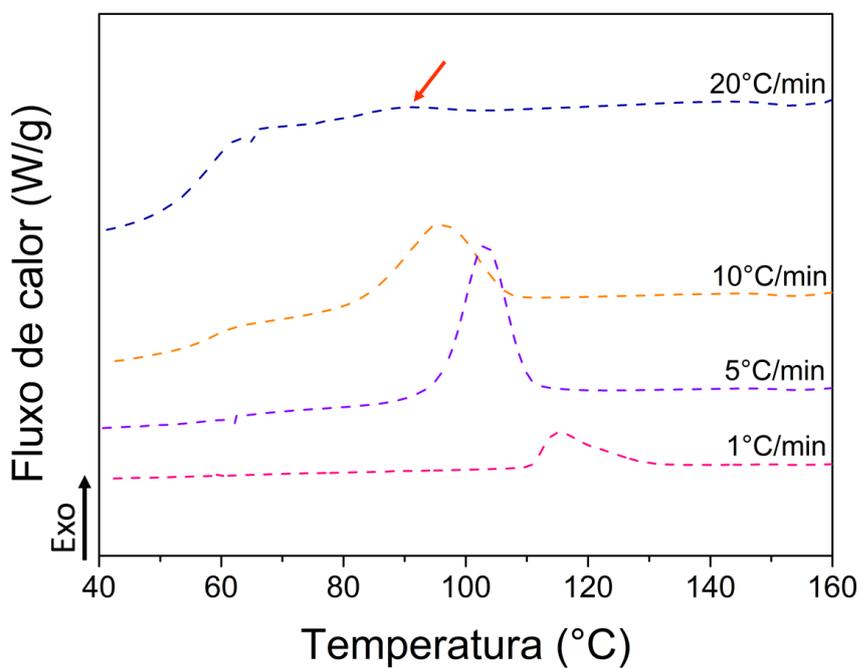
A partir dos resultados obtidos por esta técnica foi possível acompanhar o processo de cristalização dos materiais em função do resfriamento para as diferentes taxas aplicadas. Com isso, foi possível avaliar se a presença do pigmento branco alterou o processo de cristalização do PLA, acelerando-o ou retardando-o.

É importante ressaltar o procedimento adotado na análise por DSC: (1) aquecimento de 20°C até 200°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e permanência nesta temperatura por 5 minutos; (2) resfriamento de 200°C até 20°C a determinada taxa de resfriamento Φ (1, 5, 10 ou $20^\circ\text{C}/\text{min}$); (3) permanência a 20°C por 5 minutos para equilibrar a temperatura e (4) aquecimento de 20 até 200°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Na Figura 4.38 estão as curvas de cristalização não-isotérmica das amostras (filamento) de PLA N e PLA B obtidas durante a etapa de resfriamento em diferentes taxas. Na Figura 4.39 estão as curvas do segundo aquecimento, feito a 10°C/min para todas as amostras.

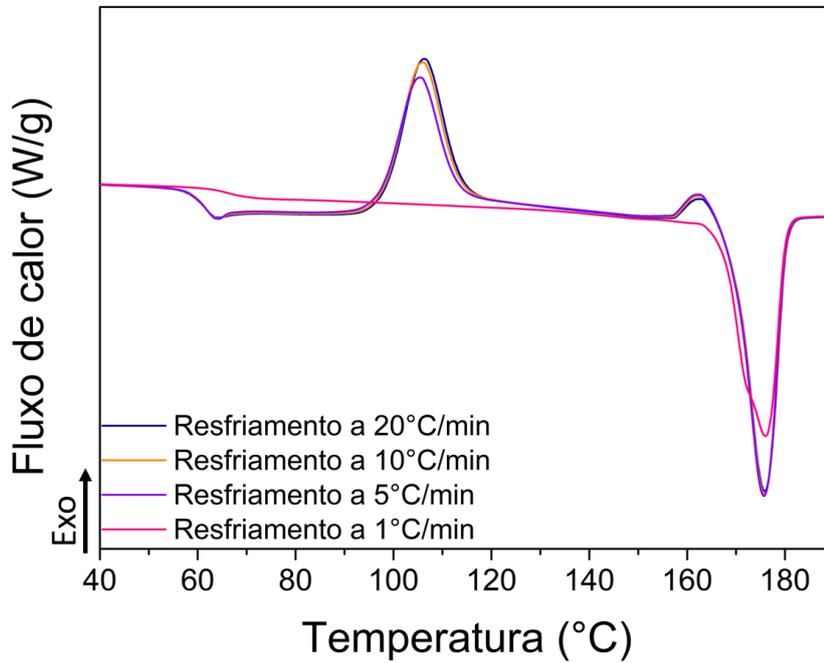


a.

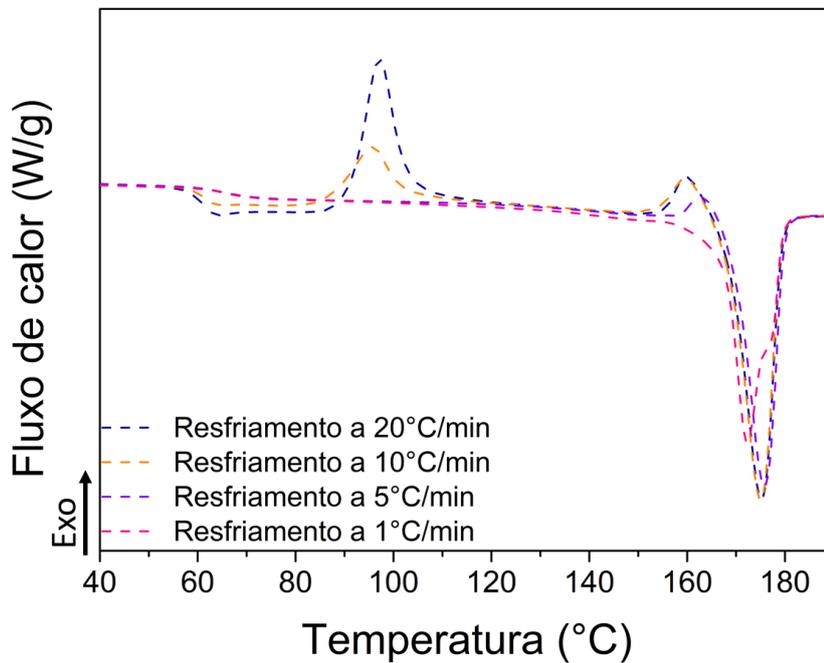


b.

Figura 4.38 – Curvas de DSC obtidas durante o resfriamento do a. PLA N e b. PLA B nas diferentes taxas de resfriamento.



a.



b.

Figura 4.39 – Curvas de DSC obtidas durante o segundo aquecimento feito a 10°C/min do a. PLA N e b. PLA B.

Para a etapa de resfriamento foram obtidos os seguintes parâmetros: temperatura na qual se inicia a cristalização, T_c^{on} ; temperatura do pico da

cristalização, T_c^p ; tempo necessário para que cristalinidade relativa atinja 50%, $t_{1/2}$, calculado pela Equação (3.21); e o calor de cristalização, ΔH_c , obtido pela integração completa do pico de cristalização dividida pela massa da amostra. No aquecimento foram determinadas as temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização a frio (T_{cc}) e de fusão (T_m), assim como entalpia de cristalização a frio ocorrida durante o aquecimento (ΔH_{cc}). O grau de cristalinidade X_c , obtido de acordo com a Equação (3.22). Todos esses parâmetros estão na Tabela 4.26, exceto $t_{1/2}$.

Tabela 4.26 – Parâmetros relevantes da cinética de cristalização não-isotérmica das amostras de PLA N e PLA B.

Material	Resfriamento				2º Aquecimento				X_c (%)
	Φ (°C/min)	T_c^{on} (°C)	T_c^p (°C)	ΔH_c (J/g)	T_g (°C)	T_{cc}^p (°C)	T_m (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	
PLA N	1	130	108/ 116	39,37	66	-	176	0	47
	5	111	104	4,03	62	105	176	27,43	20
	10	108	99	0,86	62	106	176	30,35	16
	20	-	-	-	61	106	176	31,16	14
PLA B	1	128	115	38,09	66	-	172	0	48
	5	110	103	30,55	65	-	176	0	47
	10	106	95	12,67	62	96	175	10,09	43
	20	98	90	0,76	62	97	175	23,38	28

Na Figura 4.38, observa-se que durante o resfriamento, tanto para o PLA N como para o PLA B, o aumento da taxa de resfriamento desloca os picos de cristalização para a esquerda, para valores de temperatura inferiores, e tornam os mesmos menos pronunciados. Picos largos e não definidos indicam que as cadeias poliméricas apresentam dificuldade em cristalizar durante o processo de resfriamento. Nota-se que as cadeias do PLA N só conseguem se organizar em taxas muito baixas de resfriamento, indicando que a taxa de cristalização do PLA é lenta. No caso do PLA B, a adição do pigmento faz com que os picos de cristalização apareçam mais nítidos (com exceção do resfriamento a 20°C/min). Esses fatores indicam que o pigmento age como agente nucleante do PLA.

Ainda com relação ao resfriamento, o aumento da taxa de resfriamento desloca os valores de T_c^{on} e T_c^p para temperaturas menores. O rearranjo das cadeias poliméricas na rede cristalina é um processo de relaxação que exige um certo tempo para se completar. Em taxas de resfriamento menores, as moléculas possuem tempo suficiente para se difundirem do fundido para a superfície dos cristais, de modo que a cristalização ocorre em temperaturas maiores [56; 58]. Ao comparar os valores obtidos para o PLA N e para o PLA B nas mesmas taxas de resfriamento, nota-se que eles praticamente são os mesmos de 1 a 10°C/min, porém a 20°C/min a cristalização durante o resfriamento aparece apenas para o PLA B, indicando que, a esta taxa de resfriamento, a cristalização das moléculas só é possível na presença do pigmento.

Além disso, para o resfriamento a 1°C/min, os valores de ΔH_c são muito próximos para ambos os materiais, indicando que foi possível atingir a máxima cristalinidade nos dois PLAs estudados [74]. Nesta condição, a taxa de resfriamento é tão lenta e o tempo para o resfriamento é tão elevado que ambos os materiais tiveram tempo suficiente para atingir a máxima organização, de modo que a influência do pigmento não ficou evidente. Já para os resfriamentos a 5 e 10°C/min, o PLA B apresenta maiores valores de ΔH_c que o PLA N. Observa-se que os valores de ΔH_c são 30,55 e 12,67 J/g, para 5 e 10°C/min, respectivamente, para o PLA B enquanto o PLA N apresenta valores de 4,03 e 0,86 J/g, ou seja, valores cerca de 8 e 14 vezes menores. Assim, nota-se que com o aumento da taxa de resfriamento, a porcentagem de cristalinidade alcançada durante o resfriamento, X_c , pelo PLA B é muito superior em relação ao PLA N, o que novamente sugere que o pigmento aumenta a taxa de cristalização do PLA.

Ao avaliar o segundo aquecimento, na Figura 4.39, observa-se que, tanto para o PLA N como para o PLA B, as curvas de aquecimento após os resfriamentos a 20 e 10°C/min se sobrepõem e os valores de T_g , T_{cc}^p e T_m são iguais. Todas essas curvas apresentam um pequeno ombro exotérmico

imediatamente antes da fusão, o qual pode ser associado à transição de fase do PLA de cristais α' , uma fase com um empacotamento cristalino mais solto e desordenado, para cristais α , com maior ordenamento [75; 76]. A presença dos cristais α' é possível porque entre 120°C e 100°C são formadas as duas fases cristalinas do PLA, α' e α [26; 77; 76]. No caso do PLA B nota-se que o pico exotérmico de cristalização a frio (durante o segundo aquecimento) do material resfriado a 10°C/min é menor do que o resfriado a 20°C/min, indicando que a quantidade de material que sofreu cristalização a frio no primeiro caso é menor do que no segundo, uma vez que mais material foi cristalizado durante o resfriamento.

A curva do segundo aquecimento das amostras resfriadas a 5°C/min apresentam comportamentos diferentes para o PLA N e para o PLA B. Enquanto observa-se que para o PLA N essa curva se sobrepõe às curvas de aquecimento após os resfriamentos a 20 e 10°C/min, para o PLA B nota-se que a T_g foi deslocada para temperaturas maiores, próxima a 65°C. O aumento da T_g pode estar relacionado ao maior grau de cristalinidade deste material em relação às demais amostras, de modo que os segmentos moleculares que fazem parte da fase amorfa do polímero possuem sua mobilidade limitada pelos segmentos que fazem parte dos domínios cristalinos, sendo necessário fornecer mais energia para que os primeiros adquiram mobilidade na transição vítrea. Esses segmentos de cadeia da fase amorfa que estão com sua mobilidade reduzida são chamados de fração amorfa rígida (RAF, *rigid amorphous fraction*) e apresentam sua T_g a 65°C [78]. Observa-se também que no PLA B não há um pico de cristalização a frio, indicando que todo o potencial de cristalização do material já foi atingido durante o resfriamento. A fusão ocorre na mesma temperatura que das amostras resfriadas a maiores taxas e a presença do ombro exotérmico antes da fusão indica que, mesmo atingindo todo o potencial de cristalização, ainda há a transição de fase cristalina da desordem para ordem.

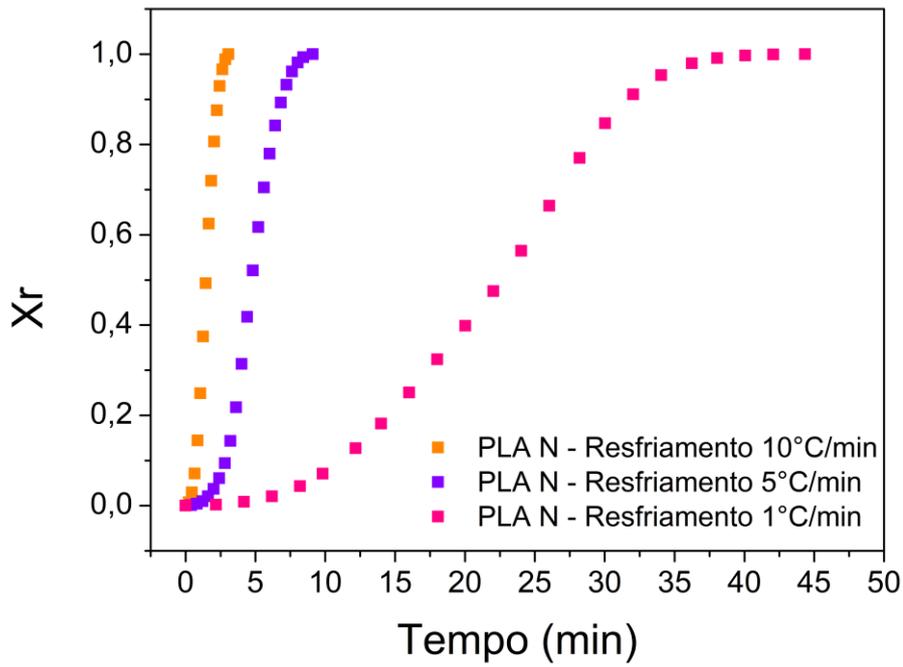
A curva de aquecimento de ambos os materiais, após o resfriamento de 1°C/min, apresenta um comportamento diferente das demais, com uma transição vítrea bastante sutil, não há um pico de cristalização a frio e a fusão não é precedida pelo ombro exotérmico, indicando que provavelmente os cristais formados nesta condição são mais ordenados e já são da fase α . Além disso, pela ausência do pico de cristalização a frio, provavelmente todo o potencial de cristalização do material já foi atingido durante o resfriamento. O aumento da T_g para a amostra resfriada a 1°C/min, possivelmente ocorre devido à formação da RAF durante a cristalização. Além disso, durante o processo de transição vítrea, a RAF basicamente não sofre alterações [57], evidenciado na curva em questão por uma mudança muito sutil na linha de base. No caso do PLA B, a T_m foi deslocada para uma temperatura cerca de 4°C menor do que a das demais amostras e observa-se a formação de dois picos de fusão que se sobrepõem parcialmente. De acordo com Zhang e colaboradores [77], tais picos correspondem à fusão da fase α . De acordo com Li e Dou [56], o pico em menores temperaturas pode ser associado com a fusão de cristais originais que se formaram por meio da cristalização primária normal, enquanto o pico em maiores temperaturas são atribuídos à fusão de cristais mais perfeitos formados por meio de um processo de recristalização durante o aquecimento no DSC.

Comparando o PLA N com o PLA B, houve uma queda de aproximadamente 10°C na temperatura de cristalização a frio, indo de 106°C para o PLA N para 96°C para o PLA B, resfriados a 10°C/min. Isso ocorre porque, durante a cristalização no resfriamento do PLA B, provavelmente há a formação de mais núcleos cristalinos devido à presença das partículas de pigmento, que atuam como núcleos heterogêneos, favorecendo a cristalização do material. Dessa forma, ao fornecer energia suficiente para o movimento das moléculas da fase amorfa durante o aquecimento, as mesmas se reorganizam de modo a completar o potencial de cristalização do polímero. Como já há mais núcleos formados durante o resfriamento do PLA B, eles aumentam a taxa de cristalização no aquecimento (cristalização a frio) [79; 74]. Isso sugere

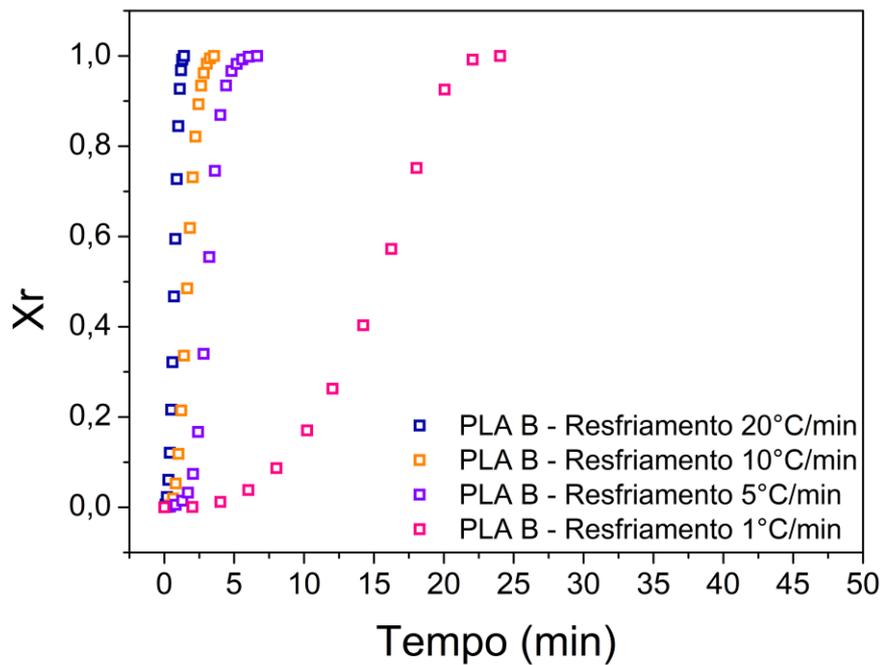
novamente que o pigmento aumenta a taxa de cristalização do PLA, evidenciado pela maior porcentagem de cristalização obtida no PLA B, para qualquer taxa de resfriamento.

Na Figura 4.40 são apresentadas as curvas de cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização tanto para o PLA N como para o PLA B, obtidas a partir da Equação (3.20) da seção 3.2.3.4.1. O PLA N não apresenta a curva do resfriamento a 20°C/min porque não foi observado nenhum pico de cristalização durante o resfriamento. A maioria das curvas apresentam o típico formato em S, o formato esperado para a cristalização primária, quando as entidades cristalinas crescem até preencher o volume total da massa. No entanto, para o PLA N e para o PLA B resfriados a 1 e 5°C/min observa-se que após atingir quase 100% da cristalinidade relativa, a curva continua crescendo com uma taxa muito inferior. Essa região é típica de cristalização secundária, quando os esferulitos existentes se aprimoram por meio do adensamento das lamelas, ou seja, a fase amorfa do interior dos esferulitos se cristaliza [50].

O tempo necessário para obter 50% da cristalinidade relativa, $t_{1/2}$, que pode ser obtido dos gráficos da Figura 4.40 estão na Tabela 4.27.



a.



b.

Figura 4.40 – Curvas de cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização obtidas nas diferentes taxas de resfriamento para a. PLA N e b. PLA B.

Tabela 4.27 – Tempo necessário para obter 50% da cristalinidade relativa, $t_{1/2}$, para as amostras de PLA N e PLA B resfriadas nas diferentes taxas Φ .

Material	Resfriamento	
	Φ (°C/min)	$t_{1/2}$ (min)
PLA N	1	20,85
	5	4,78
	10	1,46
	20	-
PLA B	1	14,38
	5	3,23
	10	1,73
	20	0,69

É possível observar que quanto menor a taxa de resfriamento, maior o tempo de cristalização. O tempo de cristalização para o PLA B é menor do que para o PLA N, evidenciando a influência do pigmento na taxa de cristalização. Além disso, nota-se que $t_{1/2}$ diminui com o aumento da taxa de resfriamento, o que implica que a taxa de cristalização aumenta com o aumento da taxa de resfriamento. De uma maneira geral, para uma mesma taxa de resfriamento, o valor de $t_{1/2}$ observado para o PLA B é cerca de 30% menor do que o valor observado para o PLA N, o que sugere que a presença do pigmento leva a uma taxa de cristalização mais rápida. O mesmo pode ser observado comparando o tempo total de cristalização.

A inclinação das curvas também permite avaliar a taxa de cristalização, sendo que curvas mais inclinadas (com maior coeficiente angular) indicam cristalizações mais rápidas. Conforme esperado, o aumento na taxa de resfriamento resulta em curvas mais inclinadas, ou seja, em cristalizações mais rápidas. Para o PLA B a 20°C/min observa-se uma curva com inclinação próxima a 90°, indicando uma cristalização extremamente rápida e provavelmente espontânea, a qual será corroborada com imagens obtidas por MOLP apresentada nos resultados a seguir.

Para avaliar a cinética de cristalização não-isotérmica do PLA N e do PLA B utilizou-se o modelo desenvolvido por Jeziorny [55], que modifica o modelo de Avrami ao criar uma variável Z_c , constante da taxa de cristalização modificada (que envolve tanto os parâmetros de nucleação como os de crescimento), que correlaciona a constante de Avrami para taxa de cristalização, Z_t , com a taxa de resfriamento Φ utilizada [56; 55; 58], de acordo com as Equações (4.40 e (4.41).

$$\log[-\ln(1 - X_r)] = n \log t + \log Z_t \quad (4.40)$$

$$\log Z_c = \frac{\log Z_t}{\Phi} \quad (4.41)$$

Os gráficos de $\log[-\ln(1-X_r)]$ versus $\log(t)$ para os materiais estudados estão na Figura 4.41 e os parâmetros obtidos para o modelo de Jeziorny estão na Tabela 4.28.

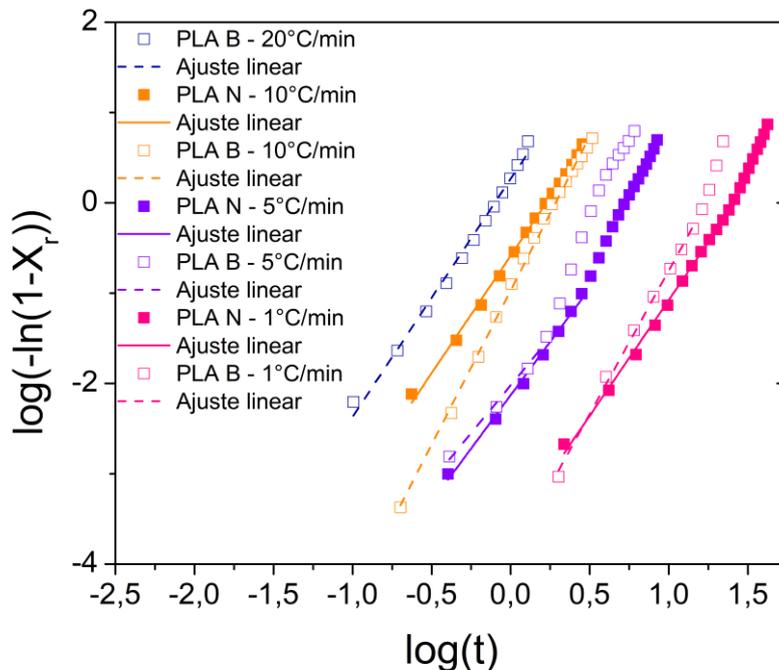


Figura 4.41 – Curvas de $\log(-\ln(1-X_r))$ em função de $\log(t)$ obtidas para as diferentes taxas de resfriamento para o PLA N e o PLA B.

Tabela 4.28 – Parâmetros obtidos para o modelo de Jeziorny para as amostras analisadas.

Material	ϕ (°C/min)	n	$\log(Z_t)$	Z_c	R ²
PLA N	1	2,788	-3,837	0,0001	0,994
	5	2,947	-2,162	0,370	0,994
	10	2,602	-0,584	0,874	0,996
PLA B	1	3,178	-3,926	0,0001	0,997
	5	3,004	-1,4857	0,505	0,964
	10	3,414	-0,968	0,800	0,997
	20	2,636	0,266	1,031	0,992

É possível observar que as curvas do PLA N e do PLA B a 5 e 1°C/min são constituídas por duas partes com diferentes inclinações. Essas duas partes correspondem a dois estágios de cristalização, ou seja, cristalização primária e secundária [56], conforme já observado. É possível notar que o tempo para a mudança de inclinação da reta é menor para o PLA B, indicando que a taxa de cristalização mais rápida deste material inicia antes a mudança da cristalização primária para a secundária. Já para o resfriamento a 10 e 20°C/min, a continuidade da inclinação da reta sugere que nessas taxas apenas a cristalização primária ocorre.

De acordo com os valores de R² (coeficiente de correlação linear), o modelo de Jeziorny ajusta-se de maneira muito satisfatória ao estágio de cristalização primária das amostras avaliadas. Conforme é possível observar na Tabela 4.28, os valores de Z_c aumentam com o aumento da taxa de resfriamento para os dois materiais analisados, indicando que a taxa de cristalização aumenta com a taxa de resfriamento, conforme já havia sido observado pelos valores de $t_{1/2}$.

De acordo com Jeziorny [55], os valores do expoente de Avrami n fornecem informações qualitativas da natureza dos processos de nucleação e crescimento. O valor de n é sempre uma fração decimal provavelmente devido à presença de ramificações cristalinas e/ou de dois estágios de crescimento dos cristais e/ou de um mecanismo misto de nucleação e crescimento [56]. De

acordo com Li e colaboradores [56], valores menores de n indicam a formação de núcleos mais heterogêneos que resultam em um menor crescimento dimensional dos cristais. Além disso, o valor de n tende a ser menor com o aumento da taxa de resfriamento sendo que, para uma mesma taxa de resfriamento, ele também diminui quanto maior o teor de agente nucleante adicionado ao PLA, pois esse agente nucleante atua como núcleos heterogêneos. Assim, provavelmente com mais cristais crescendo, as frentes de crescimento desses cristais se encontram antes e limitam o crescimento e a geometria dos cristais formados

Sabe-se que valores acima de 3 indicam um crescimento tridimensional dos cristais formados, com geometria esferulítica, enquanto valores entre 2 e 3 indicam a formação de cristais bidimensionais com geometria do tipo disco [80]. No caso deste estudo, tem-se que, para o PLA N, os valores de n ficaram entre 2,6 e 2,8, indicando que os cristais formados são bidimensionais e do tipo disco. Já o PLA B apresentou valores entre 2,6 e 3,4. Apesar do PLA B apresentar um valor de n maior, pode-se dizer que o processo de nucleação e crescimento dos cristais no PLA N e no PLA B são diferentes. Para as taxas de resfriamento de 10, 5 e 1°C/min houve a formação de cristais esferulíticos tridimensionais no PLA B (não exclusivamente esferulíticos), enquanto que para o resfriamento a 20°C/min observou-se a formação de cristais bidimensionais do tipo disco. Supõe-se que a diferença entre as geometrias dos cristais se deve pela própria cinética lenta de cristalização do PLA e não pelo encontro das frentes de crescimento dos cristais.

A energia de ativação da cristalização (ΔE) é a energia necessária para o transporte dos segmentos moleculares para as superfícies de cristalização [58]. Ela é a soma da energia de ativação da nucleação e do processo de crescimento do cristal. Considerando a influência das diferentes taxas de resfriamento no processo de cristalização, Kissinger [81] propôs a Equação (4.42 para calcular ΔE durante um processo de cristalização não-isotérmico

$$\frac{d \left[\ln \left(\frac{\phi}{T_c^{p^2}} \right) \right]}{d \left(\frac{1}{T_c^p} \right)} = - \frac{\Delta E}{R} \quad (4.42)$$

onde T_c^p é a temperatura de pico da cristalização, ϕ é a taxa de resfriamento e R é a constante universal dos gases. O valor de ΔE pode ser obtido da inclinação da curva de $\ln(\phi/T_c^{p^2})$ versus $1/T_c^p$.

A Figura 4.42 apresenta o gráfico de $\ln(\phi/T_c^{p^2})$ versus $1/T_c^p$ para a cristalização não-isotérmica das amostras avaliadas. Os valores de $|\Delta E|$ obtidos para o PLA N e para o PLA B foram 286,5 e 143,2 kJ/mol, respectivamente. Valores menores de $|\Delta E|$ significam que a taxa de cristalização é mais rápida. Com base nos valores de $|\Delta E|$ calculados, é possível dizer que a cristalização do PLA B exige uma menor energia de ativação, por isso a taxa global de cristalização do PLA B tende a ser maior que a taxa global de cristalização do PLA N. Esse resultado corrobora as demais observações feitas para a cinética de cristalização analisada por DSC.

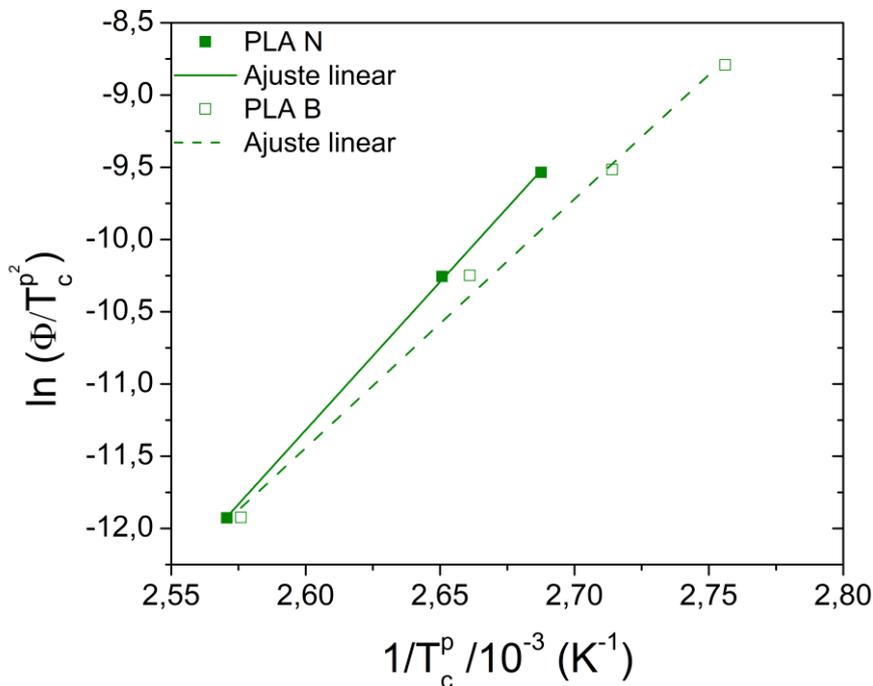


Figura 4.42 – Energia de ativação da cristalização calculada pelo modelo de Kissinger.

Com essas observações é possível concluir que o pigmento favorece a cristalização, aumentando a taxa de cristalização do PLA B em relação ao PLA N. Além disso, possivelmente o pigmento altera não só a cinética como também a forma de cristalização do PLA.

No caso da impressão 3D, o uso de sistemas com elevada taxa de cristalização pode ser importante, uma vez que o tempo necessário para alcançar uma certa porcentagem de cristalização é menor, mesmo a baixas taxas de resfriamento (como é o caso da impressão 3D por FFF). Essa determinada porcentagem de cristalização pode sugerir maior sustentação do filamento depositado.

4.2.3.2. POR MICROSCOPIA ÓTICA DE LUZ POLARIZADA (MOLP)

As imagens obtidas por meio desta técnica estão dispostas na Tabela 4.29. Elas foram essenciais para compreender a morfologia e o tamanho dos cristais formados durante o resfriamento de cada material nas diferentes taxas de resfriamento, permitindo compreender o efeito do pigmento branco na cristalização do PLA.

Ao comparar as imagens obtidas nas diferentes taxas de resfriamento é possível observar que o aumento da taxa de resfriamento leva ao aparecimento dos cristais em temperaturas menores. Essa observação corrobora com o que foi observado para T_c^{on} obtida nas análises de DSC. Além disso, é possível observar que, no PLA B, os cristais aparecem em temperaturas maiores do que no PLA N, indicando que o pigmento aumenta a taxa de cristalização do PLA. No entanto, é interessante notar que os cristais presentes no PLA B são, em geral, menores e com uma distribuição de tamanho mais homogênea que os cristais presentes no PLA N, provavelmente decorrente da nucleação heterogênea promovida pelas partículas de pigmento no primeiro material. A comparação do tamanho dos cristais só é possível por meio desta técnica de imagens, evidenciando o enriquecimento trazido pela análise conjunta do DSC com o MOLP no entendimento da cinética e cristalização de polímeros.

É interessante notar que, durante o resfriamento a 10°C/min, diferentemente das amostras com menores taxas de resfriamento, os cristais presentes na última foto não preenchem completamente a área da foto para o PLA N. Há regiões que ainda permanecem completamente amorfas (sem nenhum cristal). Isso pode ser resultado da menor porcentagem de cristalinidade atingida nessa condição de resfriamento. Ao resfriar o PLA N e o PLA B a 20°C/min não é possível observar a formação de nenhum cristal nas fotos dentro do intervalo de temperatura abordado.

Tabela 4.29 – Imagens obtidas por Microscopia Óptica de Luz Polarizada para o PLA N e o PLA B nas seguintes taxas de resfriamento: 1, 5, 10 e 20 °C/min.

Taxa de resfriamento	Material	suðewuj					
1 °C/min	PLA N	130 °C	120 °C	110 °C	100 °C	90 °C	100 µm
		100 µm	100 µm	100 µm	100 µm	100 µm	100 µm
	PLA B	130 °C	120 °C	110 °C	100 °C	90 °C	100 µm
		100 µm	100 µm	100 µm	100 µm	100 µm	100 µm
5 °C/min	PLA N	130 °C	120 °C	110 °C	100 °C	90 °C	100 µm
		100 µm	100 µm	100 µm	100 µm	100 µm	100 µm
	PLA B	130 °C	120 °C	110 °C	100 °C	90 °C	100 µm
		100 µm	100 µm	100 µm	100 µm	100 µm	100 µm

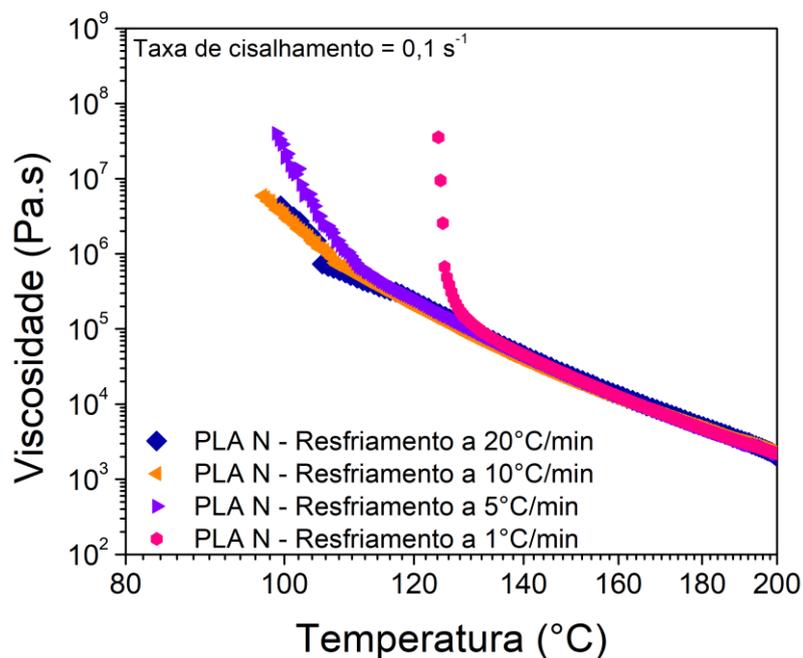
Continuação Tabela 4.30 – Imagens obtidas por Microscopia Óptica de Luz Polarizada para o PLA N e o PLA B nas seguintes taxas de resfriamento: 1, 5, 10 e 20 °C/min.						
Taxa de resfriamento	Material	Imagens obtidas por Microscopia Óptica de Luz Polarizada				
10 °C/min	PLA N	130 °C	120 °C	110 °C	100 °C	90 °C
		100 μm	100 μm	100 μm	100 μm	100 μm
	PLA B	130 °C	120 °C	110 °C	100 °C	90 °C
		100 μm	100 μm	100 μm	100 μm	100 μm
20 °C/min	PLA N	130 °C	120 °C	110 °C	100 °C	90 °C
		100 μm	100 μm	100 μm	100 μm	100 μm
	PLA B	130 °C	120 °C	110 °C	100 °C	90 °C
		100 μm	100 μm	100 μm	100 μm	100 μm

Como foi possível observar para todas as taxas de resfriamento, o tamanho dos cristais formados no PLA B é menor do que o dos cristais do PLA N. Além disso, observa-se que a distribuição de tamanho dos cristais no material natural é maior do que no material pigmentado. Esses dois fatos podem indicar que as partículas do pigmento atuam como núcleos heterogêneos favorecendo a cristalização de um maior número de cristais, resultando em uma microestrutura mais refinada, com cristais menores.

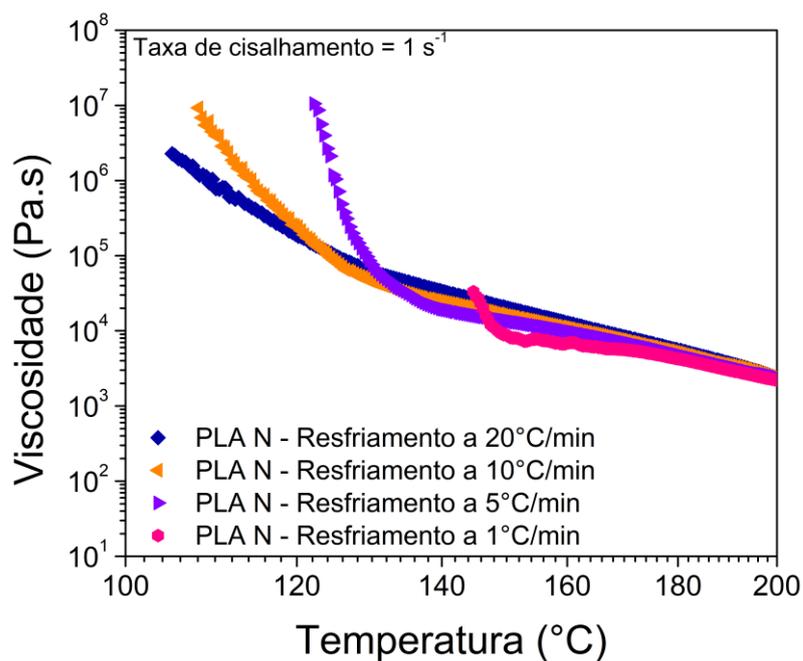
4.2.3.3. POR REOMETRIA

Conforme abordado no item 2.5.2, a existência de fluxo cisalhante em alguns processos de conformação pode gerar orientações nas cadeias poliméricas, alterando a cinética e a morfologia de cristalização de polímeros semicristalinos em relação ao regime quiescente. A avaliação da cinética de cristalização utilizando este método é importante pois permite avaliar como o cisalhamento imposto afeta a orientação das moléculas e induz a cristalinidade no material.

A Figura 4.43 exibe as curvas reológicas obtidas durante o processo de cristalização polimérica não-isotérmica e induzida por fluxo cisalhante, a diferentes taxas de cisalhamento, do PLA N (Figura 4.43.a e b) e PLA B (Figura 4.43.c e d).

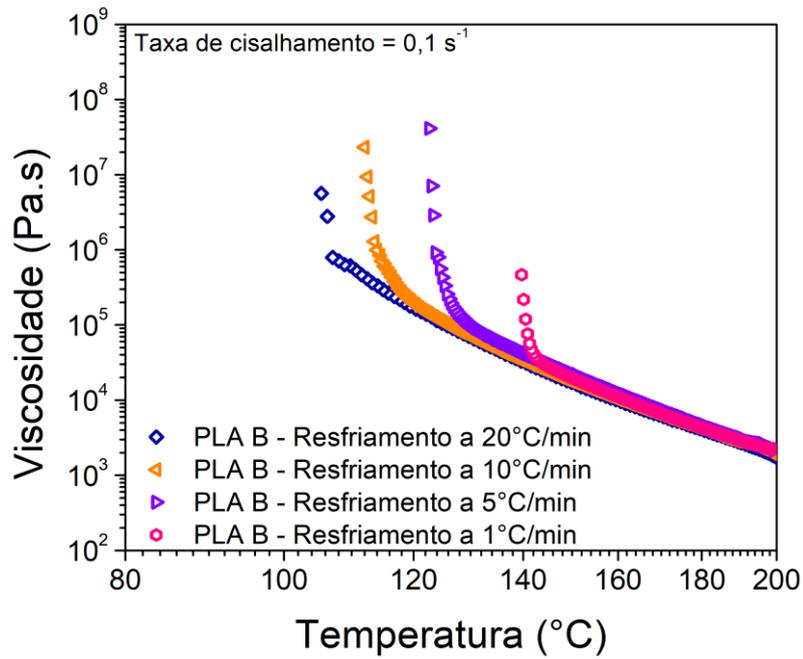


a.

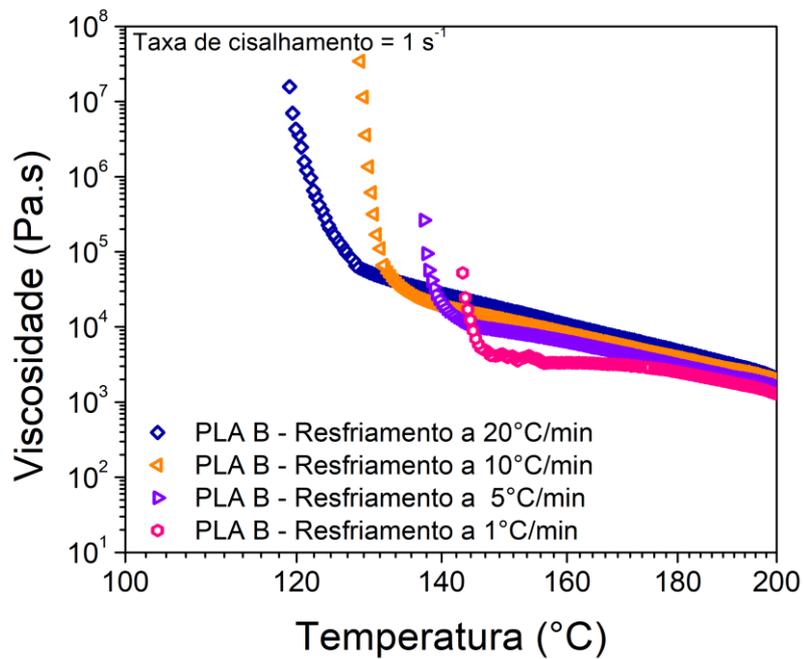


b.

Figura 4.43 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para a cristalização não-isotérmica sob fluxo do PLA N com taxa de cisalhamento de a. $0,1 \text{ s}^{-1}$ e b. $1,0 \text{ s}^{-1}$; e do PLA B com taxa de cisalhamento de c. $0,1 \text{ s}^{-1}$ e d. $1,0 \text{ s}^{-1}$.



c.



d.

Figura 4.43 continuação – Curvas de viscosidade em função da temperatura para a cristalização não-isotérmica sob fluxo do PLA N com taxa de cisalhamento de a. $0,1 \text{ s}^{-1}$ e b. $1,0 \text{ s}^{-1}$; e do PLA B com taxa de cisalhamento de c. $0,1 \text{ s}^{-1}$ e d. $1,0 \text{ s}^{-1}$.

É possível observar que, em todas as condições avaliadas, os dois materiais apresentaram um aumento da viscosidade com o decréscimo da temperatura, que ocorre até o ponto em que os cristais apresentam um tamanho crítico e o material passa a apresentar um comportamento similar ao de um sólido, com uma variação súbita na viscosidade apresentada. A temperatura na qual houve esse aumento súbito da viscosidade, com o material viscoso passando a se comportar como um sólido, foi chamada de temperatura de cristalização não-isotérmica ($T_{\text{cresc_ARG2}}$). Os valores de $T_{\text{cresc_ARG2}}$ obtidos para cada material, nas diferentes taxas de cisalhamento e de resfriamento avaliadas, estão na Tabela 4.30.

Tabela 4.30 – Temperaturas de cristalização não isotérmica ($T_{\text{cresc_ARG2}}$) para o PLA N e PLA B, obtidos por reometria.

Taxa de cisalhamento	Material	ϕ (°C/min)	$T_{\text{cresc_ARG2}}$ (°C)
0,1 s ⁻¹	PLA N	1	130,4
		5	113,0
		10	111,3
		20	105,5
	PLA B	1	142,1
		5	128,5
		10	119,1
		20	107,1
1,0 s ⁻¹	PLA N	1	147,9
		5	132,2
		10	125,2
		20	125,3
	PLA B	1	145,9
		5	141,2
		10	134,3
		20	126,5

Ao comparar os ensaios realizados na mesma taxa de resfriamento e em diferentes taxas de cisalhamento, observa-se que tanto para o PLA N como

para o PLA B o aumento da taxa de cisalhamento provocou um aumento na $T_{\text{cresc_ARG2}}$. Para o PLA N foi observado um aumento de 113,0 para 132,2°C (cerca de 19,5°C) nos ensaios realizados a 0,1 e 1,0 s⁻¹, respectivamente, e com resfriamento a 5°C/min. Nas mesmas condições, a diferença entre as temperaturas de cristalização não-isotérmicas do PLA B foi de 12,5°C, indo de 128,5 (0,1 s⁻¹) para 141,1°C (1,0 s⁻¹). Esse aumento na temperatura de cristalização não-isotérmica indica que os cristais atingiram um tamanho crítico em temperaturas maiores e que, considerando que o estudo é feito a partir do resfriamento do fundido, a cristalização ocorreu em tempos menores, ou seja, foram atingidas maiores taxas de cristalização. Dessa forma, é possível dizer que o aumento da taxa de cisalhamento favorece a cristalização do material, provavelmente porque orienta as moléculas, facilitando a formação de núcleos cristalinos [59].

Ao comparar o PLA N e o PLA B nas mesmas taxas de cisalhamento e resfriamento, observa-se que os valores de $T_{\text{cresc_ARG2}}$ são, em geral, maiores para o PLA B. Para a taxa de resfriamento de 5°C/min e taxa de cisalhamento de 1,0 s⁻¹, os valores observados foram de 132,2 e 141,2°C para o PLA N e PLA B, respectivamente, ou seja, o pigmento branco antecipou a cristalização do PLA em cerca de 10°C, reafirmando seu efeito como nucleante neste polímero.

No entanto, é importante ressaltar que as taxas de cisalhamento aplicadas pelo reômetro neste estudo não são elevadas. O valor máximo que pôde ser aplicado foi de 1,0 s⁻¹, pois em maiores taxas observou-se que as tensões resultantes excediam o limite do transdutor do equipamento e que havia um desacoplamento entre o material e uma das placas paralelas. Esse valor máximo alcançado, quando comparado com as taxas de cisalhamento aplicadas durante o processo de impressão (calculadas no item 4.1.1), é muito pequeno. É possível notar que, para 0,1 s⁻¹, há diferenças mais significativas entre as $T_{\text{cresc_ARG2}}$ do PLA N e PLA B, no entanto, para 1,0 s⁻¹ essas diferenças ficam menores, tornando mais discreto o efeito do pigmento na nucleação dos cristais. Esse comportamento pode sugerir que o aumento da

taxa de cisalhamento reduz o efeito da presença do pigmento como nucleante. Ou ainda, que o efeito nucleante do aditivo é mais notado em condições quiescentes; na presença de fluxo, a orientação das cadeias facilita a cristalização, tornando o efeito do nucleante menos efetivo.

Estudos conduzidos por Xie e colaboradores [59] e Yin e colaboradores [82] avaliaram o efeito da cristalização induzida por cisalhamento na injeção e da cristalização induzida pela tensão, respectivamente. No primeiro estudo, foram adicionados 0,05%, em massa, de nanotubos de carbono como agente nucleante; enquanto no segundo estudo adicionou-se 1,0%, em massa, de talco como agente nucleante. Ambos os estudos observaram que os agentes nucleantes podem atuar de 3 maneiras distintas: 1) fornecer mais superfícies para nucleação heterogênea, 2) alterar a viscosidade e a estrutura do PLA e 3) obstruir o alinhamento das cadeias poliméricas imposto por forças externas. Dessa forma, existe um nível de tensão imposta ao material a partir do qual a orientação das cadeias poliméricas é tão grande que as partículas dos agentes nucleantes passam a atuar como heterogeneidades físicas que impediriam a orientação total das cadeias poliméricas dos domínios cristalinos sob tensão, dificultando a cristalização do material. A ilustração esquemática presente na Figura 4.44, retirada de Yin e colaboradores [82], permite compreender melhor a mudança na cristalização do PLA com agentes nucleantes sob tensões baixas e altas.

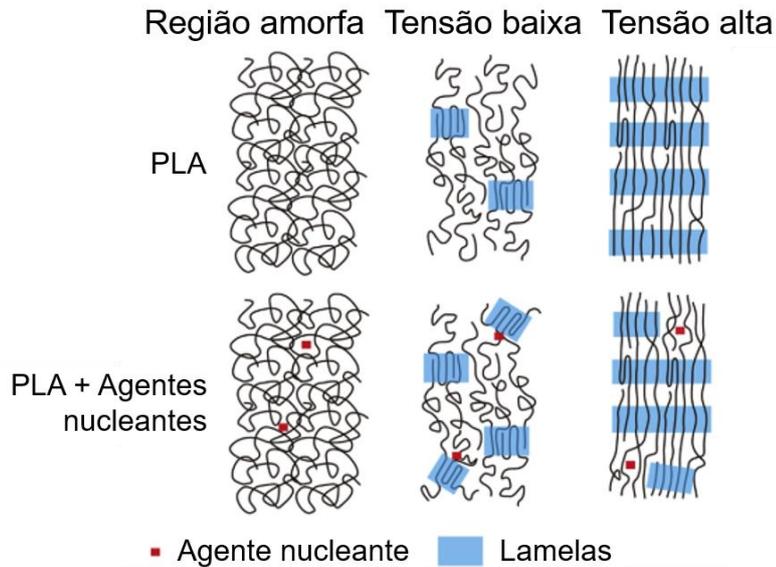


Figura 4.44 – Ilustração esquemática da evolução da estrutura do PLA e do PLA com agente nucleante sob diferentes condições de aplicação de tensão (adaptado de [82]).

4.2.4. AVALIAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA IMPRESSOS

Conforme explicado em 2.5, polímeros semicristalinos possuem potencial para cristalização, porém a cristalinidade alcançada pelos mesmos ao longo de seu processamento depende de algumas variáveis como estrutura da molécula, massa molar, cinética de cristalização do próprio polímero, temperatura do material fundido, taxa de resfriamento do material, presença ou não de taxas de cisalhamento suficientemente elevadas que orientem as cadeias moleculares e induzam a cristalinidade, presença ou não de aditivos que podem facilitar ou atrapalhar a nucleação e crescimento dos cristais, entre tantos outros fatores. Assim, a investigação de alguns desses fatores pode auxiliar na compreensão das propriedades dos produtos impressos.

4.2.4.1. CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC) – AVALIAÇÃO DE POSSÍVEL DEGRADAÇÃO

Os materiais utilizados neste estudo foram submetidos à análise de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) antes e depois de cada condição de impressão. O objetivo destas análises foi verificar se durante a impressão ocorreu alguma degradação do material, principalmente porque os filamentos não foram secos previamente, diferente do procedimento utilizado com o PLA em outros tipos de processamento. Os valores de massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e polidispersividade (PD) obtidos estão na Tabela 4.31.

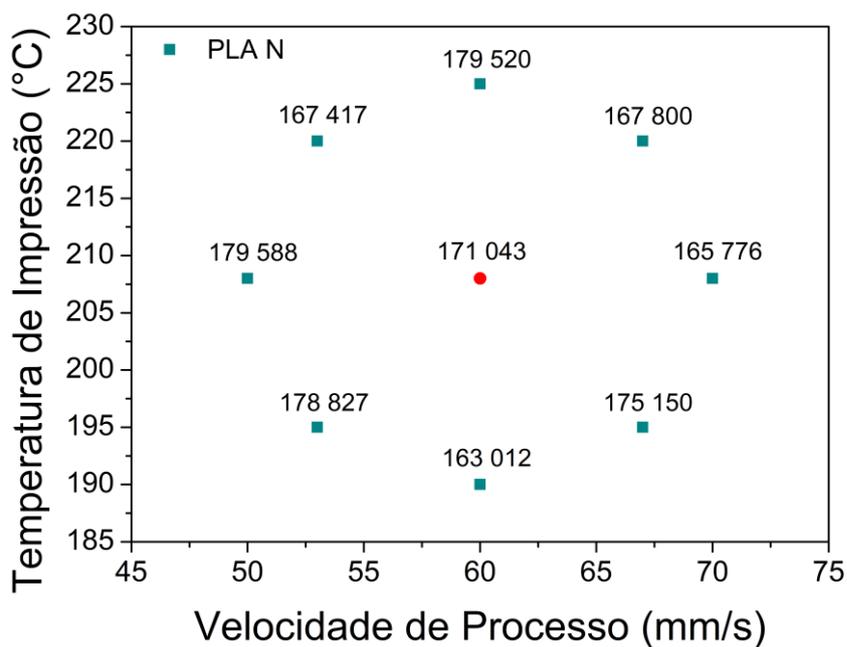
Tabela 4.31 – Massas molares obtidas para o filamento antes da impressão e para todas as condições de impressão do PLA N e PLA B.

Condição	PLA N			PLA B		
	M_n (Dalton)	M_w (Dalton)	PD	M_n (Dalton)	M_w (Dalton)	PD
Filamento	115 116	185 404	1,610	106 213	172 914	1,628
190_60	104 997	163 012	1,552	105 837	169 892	1,605
195_53	110 808	178 827	1,614	103 527	171 196	1,654
195_67	110 674	175 150	1,582	105 908	170 444	1,609
208_50	112 586	179 588	1,595	97 324	163 651	1,681
208_60	106 558	174 618	1,639	104 194	167 706	1,610
208_60	107 778	171 047	1,587	100 152	164 421	1,642
208_60	102 514	167 466	1,634	105 498	171 893	1,623
208_70	100 932	165 776	1,642	107 818	173 343	1,608
220_53	104 921	167 417	1,596	98 066	166 118	1,694
220_67	108 175	167 800	1,551	104 289	172 656	1,656
225_60	114 691	179 520	1,565	104 579	172 800	1,652

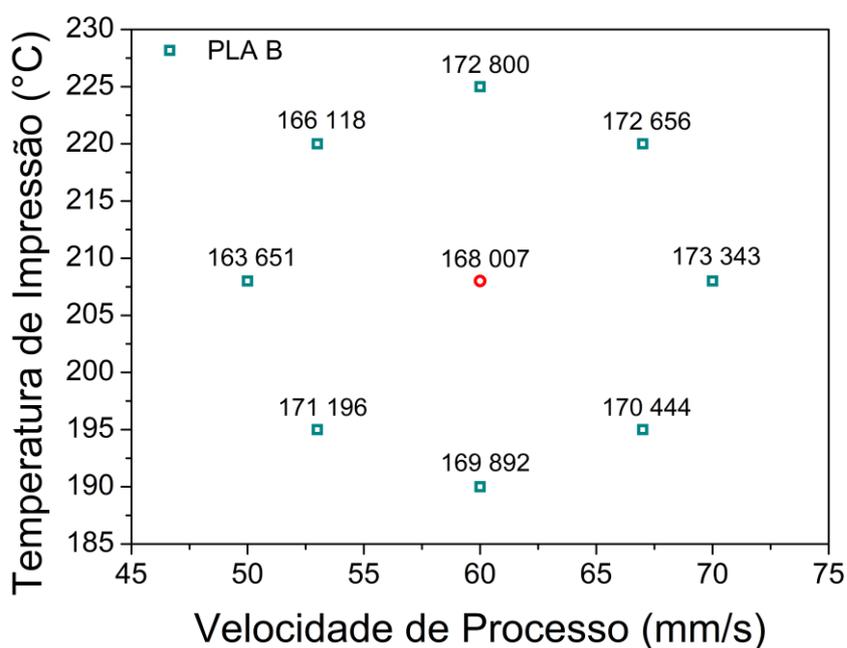
Comparando os valores de M_w presentes na Tabela 4.31 nota-se que a massa molar do filamento antes da impressão foi maior que a massa molar de todas as demais amostras impressas, tanto para o PLA N quanto para o PLA B. Dessa forma, é possível dizer que o processamento pode ter provocado uma

leve degradação do material devido ao aquecimento, às taxas de cisalhamento impostas durante a impressão e à possível hidrólise, uma vez que os filamentos não foram secos antes da impressão. Além disso, a massa molar do filamento de PLA N é ligeiramente maior que a do PLA B, indicando que este último já estaria um pouco mais degradado.

A Figura 4.45 consiste em um gráfico do planejamento experimental adotado neste trabalho, com os pontos referentes às condições de temperatura e velocidade de processo avaliados. Junto a esses pontos foram colocados os valores de M_w correspondentes às condições de impressão, de forma a facilitar a análise da variação da massa molar com as condições de processamento.



a.

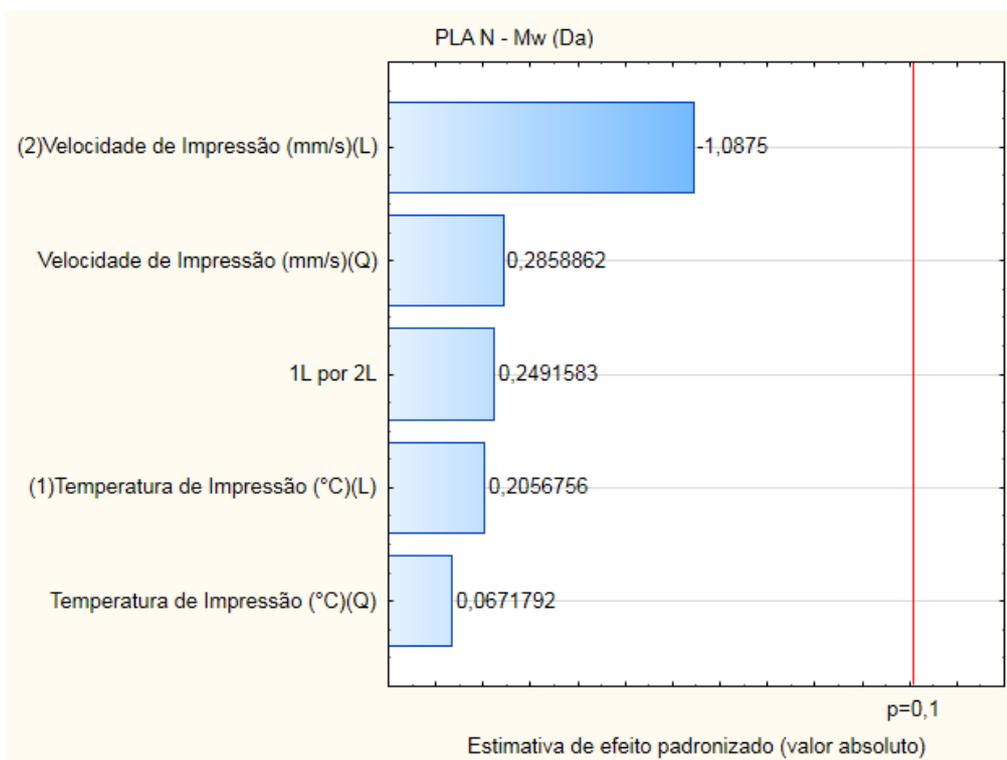


b.

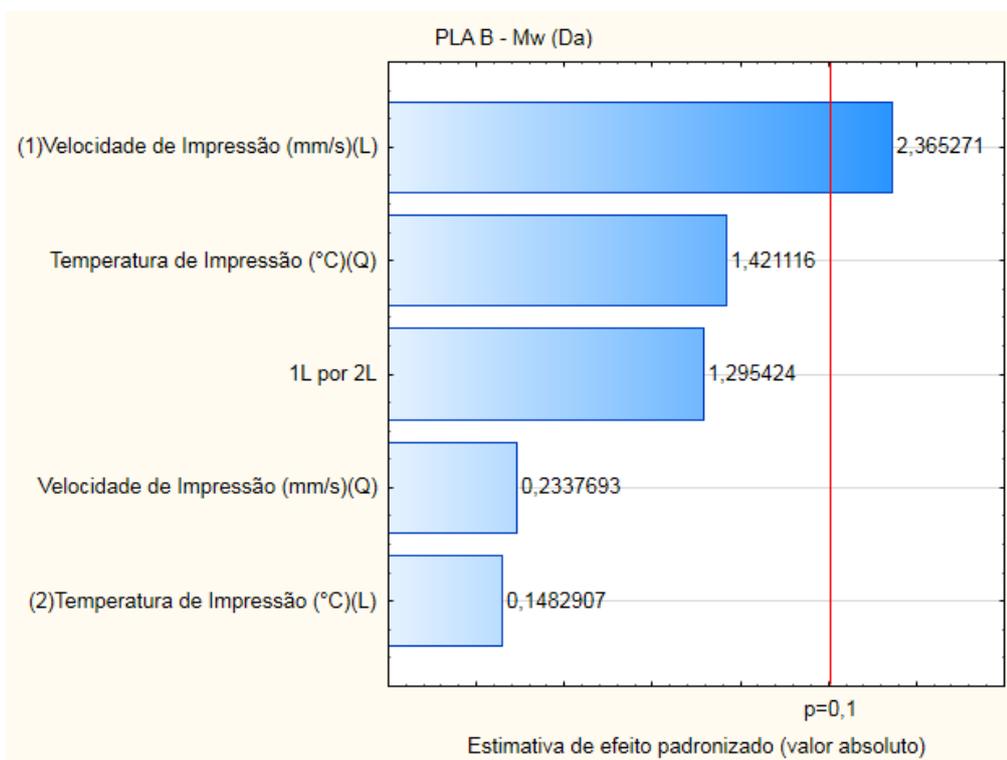
Figura 4.45 – Massas molares ponderais (M_w , em Dalton) das amostras impressas de a. PLA N e b. PLA B nas diferentes condições de impressão. O ponto central em vermelho foi obtido a partir da média dos três valores obtidos para a condição 208_60.

Ao analisar os dados do PLA N presentes na Figura 4.45.a, é possível notar que não se observa nenhuma tendência constante para os valores de M_w

em função das variáveis de impressão, indicando que provavelmente as diferenças observadas não sejam significativas. Por mais que seja possível observar pequenas diferenças entre as massas molares obtidas, uma análise estatística dos dados por meio de uma análise de variância (ANOVA) com um intervalo de confiança de 90% (P-valor igual a 0,1) permitiram avaliar se tais dados são estatisticamente diferentes e qual fator é significativo para a mudança dos mesmos. Essas mesmas considerações foram utilizadas para todas as análises estatísticas feitas neste estudo. Na Figura 4.46 são apresentados os diagramas de Pareto criados a partir dos resultados obtidos pela ANOVA.



a.



b.

Figura 4.46 – Diagramas de Pareto relacionando os fatores avaliados com o intervalo de confiança escolhido para análise estatística das massas molares ponderais (M_w , em Dalton) das amostras impressas de a. PLA N e b. PLA B nas diferentes condições de impressão.

Para o PLA N (Figura 4.46.a) observa-se que a barra de nenhum dos fatores cruza a linha de referência do P-valor de 0,1, isso significa que nenhum destes fatores influenciam significativamente nos valores de massa molar obtidos. Para o PLA B (Figura 4.46.b) já se observa que a velocidade de processo altera de maneira estatisticamente significativa os dados. O valor positivo ao lado da barra no diagrama de Pareto indica que o aumento da velocidade de processo resulta no aumento da massa molar, ou seja, em uma menor degradação do PLA quando a velocidade é aumentada. Uma justificativa para tal observação é de que velocidades maiores de impressão resultam em maiores vazões mássicas no bico de impressão, diminuindo o tempo de residência do material na câmara de aquecimento à altas temperaturas. Conseqüentemente, a degradação induzida às cadeias poliméricas é menor, resultando em maiores massas molares, apesar do aumento da taxa de cisalhamento.

Para compreender o motivo que levou à degradação significativa apenas do PLA B é necessário relembrar a natureza autocatalítica da degradação hidrolítica do PLA [27–30]. Assim, acredita-se que a maior degradação inicial do filamento de PLA B em relação ao PLA N tenha gerado mais grupos carboxílicos na cadeia do polímero, os quais elevam a acidez do meio, favorecendo a continuidade do processo de degradação em ambientes com elevada temperatura. Como consequência, a degradação do PLA B com a variação das condições de impressão foi mais significativa.

4.2.4.2. AVALIAÇÃO DA CRISTALINIDADE EM DIFERENTES REGIÕES DOS CORPOS DE PROVA IMPRESSOS

Considerando as condições de resfriamento da peça impressa, detalhadas no item 4.2.3, é de se esperar que as diferentes regiões da peça apresentem taxas de resfriamento distintas, decorrentes de fluxos de calor diferenciados, gerando cristalinidades discrepantes. Para avaliar uma possível variação de cristalinidade, foram retiradas amostras de três regiões dos corpos

de prova impressos nas diversas condições: primeira camada impressa (base – b); região central (meio – m); e última camada impressa (topo – t), de acordo com a Figura 4.47.

Na Tabela 4.32 estão os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização a frio (T_{cc}^p), temperatura de fusão (T_m) e grau de cristalinidade (X_c) das diferentes regiões das peças de PLA N e PLA B impressas nas condições estudadas, obtidas por meio das curvas DSC.

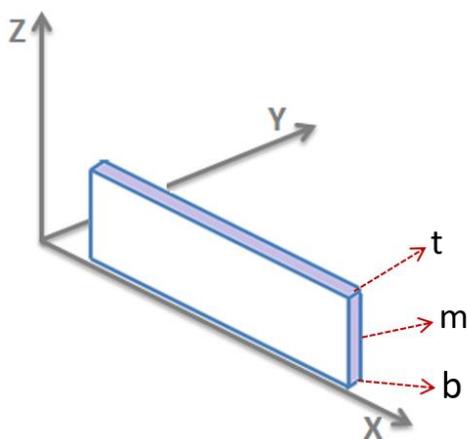


Figura 4.47 – Desenho esquemático evidenciando as regiões das quais foram retiradas as amostras.

Tabela 4.32 – Valores de temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização a frio, temperatura de fusão e grau de cristalinidade das diferentes regiões das peças de PLA N e PLA B impressas nas condições estudadas, obtidas por meio das curvas térmicas de DSC.

Região	Condição	PLA N				PLA B			
		T_g (°C)	T_{cc}^p (°C)	T_m (°C)	X_c (%)	T_g (°C)	T_{cc}^p (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
Base	190_60	61	97	174	33	61	90	175	30
	195_53	61	96	175	32	60	90	175	35
	195_67	60	96	175	32	60	90	174	33
	208_50	60	97	174	33	59	90	174	32
	208_60	60	96	175	31	63	89	175	33
	208_70	58	97	175	36	59	90	174	35
	220_53	62	97	175	31	60	90	174	32
	220_67	60	97	175	32	60	89	174	35
	225_60	61	98	175	27	55	91	175	33
Meio	190_60	61	97	176	34	61	89	175	35
	195_53	62	95	176	37	64	89	175	43
	195_67	61	95	175	37	62	88	175	33
	208_50	59	96	176	39	62	89	174	39
	208_60	63	96	175	35	63	89	175	37
	208_70	60	95	175	41	61	88	174	38
	220_53	61	96	175	33	62	88	174	39
	220_67	60	96	176	40	61	88	175	41
	225_60	64	96	175	39	63	88	174	39
Topo	190_60	60	97	174	32	56	91	175	31
	195_53	61	97	174	33	60	91	175	31
	195_67	60	97	175	34	60	91	175	34
	208_50	60	98	175	31	60	91	174	36
	208_60	60	98	175	31	55	91	175	31
	208_70	59	97	174	34	59	91	174	36
	220_53	61	97	175	34	60	91	175	35
	220_67	59	97	175	34	61	91	175	33
	225_60	61	98	175	29	55	91	175	32

É possível observar que independentemente da região da peça e dos materiais, os valores de T_g e T_m não sofreram variações significativas, sendo a média 60 e 175°C, respectivamente. O valor médio de T_{cc}^p , no entanto, é diferente para o PLA N e para o PLA B: 97 e 90°C, respectivamente. A diferença observada no valor de T_{cc}^p está relacionada à presença do pigmento no PLA B, conforme explicado na cinética de cristalização (item 4.2.3.1): as partículas de pigmento favoreceram a cristalização do material durante o resfriamento, pois atuam como núcleos heterogêneos e, ao aquecer o material, uma menor energia é necessária para que os núcleos cresçam e ocorra a cristalização a frio, diminuindo a temperatura de pico deste fenômeno. É possível observar que, há uma predisposição de aumento do grau de cristalinidade do meio da peça quando comparado com as regiões da base e do topo. Esta tendência foi apresentada tanto para o PLA N quanto para o PLA B.

Para facilitar a análise dos dados e verificar alguma tendência nos valores, foi feita uma análise estatística dos dados por meio de uma análise de variância (ANOVA), permitindo avaliar quais fatores eram significativos para as variações observadas. Os parâmetros menos significativos foram retirados um por um e as análises foram repetidas de maneira iterativa até que somente as variáveis significativas restassem e permitissem observar as tendências do comportamento do grau de cristalinidade. Na Figura 4.48 estão os diagramas de Pareto obtidos para as análises das 3 regiões das peças impressas com o PLA N. Na Figura 4.49 estão os diagramas de Pareto obtidos para o PLA B. Foi mantido o diagrama mais completo com os fatores significativos indicados na última repetição deste processo.

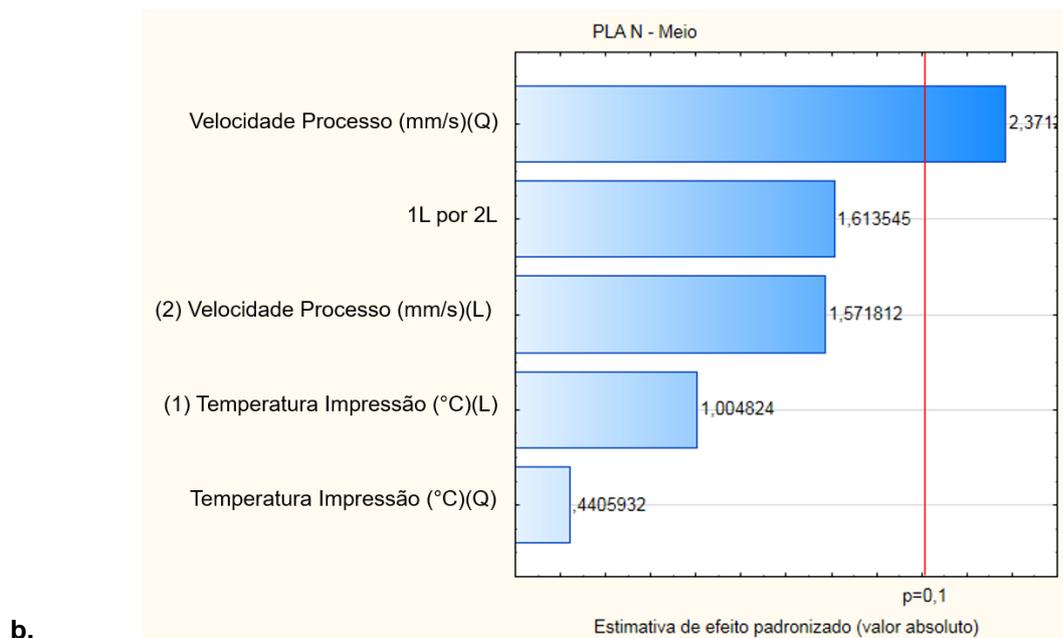
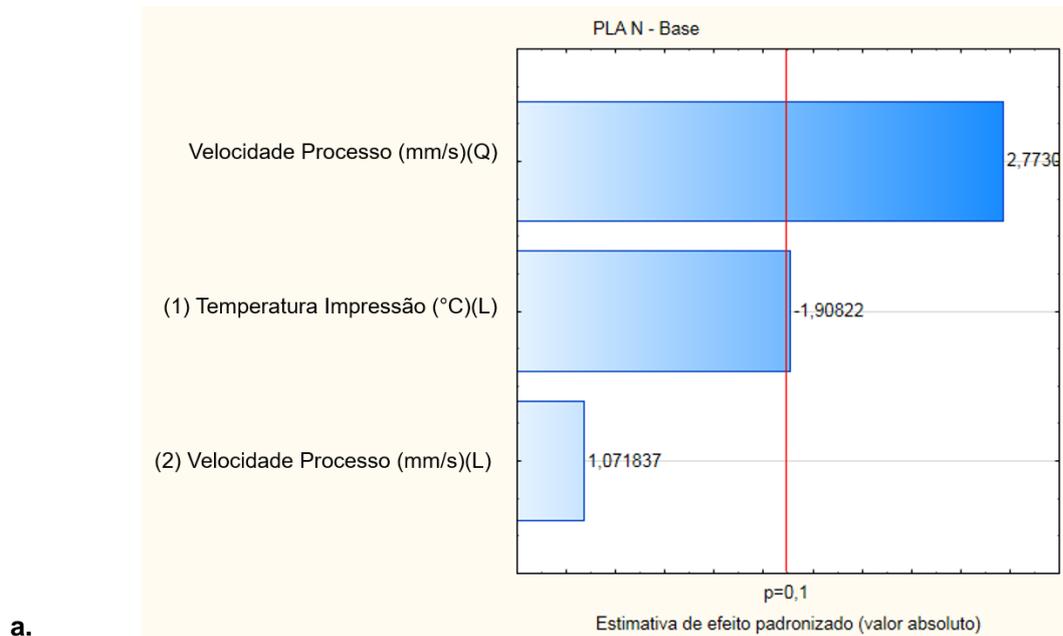
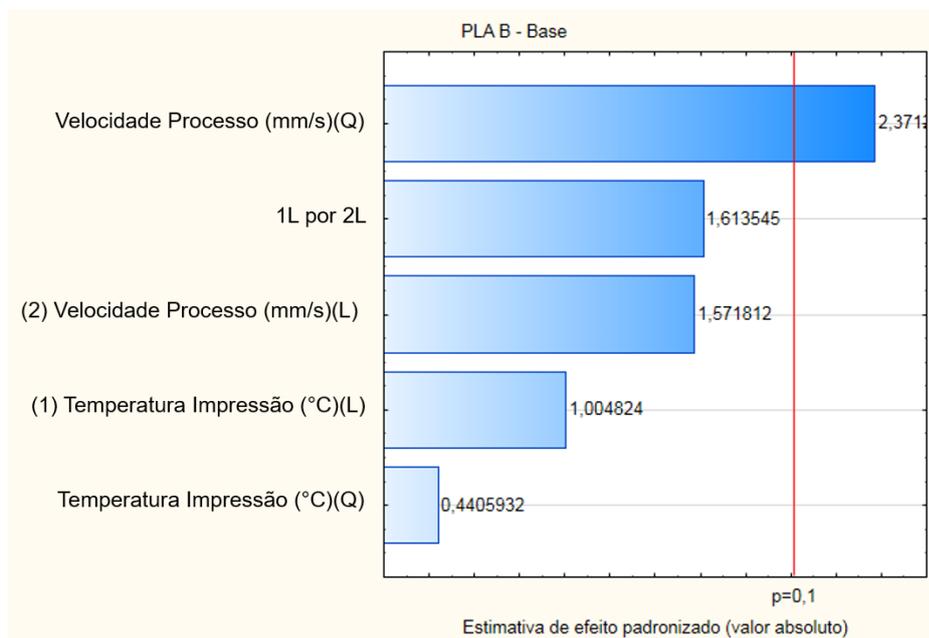


Figura 4.48 – Avaliação estatística do grau de cristalinidade do PLA N relacionando os fatores avaliados com o intervalo de confiança escolhido nas diferentes regiões das peças. Diagramas de Pareto da região da a. base, b. meio e c. topo.



c.

Figura 4.48 continuação – Avaliação estatística do grau de cristalinidade do PLA N relacionando os fatores avaliados com o intervalo de confiança escolhido nas diferentes regiões das peças. Diagramas de Pareto da região da a. base, b. meio e c. topo.



a.

Figura 4.49 – Avaliação estatística do grau de cristalinidade do PLA B relacionando os fatores avaliados com o intervalo de confiança escolhido nas diferentes regiões das peças. Diagramas de Pareto da região da a. base e b. meio e c. topo.

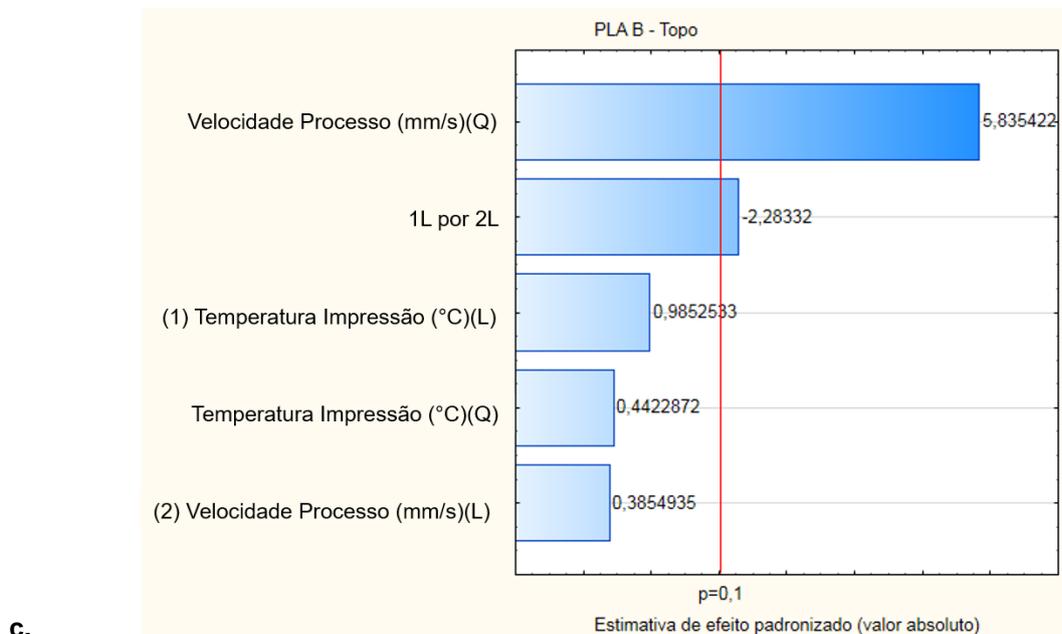
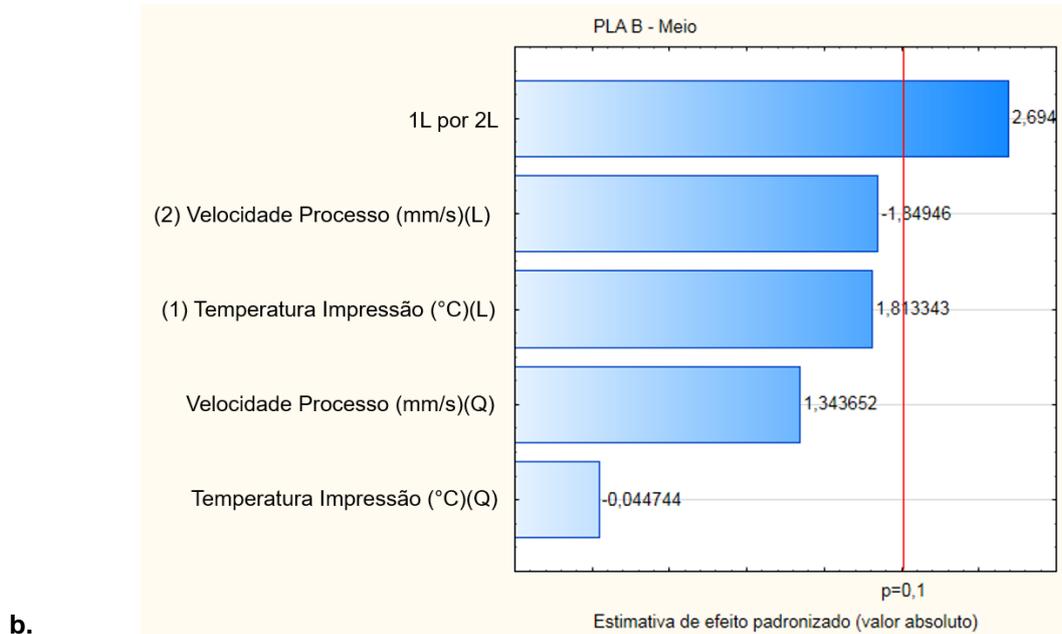
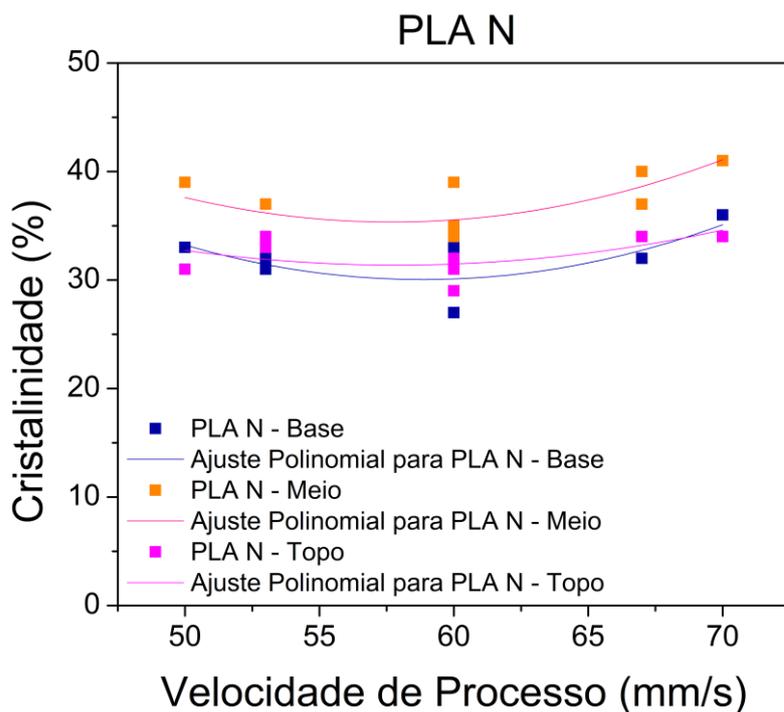


Figura 4.49 continuação – Avaliação estatística do grau de cristalinidade do PLA B relacionando os fatores avaliados com o intervalo de confiança escolhido nas diferentes regiões das peças. Diagramas de Pareto da região da a. base e b. meio e c. topo.

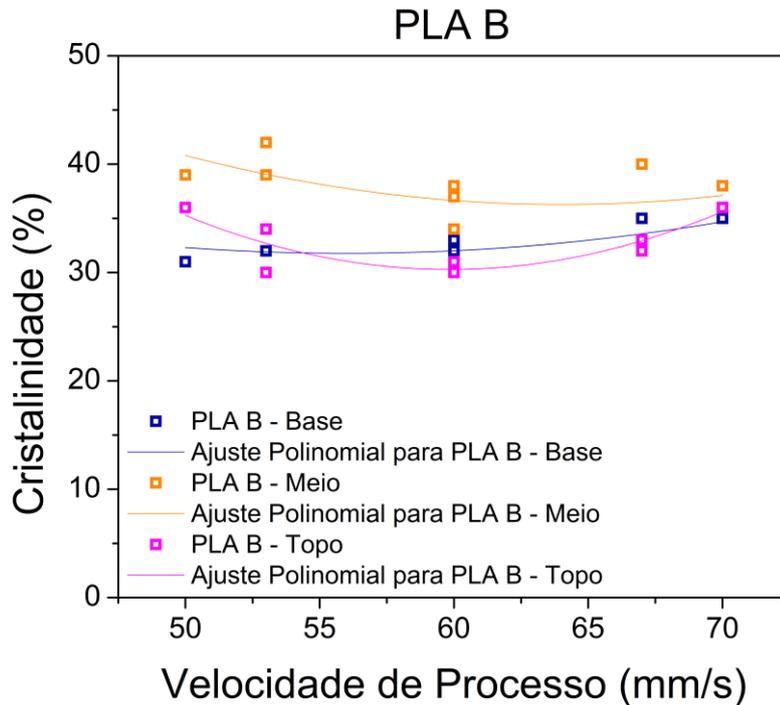
É possível observar que a velocidade de processo aparece como principal fator que influencia na cristalinidade das diferentes regiões das peças impressas tanto em PLA N como em PLA B. Ainda de acordo com a análise estatística, observa-se que a relação entre a cristalinidade e a velocidade de processo pode ser descrita por uma equação polinomial de segundo grau, uma

vez que é o coeficiente quadrático da velocidade que aparece como significativo. Dessa forma, para observar melhor essa relação, foram feitos os gráficos da velocidade de processo *versus* cristalinidade para as três regiões das peças impressas (Figura 4.50). Em seguida, foi feito o ajuste polinomial de segundo grau para os dados obtidos em cada região do corpo de prova.



a.

Figura 4.50 – Cristalinidade em função da velocidade de processo e ajuste polinomial de segundo grau para as amostras retiradas das diferentes regiões das peças impressas em a. PLA N e b. PLA B.



b.

Figura 4.50 continuação – Cristalinidade em função da velocidade de processo e ajuste polinomial de segundo grau para as amostras retiradas das diferentes regiões das peças impressas em a. PLA N e b. PLA B.

Para todas as regiões avaliadas, observa-se que a 60 mm/s há um ponto de mínimo da cristalinidade. Além disso, nota-se que tanto para o PLA N quanto para o PLA B o grau de cristalinidade das amostras da região central do corpo de prova é maior do que no topo e na base. Já os graus de cristalinidade no topo e na base podem ser considerados iguais, principalmente porque as pequenas diferenças observadas estão dentro do erro associado à técnica de DSC utilizada.

As hipóteses levantadas para explicar tal comportamento baseiam-se no estudo de cinética de cristalização induzida por fluxo (item 4.2.3.3) e na teoria de relaxação das moléculas com a temperatura. O estudo da cinética de cristalização induzida por fluxo indica que o aumento da taxa de cisalhamento aplicada ao material gera uma maior orientação das moléculas, facilitando a formação de núcleos cristalinos e antecipando a cristalização do material. Assim, o aumento da velocidade de processo tende a aumentar do grau de

cristalinidade observado porque, como calculado no item 4.1.1, aumenta a taxa de cisalhamento aplicada ao material e, conseqüentemente, a orientação das moléculas depositadas na superfície. Outro fator importante que deve ser levado em consideração é o efeito da deposição de uma nova camada mais quente (de acordo com a temperatura de impressão) sobre as camadas já depositadas. Conforme descrito por D'Amico e Peterson [66], a deposição de uma nova camada na temperatura de impressão eleva a temperatura da camada imediatamente abaixo. Assim, ao aumentar a velocidade de impressão, além de orientar mais as moléculas, diminui-se o tempo para que a próxima camada seja depositada e aqueça a camada imediatamente abaixo, diminuindo as trocas térmicas que ocorrem neste intervalo. Dessa forma, o material permanece mais tempo aquecido a maiores temperaturas, que provavelmente estão no intervalo que favorece a cristalização, dando mais tempo para que ocorra a cristalização a partir da nucleação e crescimento dos cristais, mesmo para polímeros com cinética lenta. Isso explica o aumento da cristalinidade em relação ao centro para maiores velocidades.

Para velocidades menores, apesar da orientação molecular imposta ser menor, o tempo de impressão é maior. Como conseqüência, o material fica mais tempo exposto ao ambiente (a 38°C), o que aumenta as trocas térmicas que ocorrem. Assim, o resfriamento da camada exposta ocorre em taxas maiores, favorecendo o congelamento da orientação molecular imposta e resultando em um maior grau de cristalinidade nestas condições.

Ainda considerando o efeito descrito por D'Amico e Peterson [66], é possível também justificar a maior cristalinidade na região central da peça impressa quando comparada às regiões da base e do topo. Acredita-se que, devido à má condutibilidade térmica dos polímeros em geral, a temperatura no meio do corpo de prova esteja acima de T_g (por um maior tempo), com as camadas abaixo e os perímetros ao redor atuando como isolantes da região central da peça. Assim, o gradiente térmico (entre a camada imediatamente abaixo e a camada depositada) nesta região é menor e o resfriamento do material é mais lento, favorecendo a cristalização por nucleação e crescimento.

Em decorrência desse tipo de cristalização, observa-se que o grau de cristalinidade atingido nesta região é superior ao atingido nas demais regiões do corpo de prova. Essas mesmas observações de cristalinidade, morfologia e condições de troca térmica ocorrem nas regiões de pele e núcleo de peças injetadas [70; 83].

No caso da base, é importante ressaltar que o gradiente de temperatura entre a massa polimérica fundida que sai do bico de impressão e a mesa na qual ela é depositada é grande (variando entre 130 e 165°C), de modo que o resfriamento nesta região é grande o suficiente para congelar parte da orientação das moléculas, porém dificulta a cristalização por nucleação e crescimento. Em decorrência disso, esta região apresenta uma cristalinidade inferior àquela observada na região do meio do corpo de prova.

Para o topo, como esta é a última camada impressa, tem-se que o material não será mais “reaquecido” com a deposição de uma nova camada. Além disso, por estar longe da mesa de impressão (no caso das condições de fatiamento utilizadas, era a 11ª camada), as trocas térmicas deste material ocorrem apenas por condução com a camada anterior e por convecção com o ar dentro da impressora (que está a 38°C). Em decorrência destas condições de contorno, a taxa de resfriamento desta camada é mais rápida do que a observada no meio. Como observado na cinética de cristalização, taxas de resfriamento maiores dificultam a cristalização do material, resultando em menores graus de cristalinidade na peça impressa. Como as condições de resfriamento na base e no topo são parecidas, acredita-se que esse seja o motivo da semelhança no grau de cristalinidade de ambas as regiões.

Ao considerar que as amostras foram impressas em pares e que o tempo total da impressão foi de 20 minutos, ao fazer uma estimativa grosseira da taxa de resfriamento do material, considerando que as camadas sofrem apenas resfriamento, tem-se que a taxa de resfriamento é de aproximadamente 7°C/min. Ao considerar o aquecimento do material com a deposição de novas camadas, a taxa de resfriamento diminui. Ao observar os resultados obtidos

nesta etapa com os resultados obtidos nos estudos de cinética de cristalização quiescente não-isotérmica do item 4.2.3.1 (por DSC), nota-se que os resultados desta etapa estão mais próximos dos valores obtidos para a taxa de resfriamento de 5°C/min. Dessa forma, de acordo com os resultados do item 4.2.3.1, os graus de cristalinidade esperados para o PLA N e para o PLA B seriam aproximadamente 20 e 46%, respectivamente. Nota-se, no entanto, que o grau de cristalinidade observado nas peças foi 30% superior, em ambos os casos. A explicação para essas diferenças é que durante o processo de impressão 3D não se tem apenas uma condição de cristalização quiescente, mas sim uma condição de cristalização induzida por cisalhamento durante a deposição do material, seguida por uma cristalização quiescente durante o resfriamento da peça. Durante a deposição do material, o cisalhamento imposto no bico de impressão aumenta a orientação das moléculas de PLA e favorece a cristalização, conforme observado. Como consequência, o PLA N apresentou um grau de cristalinidade maior que o esperado na cristalização quiescente. No entanto, no caso do PLA B, como explicado no item 4.2.3.3, a presença do pigmento pode ter dificultado a orientação das moléculas em altas taxas de cisalhamento, prejudicando a cristalização e resultando em valores inferiores ao esperado pela cinética de cristalização não-isotérmica quiescente. Como consequência, para velocidades de processo maiores, observa-se que o grau de cristalinidade atingido em todas as regiões da peça tende para um mesmo valor.

4.2.4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para avaliar a dimensão, geometria e adesão entre as camadas impressas, um corpo de prova de flexão impresso em cada condição foi submetido à fratura criogênica. A superfície de fratura, perpendicular ao comprimento do CP e ao eixo x de construção do mesmo, foi analisada utilizando microscopia eletrônica de varredura. As imagens obtidas para os

corpos de prova impressos em PLA N estão na Figura 4.51 e as imagens obtidas para os corpos de prova impressos em PLA B estão na Figura 4.52.

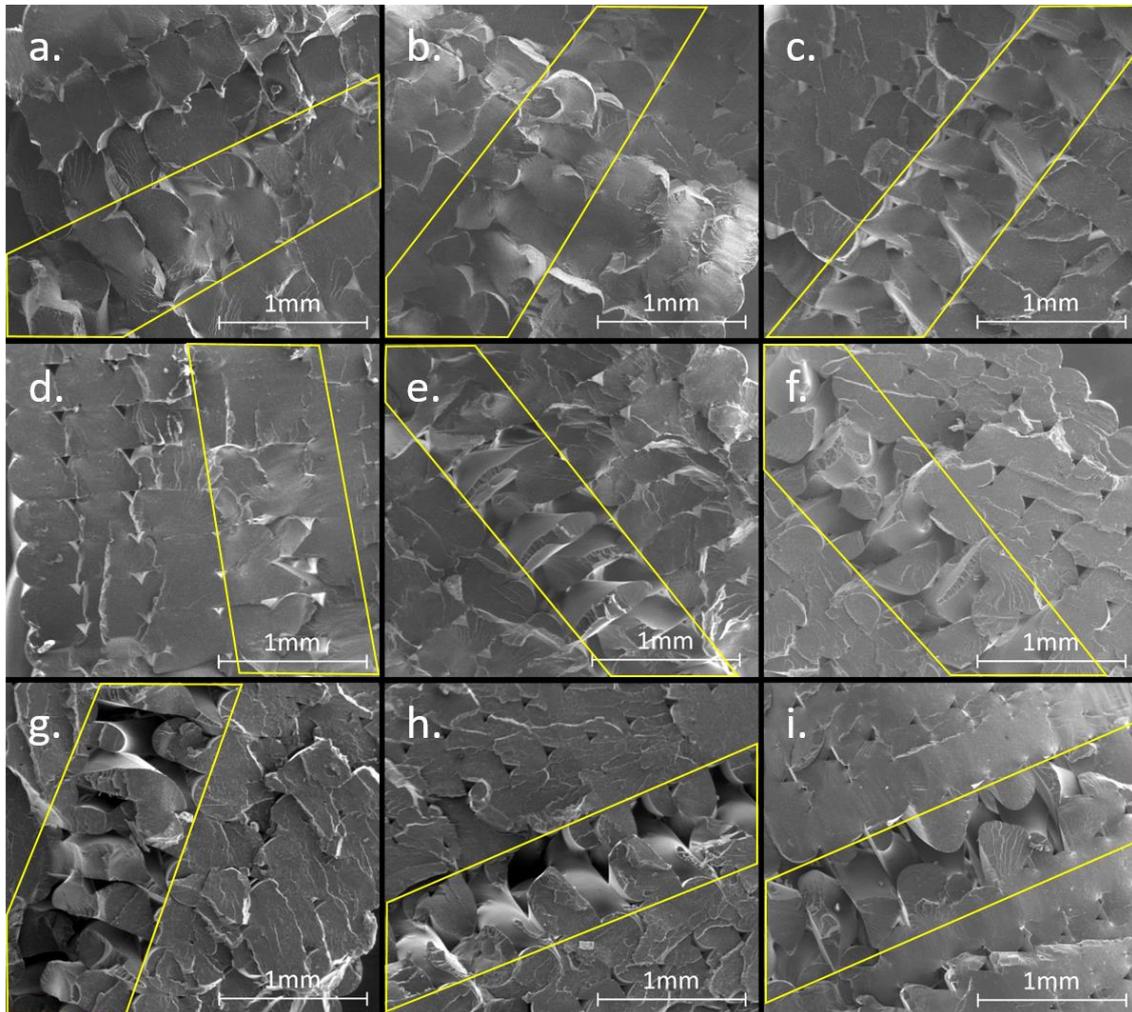


Figura 4.51 – Imagens obtidas por MEV da superfície transversal dos corpos de prova de flexão impressos em PLA N nas condições: a. 190_60, b. 195_53, c. 195_67, d. 208_50, e. 205_60, f. 208_60, g. 220_53, h. 220_67 e i. 225_60. Destaque em amarelo para as camadas impressas a $+45/-45^\circ$ no meio do corpo de prova.

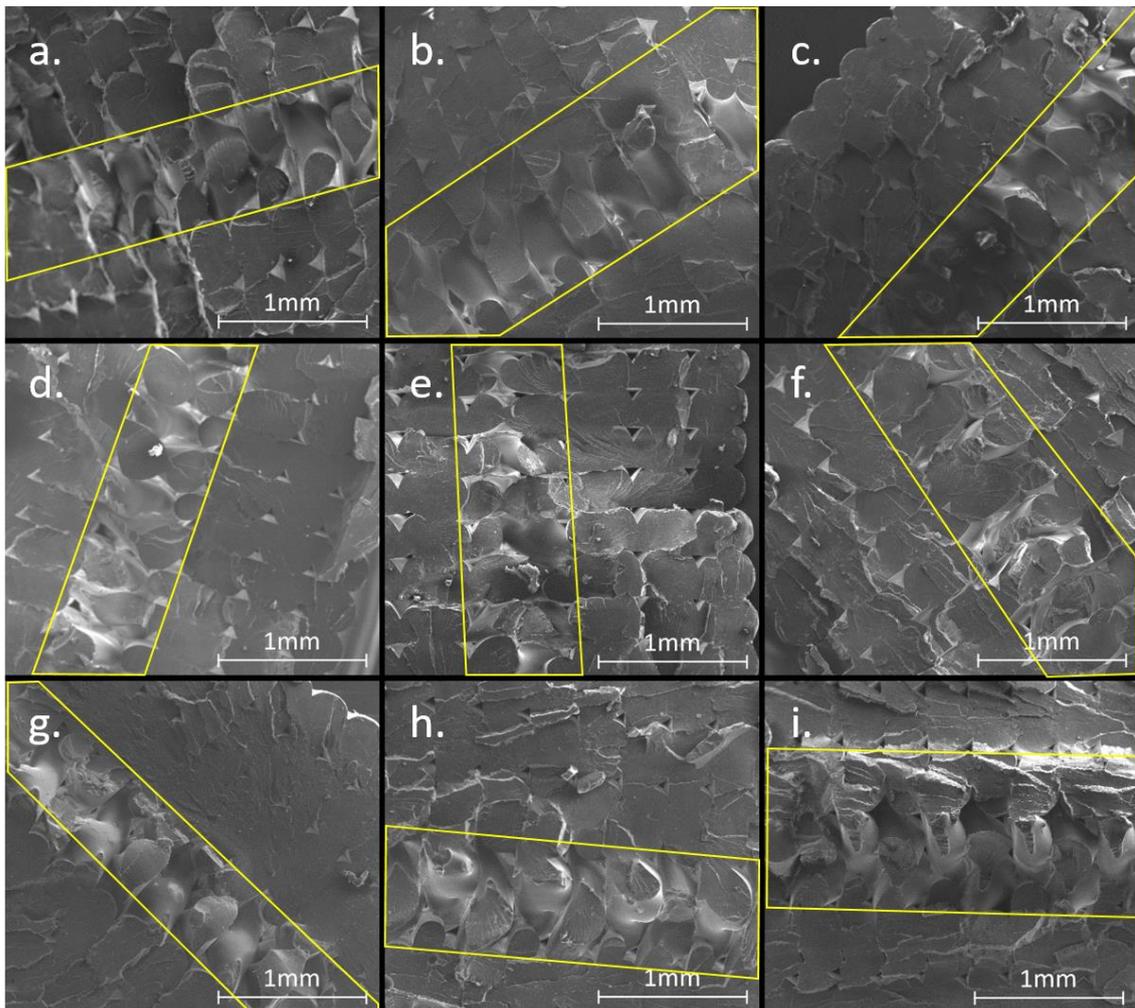


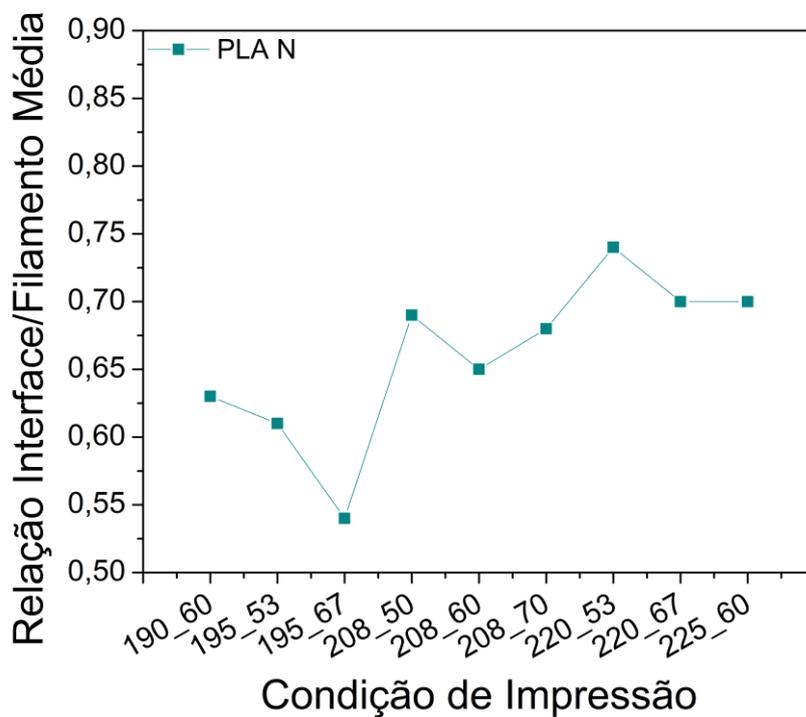
Figura 4.52 – Imagens obtidas por MEV da superfície transversal dos corpos de prova de flexão impressos em PLA B nas condições: a. 190_60, b. 195_53, c. 195_67, d. 208_50, e. 205_60, f. 208_60, g. 220_53, h. 220_67 e i. 225_60. Destaque em amarelo para as camadas impressas a $+45/-45^\circ$ no meio do corpo de prova.

É possível observar as três camadas paralelas mais próximas às paredes do CP, essas camadas correspondem aos três perímetros (ou paredes) que todos os CP possuem por determinação prévia da geometria. No meio do corpo de prova é possível ver o preenchimento com as camadas impressas a $+45^\circ/-45^\circ$ e densidade de preenchimento de 70% (destacadas em amarelo). Além disso, é possível observar também a interface formada entre as camadas impressas com as camadas adjacentes. Junto dessas interfaces estão também os vazios entre as camadas conforme já previamente observados por Cicala [43] e Benwood [47].

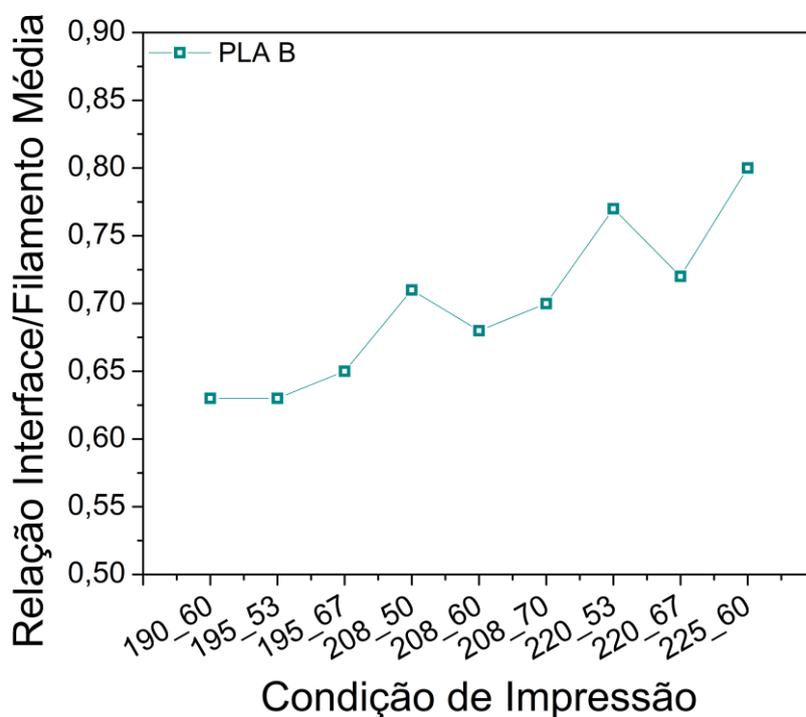
Para avaliar a possível adesão entre as camadas, foram medidos os diâmetros dos filamentos impressos tanto em relação a sua altura no eixo Z quanto à sua largura no eixo Y. Para isso, utilizou-se o software ImagePro Plus®, da Mediacy. Considerando que o formato do filamento impresso se parece com uma elipse, a altura no eixo Z corresponderia ao eixo menor e a largura em Y ao eixo maior da mesma. Além disso, foram medidos também o comprimento das interfaces entre as camadas. Acredita-se que a relação entre a dimensão (altura ou largura) do filamento e a interface paralela a essa medida possa ser um bom método para avaliar a adesão entre as camadas, uma vez que maiores relações indicam que uma maior área superficial do filamento faz parte da interface, aumentando a mesma e diminuindo os vazios entre as camadas.

Na Figura 4.53 estão os gráficos obtidos da relação média entre a interface e o filamento, tanto para o PLA N como para o PLA B. É possível observar que ambos os materiais apresentam uma tendência de que maiores relações interface/filamento são observadas para maiores temperaturas de impressão. Essa observação pode estar relacionada com a menor viscosidade do material em altas temperaturas. Conforme já discutido por Benwood *et al* [47], maiores temperaturas de impressão diminuem suficientemente a viscosidade do material nas camadas impressas de modo a favorecer o preenchimento dos espaços vazios no interior da peça. Essa maior relação interface/filamento observada poderia significar uma maior adesão interfacial entre as camadas, porém é válido ressaltar que tal adesão só é garantida pela interdifusão entre as moléculas de tais camadas, que não é medida por essa relação.

O entendimento desta morfologia do depositado se faz importante, uma vez que ela pode influenciar nas propriedades mecânicas do corpo de prova impresso.



a.



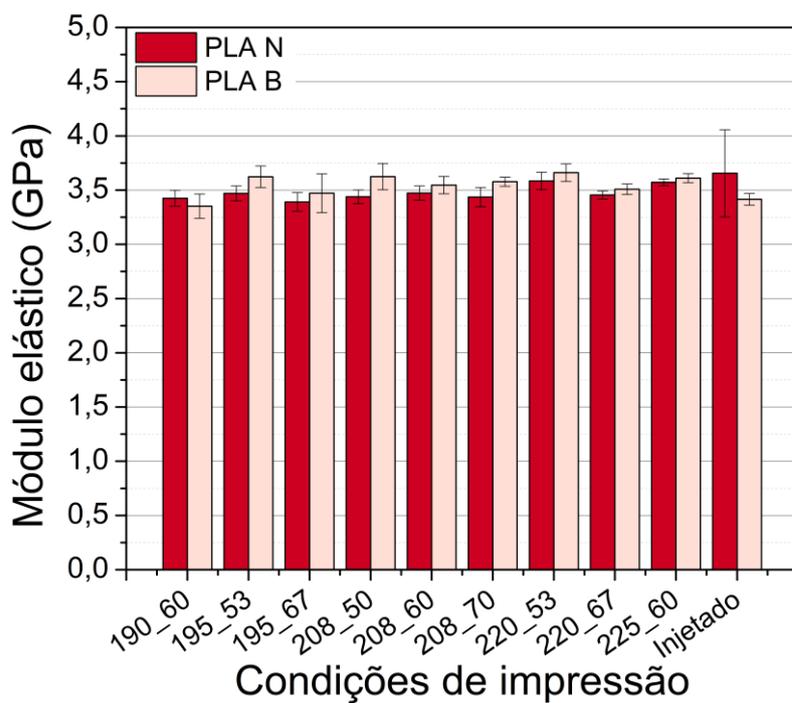
b.

Figura 4.53 – Relação média observada entre a dimensão e a interface das camadas impressas nas amostras de a. PLA N e b. PLA B nas diferentes condições de impressão.

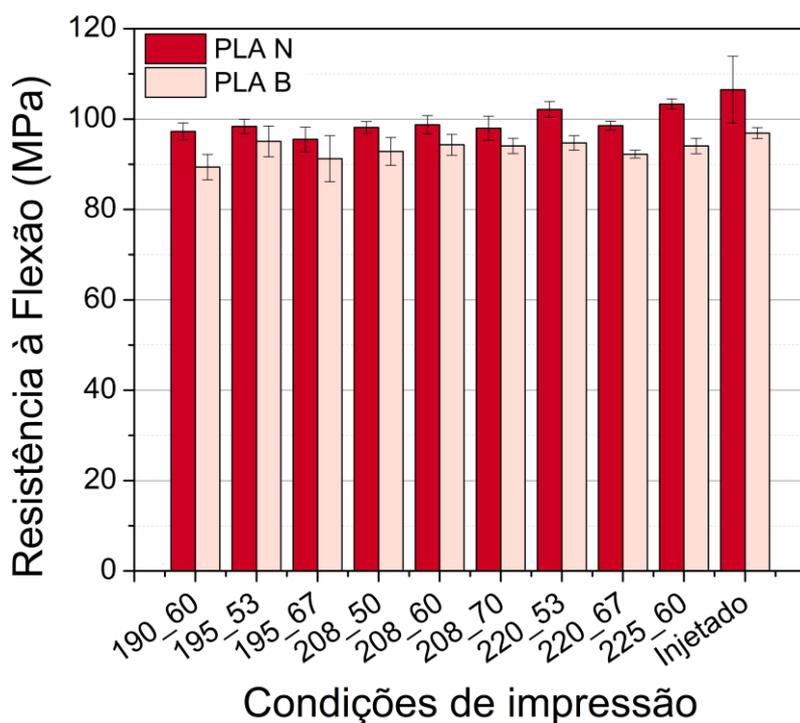
4.2.4.4. ENSAIO SOB FLEXÃO

Para avaliar as propriedades mecânicas dos corpos de prova impressos nas diferentes condições de impressão, optou-se pelo ensaio de flexão, uma vez que as forças de flexão usadas para determinar a resistência e o módulo em flexão induzem, simultaneamente, forças de tração e compressão na amostra [64].

Os gráficos da Figura 4.54 trazem os valores de módulo e resistência à flexão obtidos para o PLA N e PLA B impressos e injetados. Nota-se que, tanto para o módulo como para a resistência à flexão, os valores obtidos para os corpos impressos foram bastante próximos aos obtidos para os corpos injetados para ambos os materiais utilizados. Tal observação é muito importante, uma vez que confirma um dos objetivos deste estudo: obter corpos de prova impressos com propriedades mecânicas próximas àquelas de corpos de prova injetados. É importante ressaltar que apesar das propriedades mecânicas em flexão serem próximas, o processo de manufatura aditiva por FFF dificilmente substituirá o processo de injeção, uma vez que as diferenças na produtividade destes dois métodos é muito grande e pode atuar como o principal fator limitante.



a.



b.

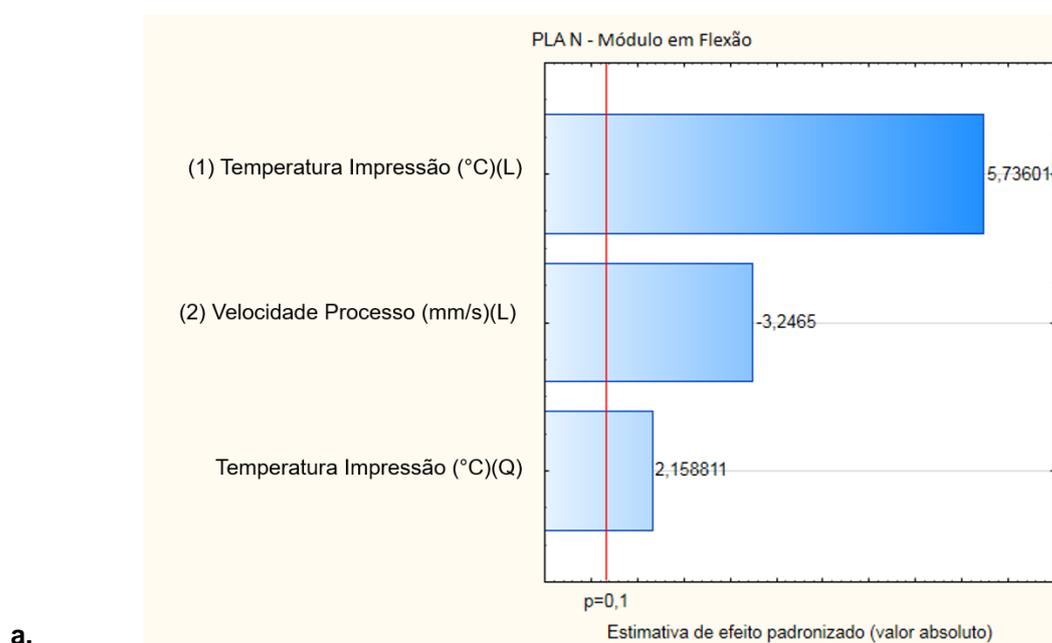
Figura 4.54 – a. Módulo em flexão e b. resistência à flexão das amostras injetada e impressas em PLA N e PLA B nas diferentes condições de impressão.

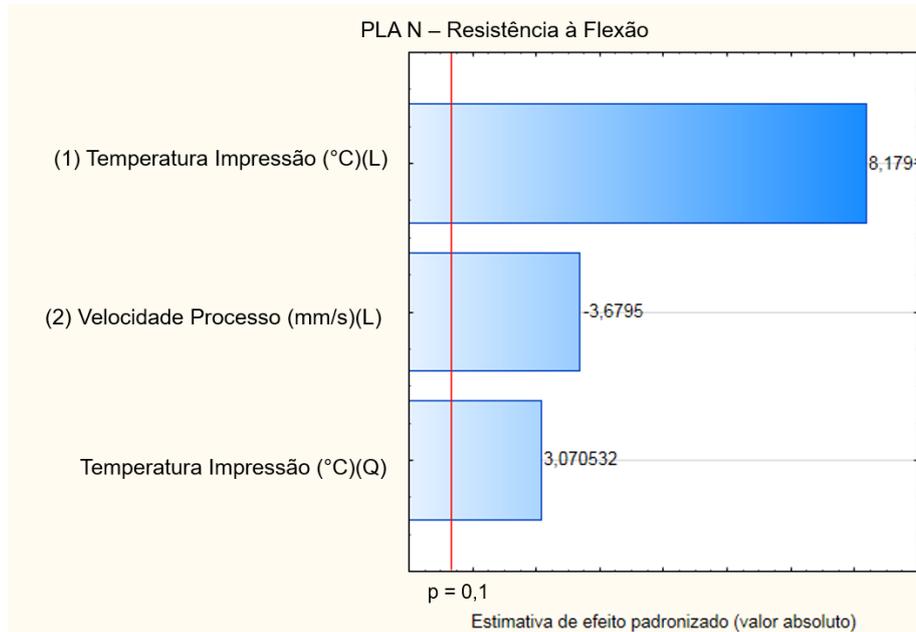
Para a maioria das condições de impressão, o PLA B apresentou um módulo elástico maior do que o PLA N, porém uma resistência à flexão menor. Para o módulo elástico acredita-se que o diferente tipo de cristalização, como evidenciado nos estudos de cinética de cristalização (item 4.2.3.1), do PLA B em comparação ao PLA N sejam responsáveis pelos valores maiores obtidos. As forças de ligação entre as moléculas dentro da região cristalina são suficientemente elevadas a ponto de restringir o movimento das moléculas que estão nesta região quando comparadas às moléculas na região amorfa, aumentando o módulo elástico do material [64]. A mesma relação seria esperada para a resistência à flexão do PLA B comparada ao PLA N, porém observa-se que o PLA B apresenta uma resistência levemente menor. Um comportamento parecido foi observado por Wittbrodt e Pearce [6]: propriedades mecânicas de tração inferiores foram obtidas para peças impressas com PLA colorido e maior grau de cristalinidade quando comparado a peças impressas com PLA natural e menor cristalinidade. De acordo com os autores, um dos motivos para essa diferença é que alguns pigmentos podem restringir o fluxo do material e atrapalhar na adesão entre as camadas, resultando em vazios maiores entre as mesmas [6]. Tal fato não foi observado nos resultados deste trabalho, uma vez que as análises reológicas em regime permanente evidenciaram que a adição do pigmento não altera a viscosidade do PLA para nenhuma das temperaturas avaliadas. Além disso, as imagens obtidas por MEV também não mostraram uma grande variação do tamanho dos vazios entre as amostras de PLA N e PLA B impressas nas mesmas condições. No caso deste estudo, as diferenças no comportamento mecânico sob flexão podem estar relacionadas à cinética de cristalização diferente resultante do efeito do pigmento na matriz de PLA, conforme já constatado pelos estudos de cinética de cristalização.

Para tentar explicar este comportamento observado, foi feita uma análise estatística de como as propriedades mecânicas variaram em relação às diferentes condições de impressão, visando, com isso, identificar algum fator

que fosse mais significativo e pudesse ajudar na explicação, apesar dos valores obtidos serem próximos.

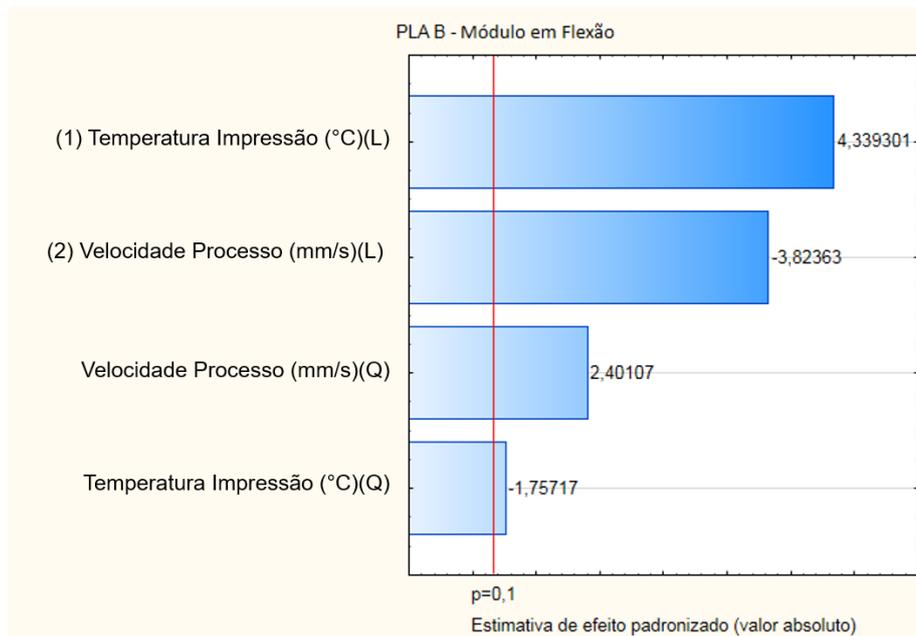
Na Figura 4.55 estão os diagramas de Pareto criados a partir dos resultados obtidos pela ANOVA. Na Figura 4.55.a está o diagrama de Pareto obtido para o módulo em flexão do PLA N e na Figura 4.55.b para a resistência à flexão, também do PLA N. Os diagramas de Pareto obtidos para o módulo e a resistência em flexão do PLA B estão na Figura 4.55.c e Figura 4.55.d, respectivamente.



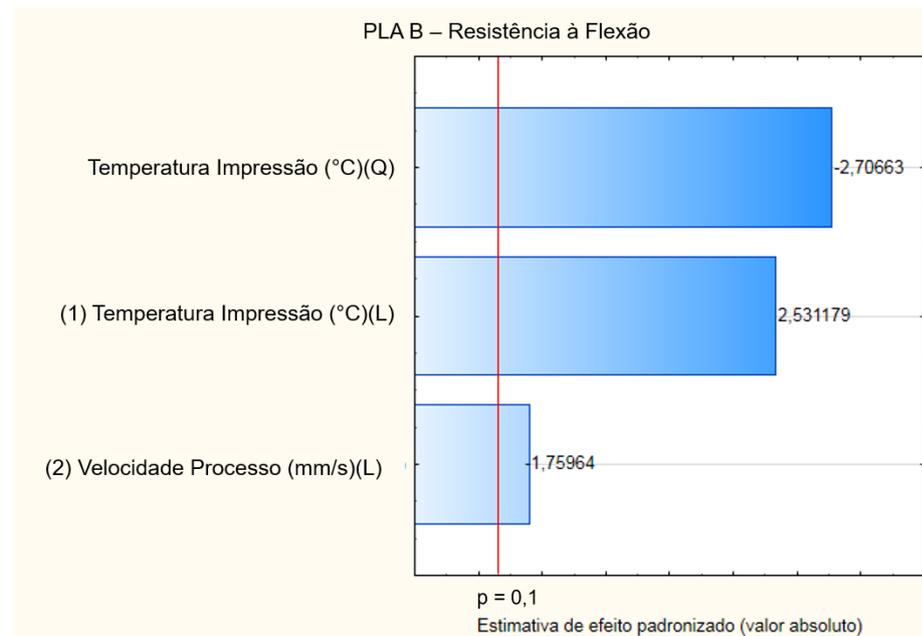


b.

Figura 4.55 – Diagramas de Pareto relacionando os fatores avaliados com o intervalo de confiança escolhido para análise estatística das amostras impressas de PLA N a. módulo e b. resistência à flexão; e de PLA B c. módulo e d. resistência à flexão, nas diferentes condições de impressão.



c.



d.

Figura 4.55 continuação – Diagramas de Pareto relacionando os fatores avaliados com o intervalo de confiança escolhido para análise estatística das amostras impressas de PLA N a. módulo e b. resistência à flexão; e de PLA B c. módulo e d. resistência à flexão, nas diferentes condições de impressão.

Para todos os casos, é possível observar que tanto a temperatura quanto a velocidade de impressão aparecem como variáveis significativas para as propriedades mecânicas analisadas.

Tanto para o PLA N como para o PLA B, observa-se que, de maneira geral, o aumento da temperatura de impressão resulta no aumento das propriedades mecânicas, enquanto o aumento da velocidade de processo diminui as propriedades observadas.

A relação direta entre temperatura e módulo pode ser explicada pela maior interface entre as camadas com o aumento da temperatura, conforme observado no MEV e nos gráficos de relação entre comprimento da interface e dos eixos do filamento. Como já dito anteriormente, a força de adesão entre as camadas individuais do material impresso é o fator mais importante para as propriedades mecânicas das peças impressas [43; 45]. O aumento da temperatura de impressão melhora as propriedades mecânicas de peças impressas, pois favorece o preenchimento dos espaços vazios pelo material

impresso, uma vez que reduz a viscosidade das camadas impressas e facilita a adesão e interdifusão entre elas [47]. Como consequência, tanto a rigidez como a resistência à flexão do material também aumentam.

A relação inversa entre velocidade e as propriedades mecânicas se deve ao fato de que maior velocidade tende a reduzir a relação interface / filamento, reduzindo a área de contato entre os filamentos impressos e diminuindo a transferência de tensões entre os eles, prejudicando nas propriedades apresentadas pelas peças impressas.

Ao comparar a resistência à flexão obtida para o PLA N e PLA B, nota-se que o PLA B tende a apresentar menor resistência das peças impressas. Esse comportamento distinto dos materiais pode estar relacionado às diferentes morfologias cristalinas apresentadas, as quais são resultantes das cinéticas de cristalização distintas do PLA N e PLA B. A hipótese desenvolvida para a explicação dessa relação entre morfologia cristalina e propriedades mecânicas está relacionada à adesão interfacial e interdifusão das moléculas de uma camada impressa para a outra. Para que uma boa adesão entre as camadas seja alcançada, é necessário que ocorra a difusão das moléculas de uma camada para outra na região denominada linha de solda [43; 45]. Por aumentar o grau de movimentação das moléculas, a temperatura em geral favorece essa mobilidade e difusão. No entanto, no caso de polímeros semicristalinos, acredita-se que os processos de difusão das moléculas na linha de solda e a difusão das moléculas para as superfícies dos cristais (crescimento dos mesmos) sejam dois processos simultâneos.

De uma maneira geral, as moléculas das regiões cristalinas possuem mobilidade reduzida, principalmente devido às elevadas forças de interação intermolecular presentes nestas regiões [64]. Dessa forma, acredita-se que as moléculas que migram para a superfície dos cristais deixam de estar disponíveis para a interdifusão entre as camadas na linha de solda. Desse modo, há uma redução nas moléculas disponíveis para interdifusão nesta região, prejudicando a adesão interfacial entre as camadas impressas e,

consequentemente, prejudicando as propriedades mecânicas do CP impresso. Dessa forma, observa-se que para uma boa adesão interfacial é necessário não apenas uma boa relação entre as dimensões da interface das camadas e do filamento, mas deve-se garantir uma boa interdifusão entre as moléculas nesta região.

Com esta hipótese é possível explicar os valores de resistência mecânica ligeiramente menores apresentados para o PLA B. No caso deste material, apesar da cristalinidade observada em elevadas temperaturas e velocidades ser próxima àquela observada para o PLA N (em torno de 38%), o pigmento favorece a cinética de cristalização. Como consequência, a interface entre os filamentos impressos, neste caso, pode ficar comprometida em decorrência de uma menor disponibilidade de moléculas para a interdifusão, reduzindo a ocorrência deste fenômeno e diminuindo a resistência deste material. Outra variável que poderia afetar a resistência mecânica é a morfologia dos esferulitos, a qual é diferente entre o PLA N e o PLA B conforme observado no estudo de cinética de cristalização destes materiais.

4.2.4.5. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE IMPRESSÃO

4.2.4.5.1. ANÁLISE SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS DE FLEXÃO

Para avaliar a qualidade superficial das amostras impressas nas diferentes condições, foi feita uma análise com microscopia confocal na superfície de corpos de prova de flexão impressos em cada condição estudada. As imagens obtidas por essa técnica estão na Figura 4.56 (PLA N) e na Figura 4.57 (PLA B). É possível observar que, tanto para o PLA N como para o PLA B, as condições de impressão com temperaturas de impressão de 190 e 195°C (Figura 4.56.a, Figura 4.56.b, Figura 4.56.c, Figura 4.57.a, Figura 4.57.b e Figura 4.57.c) apresentam uma rugosidade mais intensa nos filamentos impressos. Essa rugosidade diminui para as amostras impressas a 208°C e 50 mm/s (Figura 4.56.d e Figura 4.57.d), reaparecendo de forma intensa na

amostra impressa a 208°C e 70 mm/s (Figura 4.56.f e Figura 4.57.f). As amostras impressas a 220 e 225°C (Figura 4.56.g, Figura 4.56.h, Figura 4.56.i, Figura 4.57.g, Figura 4.57.h e Figura 4.57.i) apresentam uma superfície menos rugosa (mais lisa), porém não tão lisa quanto a superfície das amostras impressas a 208°C e 50 mm/s.

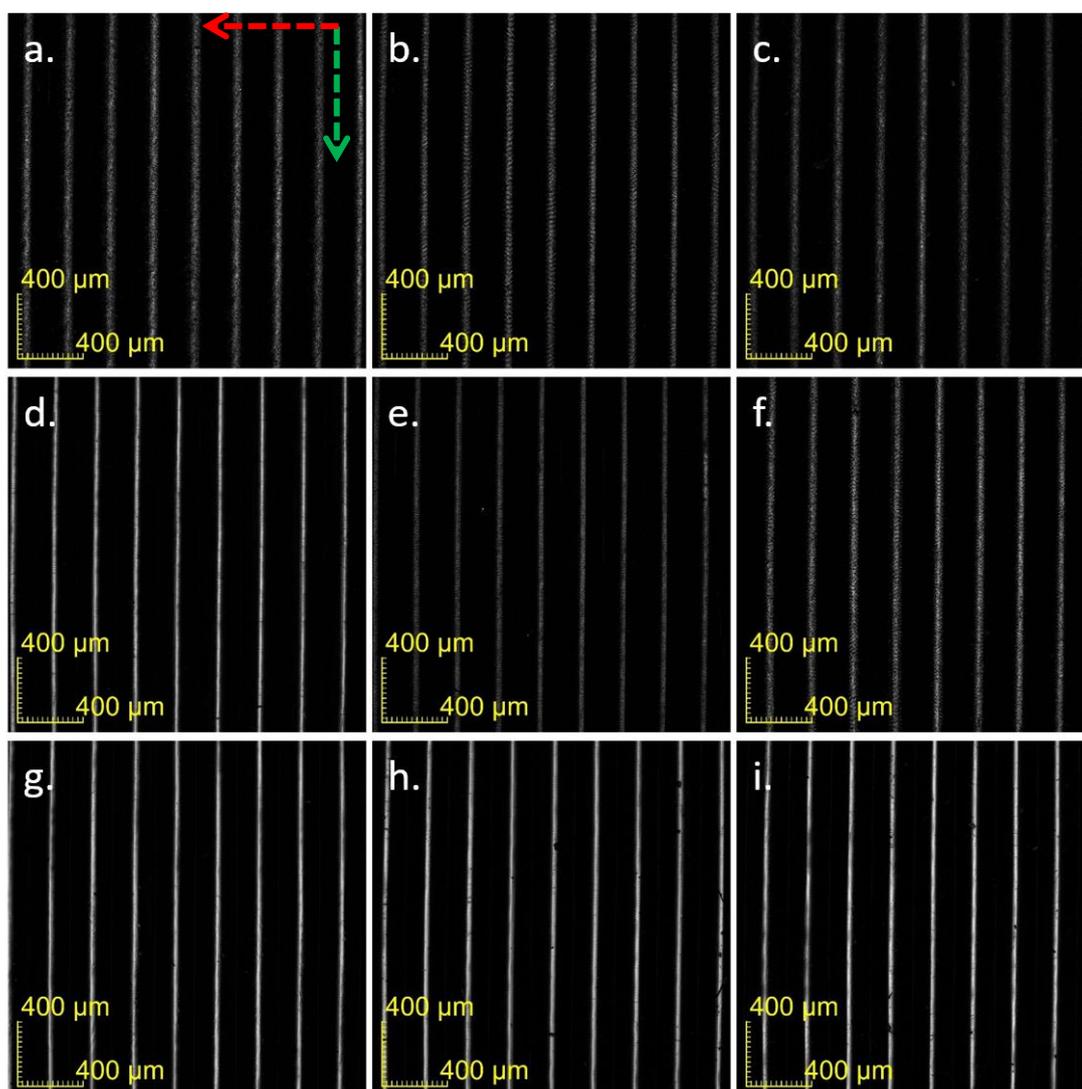


Figura 4.56 – Imagens obtidas por microscopia confocal de varredura a laser da superfície dos corpos de prova de flexão impressos em PLA N nas condições: a. 190_60, b. 195_53, c. 195_67, d. 208_50, e. 205_60, f. 208_60, g. 220_53, h. 220_67 e i. 225_60.

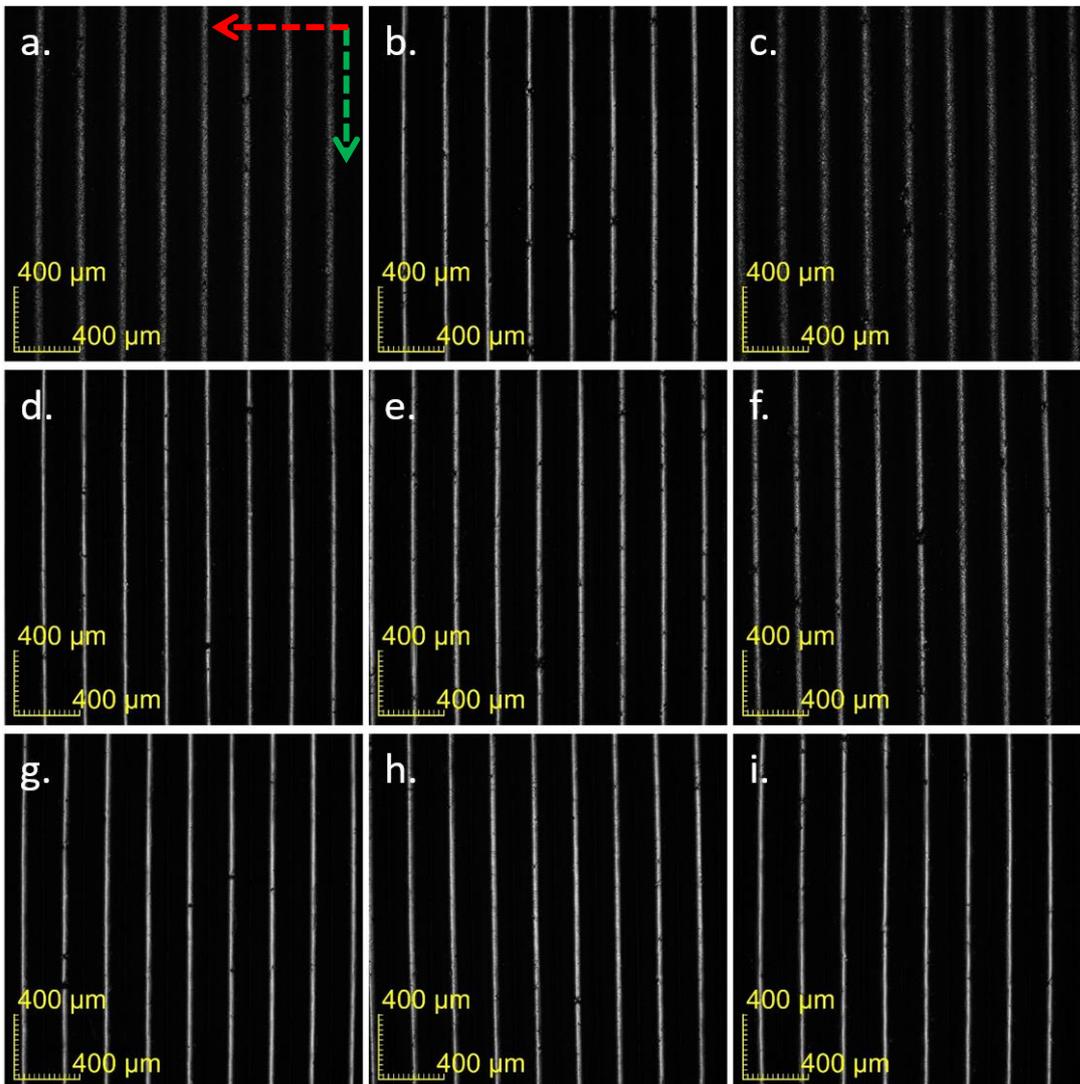


Figura 4.57 – Imagens obtidas por microscopia confocal de varredura a laser da superfície dos corpos de prova de flexão impressos em PLA B nas condições: a. 190_60, b. 195_53, c. 195_67, d. 208_50, e. 205_60, f. 208_60, g. 220_53, h. 220_67 e i. 225_60.

Para facilitar a observação da variação da rugosidade na superfície dos filamentos impressos em diferentes condições, na Figura 4.58 e na Figura 4.59 estão os perfis de rugosidade dos filamentos impressos (obtida paralelamente à superfície dos mesmos, direção da seta verde) obtidos a partir da microscopia confocal do PLA N e PLA B, respectivamente.

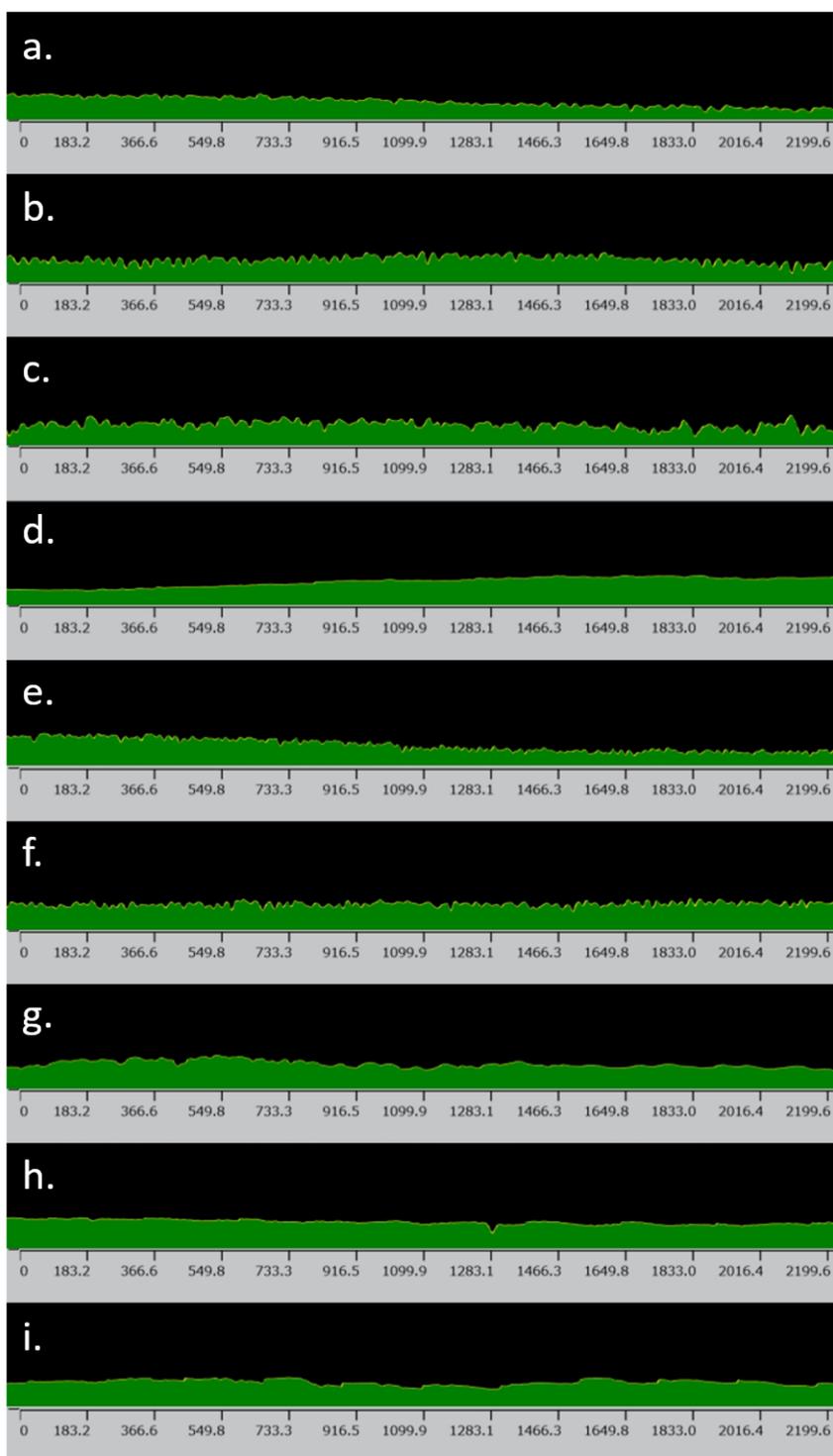


Figura 4.58 – Perfis de rugosidade da superfície paralela dos filamentos impressos obtidos por microscopia confocal de varredura a laser da superfície dos corpos de prova de flexão impressos em PLA N nas condições: a. 190_60, b. 195_53, c. 195_67, d. 208_50, e. 205_60, f. 208_60, g. 220_53, h. 220_67 e i. 225_60.

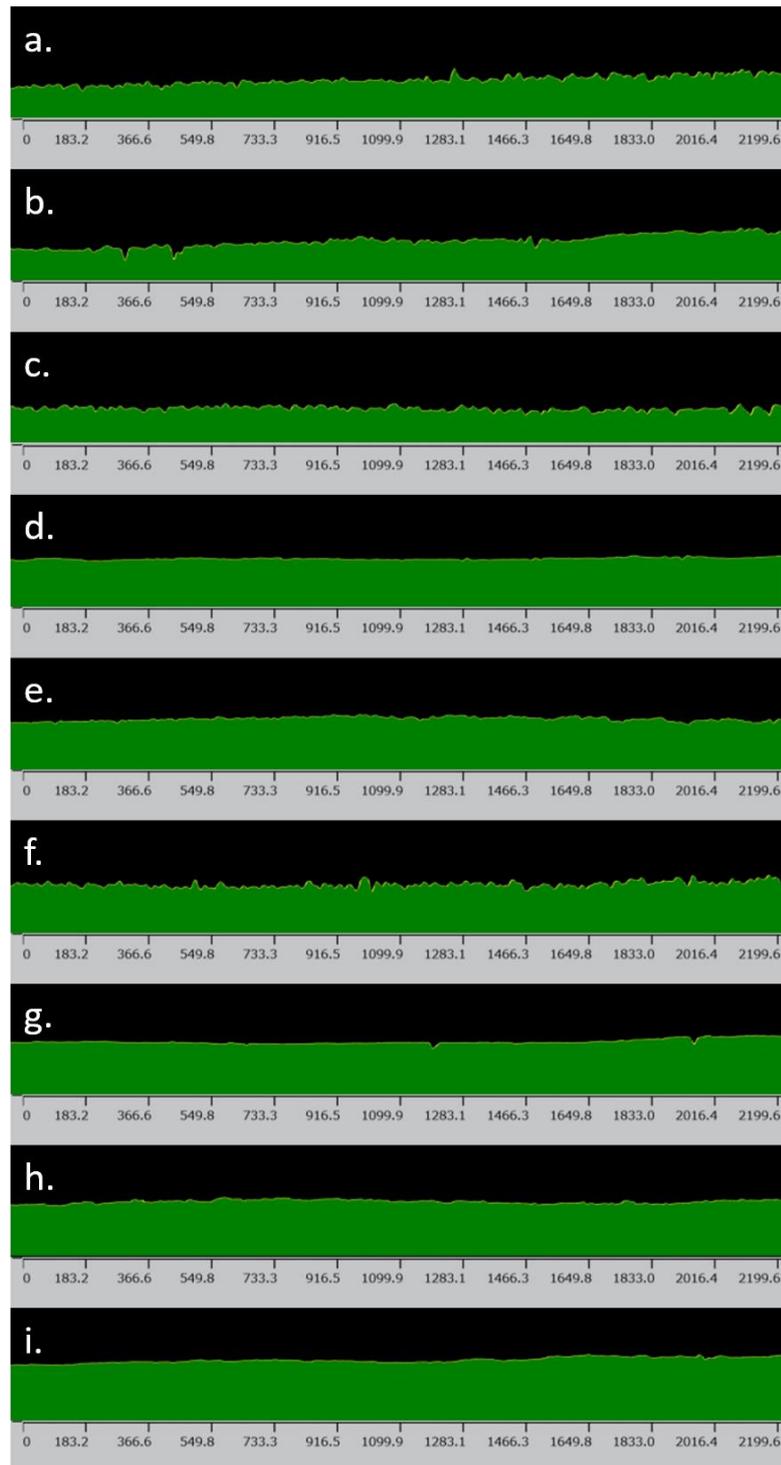


Figura 4.59 – Perfis de rugosidade da superfície paralela dos filamentos impressos obtidos por microscopia confocal de varredura a laser da superfície dos corpos de prova de flexão impressos em PLA B nas condições: a. 190_60, b. 195_53, c. 195_67, d. 208_50, e. 205_60, f. 208_60, g. 220_53, h. 220_67 e i. 225_60.

É possível observar a mudança no perfil de rugosidade do filamento ao alterar as condições de impressão, sendo que novamente o perfil com menores oscilações é o da amostra impressa a 208°C e 50 mm/s (Figura 4.58.d e Figura 4.59.d). Apesar de não serem tão lisos, os perfis das amostras impressas a 220 e 225°C (Figura 4.58.g, Figura 4.58.h, Figura 4.58.i, Figura 4.59.g, Figura 4.59.h e Figura 4.59.i) também mostram menores oscilações ao longo da superfície do filamento impresso.

Essa rugosidade observada nas superfícies pode ser associada a um fenômeno comumente observado na extrusão devido à elasticidade dos polímeros, denominado pele de cação, conforme já mencionado. Este fenômeno é caracterizado por uma irregularidade superficial com padrão ondulado que se forma perpendicularmente à direção de fluxo. Para a maioria dos polímeros extrudados através de matrizes capilares, este efeito ocorre para níveis de tensões críticas de no mínimo 0,14 MPa [15; 84–86], podendo esse valor ser aumentado com o uso de aditivos, lubrificantes e agentes de processamento. A origem deste fenômeno se dá próximo à saída da matriz: ao sair da matriz, o fluxo do polímero sofre uma mudança abrupta de velocidade, pois o material deixa de estar confinado dentro das paredes da matriz e fica livre para fluir, como consequência o perfil de velocidades se altera e as camadas mais próximas à parede da matriz sofrem uma aceleração crítica. Como o fundido é viscoelástico, a componente elástica atua restringindo essa aceleração, fazendo surgir forças de tensão perto da superfície. Eventualmente, essas forças superam a tensão do fundido e a superfície do extrudado se rasga, liberando as tensões [15; 84–86].

Com os valores da faixa de taxa de cisalhamento (1000 e 1600 s⁻¹) e da viscosidade (60 e 200 Pa.s) do material durante o processo de impressão 3D por FFF obtidos no item 4.1.1 e no item 4.2.2.1, é possível calcular a tensão a qual o material é submetido por meio da equação (2.1). Assim, tem-se que a faixa de tensão aplicada ao material na saída do bico de impressão está entre 60 e 320 MPa, bastante acima do mínimo necessário para que o efeito de pele de cação ocorra [15; 84–86].

Esse fenômeno é observado nas baixas temperaturas de impressão porque, como observado nas propriedades reológicas em regime permanente (item 4.2.2.1), a diferença de tensões normais é maior para temperaturas menores. Dessa forma, acredita-se que o nível dessas tensões seja superior à tensão crítica que provoca o aparecimento da pele de cação. Ao aumentar a temperatura de impressão para 208°C e diminuir a velocidade de impressão para 50 mm/s, diminui-se tanto a viscosidade do material como o nível de diferença de tensões normais, além de diminuir a aceleração que o polímero sofre ao sair do bico de impressão. Como consequência disso, acredita-se que o nível das tensões que surgem no material, em resposta à aceleração do polímero na saída da matriz, é menor do a tensão crítica necessária para a ocorrência da pele de cação, sendo esse o motivo dela não ser observada nestas condições de impressão (a superfície é mais lisa e brilhante). Ao aumentar a velocidade de impressão mantendo a temperatura de impressão a 208°C, aumenta-se a aceleração do material na saída da matriz, aumentando as tensões resultantes a níveis superiores à tensão crítica, ocorrendo novamente o fenômeno de pele de cação observado. Conforme indicado por Vlachopoulos e Strutt [84], a redução da viscosidade do material por meio do aquecimento do mesmo é indicado como uma das formas de reduzir ou adiar a ocorrência da pele de cação. Assim, para temperaturas de impressão maiores (220 e 225°C), a viscosidade do material diminui, assim como a primeira diferença de tensões normais, sendo por isso que as superfícies dos filamentos observadas são mais lisas e com menor rugosidade.

Na Figura 4.60 estão os perfis de rugosidade perpendicular à direção de impressão (direção da seta vermelha) tanto do PLA N como do PLA B. Como os perfis observados para todas as condições de impressão foram muito parecidos, optou-se por colocar nesta figura apenas um perfil representativo para cada material.

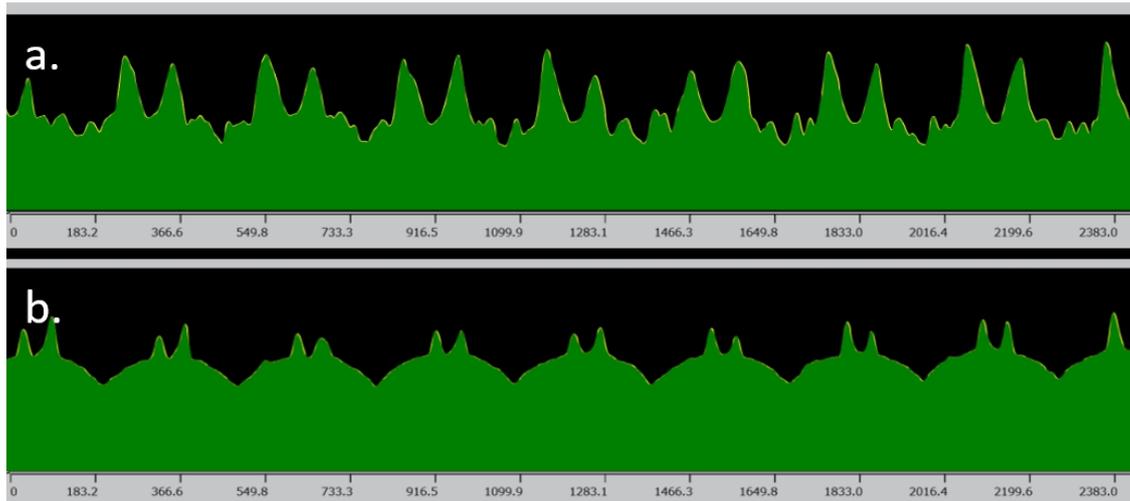


Figura 4.60 – Perfis de rugosidade perpendicular à direção de impressão dos filamentos, obtidos por microscopia confocal de varredura a laser da superfície dos corpos de prova de flexão impressos em a. PLA N e b. PLA B.

Nestes perfis é possível observar um padrão de amplitude e período que correspondem às camadas impressas. Além disso, também é possível observar que o perfil obtido para as amostras impressas em PLA B é mais definido e fica muito evidente o padrão das calotas esféricas que correspondem a cada camada impressa. No entanto, o mesmo não é observado no perfil obtido para as amostras impressas em PLA N. Novamente, acredita-se o motivo desta diferença seja uma limitação do uso da técnica para polímeros transparentes e translúcidos, devido à diferença na interação da luz do laser do microscópio confocal com o material. Assim, o perfil resultante para o PLA N pode ter influência dessa interação, não condizendo com o formato real, o que é corroborado pelas imagens da Figura 4.61, que foram obtidas por MEV.

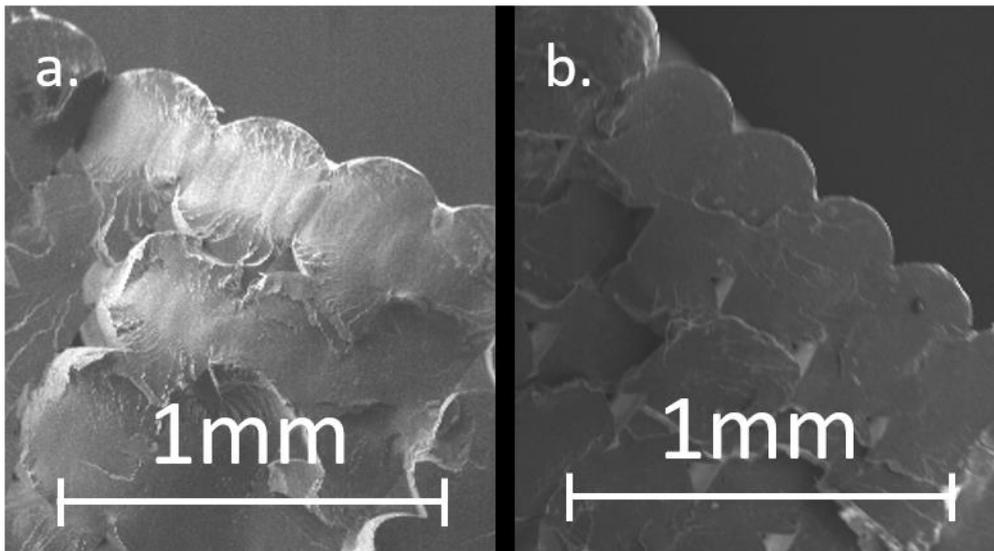


Figura 4.61 – Imagens obtidas por MEV, evidenciando o perfil das camadas mais externas das amostras impressas em: a. PLA N e b. PLA B.

Na Tabela 4.33 estão os valores da distância média (D_L) entre dois vales consecutivos, ou seja, a distância entre filamentos impressos consecutivos, mais especificamente em camadas consecutivas. Dessa forma, os valores de D_L observados podem corresponder ao diâmetro médio do filamento mais externo de cada camada impressa. Nota-se que todas as condições de impressão e ambos os materiais estudados apresentaram valores muito próximos de D_L , em torno de $295 \mu\text{m}$, próximo ao valor nominal escolhido para a altura de cada camada, que foi de $0,3 \text{ mm}$ (ou seja, $300 \mu\text{m}$). Isso indica que a impressora possui capacidade para manter um certo controle das dimensões nominais mesmo variando parâmetros como temperatura e velocidade de impressão.

Tabela 4.33 – Distância entre camadas (D_L) obtidas a partir do perfil de rugosidade perpendicular à direção de impressão dos filamentos.

Condição	PLA N	PLA B
	D_L (μm)	D_L (μm)
190_60	297,0 \pm 6,5	294,1 \pm 7,7
195_53	295,5 \pm 6,0	296,4 \pm 5,5
195_67	300,2 \pm 4,9	298,4 \pm 5,4
208_50	298,8 \pm 15,5	299,6 \pm 4,8
208_60	292,8 \pm 8,9	294,0 \pm 6,5
208_70	293,7 \pm 8,1	298,4 \pm 7,7
220_53	300,1 \pm 8,5	293,4 \pm 4,2
220_67	300,3 \pm 2,3	295,4 \pm 4,4
225_60	292,6 \pm 13,0	293,0 \pm 7,8

Observa-se também na Tabela 4.33 que a variação da distância média (D_L) é em geral menor para as amostras de PLA B, o que poderia indicar que há menor variação no diâmetro dos filamentos impressos com este material. Neste caso, pode-se pensar que a presença do pigmento na matriz de PLA, apesar de não afetar as propriedades reológicas, pode garantir o formato e dimensão dos filamentos impressos em PLA B devido à maior taxa de cristalinidade deste material quando comparado ao PLA N. Assim, uma hipótese é de que a melhor qualidade de impressão do ABS devido ao seu comportamento elástico ligeiramente superior, observada na primeira etapa deste estudo, pode ser compensada no PLA pela maior cinética de cristalização ao adicionar o pigmento branco. O acabamento superficial de peças impressas mais complexas também foi avaliado para o PLA N e PLA B nas diferentes temperaturas e velocidades de impressão estudadas.

4.2.4.5.2. ANÁLISE SUPERFICIAL E DIMENSIONAL DE PADRÕES DE CALIBRAÇÃO IMPRESSOS

Os detalhes que foram medidos nos padrões de calibração foram os mesmos avaliados na primeira etapa deste estudo (Figura 4.28): (i) diâmetro externo e (ii) interno do furo da chaminé, (iii) diâmetro interno do tubo do escovém, (iv) largura da caixa presente no convés, (v) janela retangular frontal e (vi) diâmetro interno da janela circular traseira.

Na Figura 4.62 há um gráfico que permite comparar as dimensões nominais com as medidas dos detalhes dos padrões de calibração impressos. Embora todas as condições de impressão adotadas neste trabalho tenham gerado uma variação dimensional em relação às medidas nominais do #3DBenchy, é possível notar que as peças impressas em PLA B apresentaram uma maior estabilidade dimensional do que as impressas em PLA N, tanto com menores barras de erros observadas como com menores variações nas medidas com a variação das condições de impressão. Tal observação se torna crítica para as medidas aferidas na altura da janela retangular dianteira (v_b) e no diâmetro da janela circular traseira (iv), principalmente para o PLA N impresso a 208°C e a 70 mm/s, onde se observa a maior variação da medida aferida em relação à dimensão nominal.

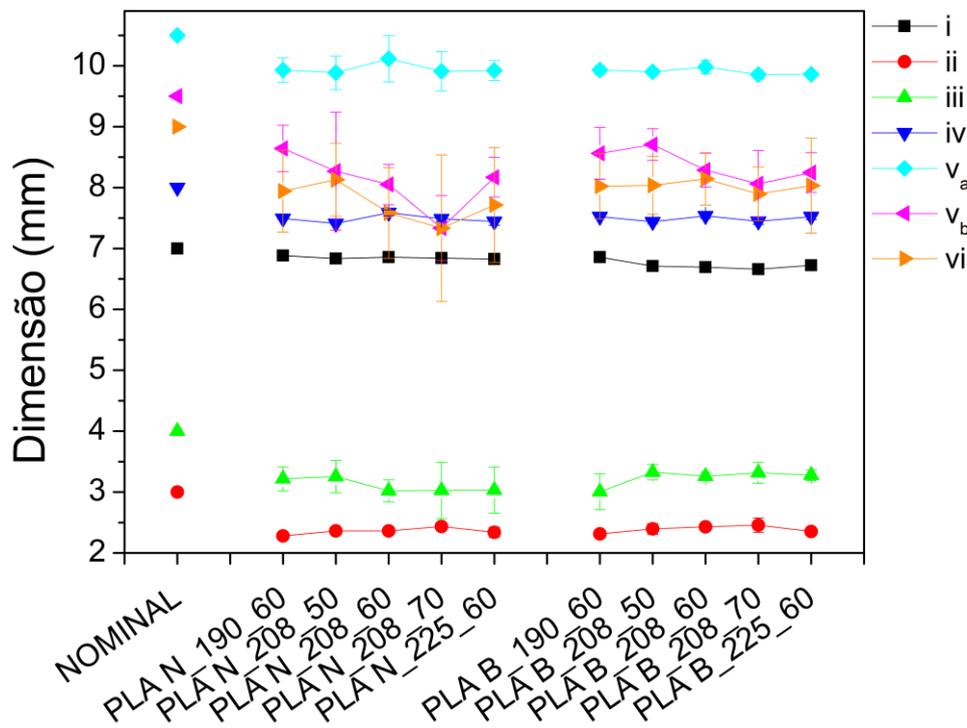


Figura 4.62 – Dimensões medidas dos cinco detalhes críticos do padrão de calibração #3DBenchy.

Assim como no item 4.1.3.2, observa-se que há uma maior estabilidade dimensional das partes impressas em um corte do plano xy (caixa no convés, iv, e furo da chaminé, iii e ii), tanto para o PLA N como para o PLA B. O mesmo comportamento foi observado para as amostras cúbicas estudadas na primeira etapa deste estudo e para os corpos de flexão estudados nesta segunda etapa. Este resultado corrobora com a ideia de que o comportamento reológico do polímero não tem elevada influência na estabilidade dimensional quando a construção do objeto se dá na direção z (direção de crescimento da amostra) e está apoiada no plano xy durante a impressão.

Em contrapartida, a análise de um corte do objeto em um plano xz ou yz (janela circular traseira, janela retangular frontal e tubo do escovém), permite observar a existência de não conformidades dimensionais das peças, como é possível ver pelo aumento do desvio padrão das medidas e também pela grande variação das dimensões entre as condições impressão. A variação

dimensional foi mais pronunciada para o PLA N, mesmo que ambos os materiais tenham apresentado o mesmo comportamento reológico. Na primeira etapa deste estudo, observou-se que o crescimento da peça na direção z, após descontinuidade de impressão (buraco ou ponte, quando apenas as extremidades são apoiadas) é significativamente dependente da resistência do fundido do polímero, descritos por G' e pela deformação recuperável. Neste caso, o comportamento reológico de ambos os polímeros foi considerado igual. Assim, acredita-se que a maior cinética de cristalização do PLA B comparado ao PLA N também possa colaborar para a diminuição da variação dimensional. A contração dimensional resultante da cristalização pode ter sido pequena (uma vez que não se observou grandes variações entre as medidas feitas no PLA N e PLA B), mas suficiente para compensar a baixa recuperação elástica que este material apresenta.

Nas fotos da Figura 4.63 e da Figura 4.64 estão alguns dos detalhes dos padrões de calibração que foram avaliados. As fotos foram feitas apenas das condições de impressão do ponto central (208_60) e dos extremos de velocidade e temperatura (190_60, 208_50, 208_70, 225_60) a fim de se verificar se a variação dos limites para o ponto central provocaria alterações visuais nas peças impressas. A variação dimensional observada na janela retangular frontal e na janela circular traseira, na Figura 4.62, pode ser visualizada nas fotos. A variação da altura da janela retangular em relação ao valor nominal se deve ao aparecimento de uma “barriga” no material impresso nessa região. O surgimento dessa “barriga” resulta do fato de que a parte superior da janela consiste em uma ponte, ou seja, apenas as extremidades são apoiadas no plano xy e o meio é impresso numa região sem apoios, denominada vazio. O material impresso nessa região não tem apoios que o sustentem na posição correta da camada e flui, formando essa deformidade. Já a variação do diâmetro interno da janela circular se deve à deformação na parte superior da janela, causada também pela impressão de ponte desta região. No entanto, observa-se que as deformações geradas no PLA B são

mais discretas do que as do PLA N, justificando o porquê deste último apresentar maiores desvios nas medidas.

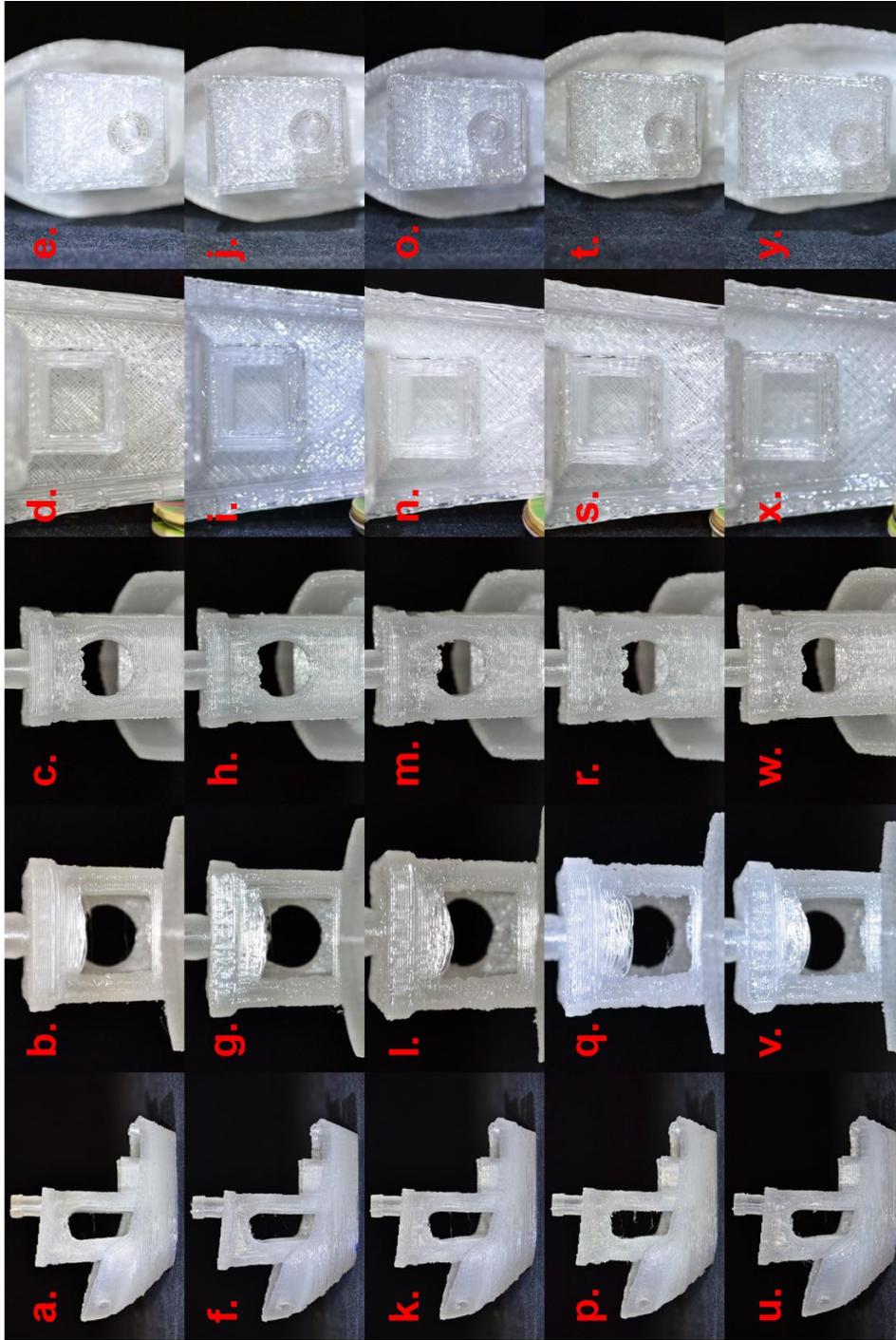


Figura 4.63 – Imagens dos detalhes dos padrões de calibração impressos em PLA N. Nas linhas as fotos estão na seguinte ordem: casco, janela quadrada frontal, janela quadrada traseira, caixa circular traseira e chaminé. As condições de impressão são: a até e: 190 60; f até i: 208 50; k até o: 208 60; n até t: 208 70; e u até v:

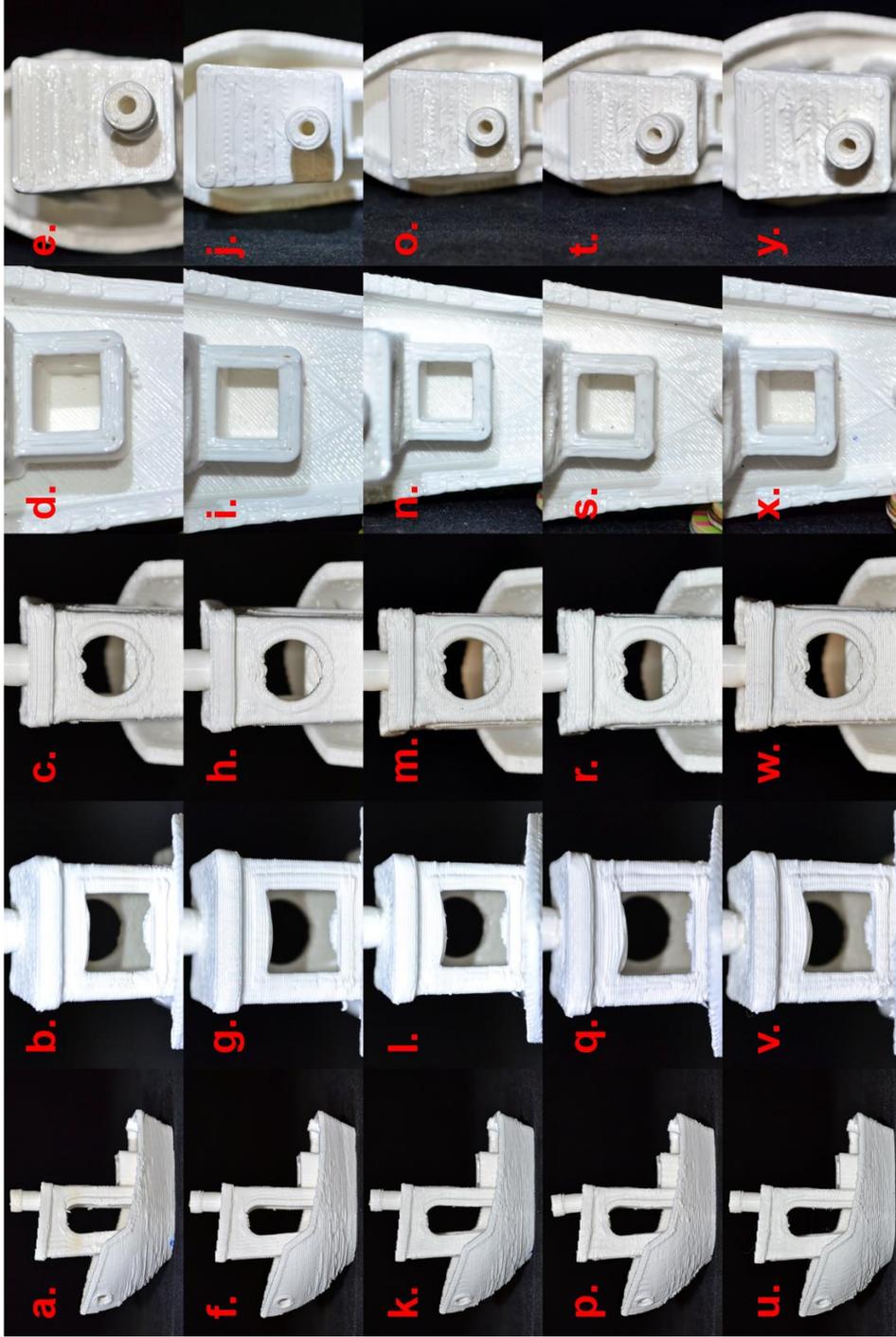


Figura 4.64 – Imagens dos detalhes dos padrões de calibração impressos em PLA B. Nas linhas as fotos estão na seguinte ordem: casco, janela quadrada frontal, janela circular traseira, caixa retangular no convés e chaminé. As condições de impressão são: a até e. 190 60. f até i. 208 50. k até o. 208 60. n até t. 208 70. e u. até v.

A partir da avaliação das fotos é possível observar que o processo de impressão 3D por FFF é bastante sensível à variação de taxa de cisalhamento (Figura 4.63.g *versus* Figura 4.63.l *versus* Figura 4.63.q, por exemplo, nas quais a temperatura foi 208°C e a velocidade de impressão variou de 50 para 60 e 70 mm/s, respectivamente). Tanto na Figura 4.62 como na Figura 4.63 é possível observar que as maiores deformações foram obtidas nas peças impressas a 70 mm/s, velocidade na qual o material é submetido a maior taxa de cisalhamento. Nos padrões de calibração impressos com PLA B há defeitos de manufatura, porém eles são mais discretos e não variam tanto com a variação da velocidade de impressão e temperatura. Assim, os detalhes impressos utilizando o PLA B são mais definidos. Há uma maior dificuldade de resolução na impressão do objeto no plano xz ou yz, conforme já discutido, e estes efeitos são minimizados quando o polímero apresenta maior cinética de cristalização, como é o caso do PLA B.

É importante notar que, embora os polímeros estudados apresentem viscosidades muito próximas na faixa de taxa de cisalhamento utilizada durante a impressão, a qualidade de impressão e a estabilidade dimensional dos padrões não são iguais para ambos os polímeros, mesmo em temperaturas ou velocidades de impressão iguais. É possível observar na Figura 4.63 que apenas o valor de viscosidade em função da taxa de cisalhamento não é suficiente para prever um bom acabamento superficial do impresso. Viscosidades muito próximas não garantiram boa qualidade de impressão para o PLA N. Tanto a deformidade na janela retangular como a deformidade da janela circular podem ser atribuídas à ausência de recuperação elástica e comportamento menos elástico apresentados pelo material. Estes defeitos não foram tão pronunciados para o PLA B (Figura 4.64). Assim, este estudo sugere que tanto o comportamento reológico do polímero como a cinética de cristalização, para um polímero semicristalino, do material impresso influenciam na estabilidade dimensional, na qualidade de impressão e nas propriedades mecânicas em flexão do objeto obtido através de FFF.

5 CONCLUSÕES

O principal objetivo deste estudo, avaliar reologicamente os materiais termoplásticos comerciais utilizados em manufatura aditiva por deposição do fundido (FFF), foi alcançado. Para tanto, foi necessária uma primeira etapa na qual foi feito o modelamento matemático da taxa de cisalhamento aplicada ao material no bico de impressão para determinar a faixa de cisalhamento e o melhor modelamento reológico que descrevesse o comportamento do material sob fluxo durante a impressão 3D, na impressora utilizada. Verificou-se que a faixa de cisalhamento calculada corresponde à região na qual o material se comporta de acordo com a Lei das Potências, confirmando o que alguns autores afirmavam.

As propriedades reológicas em regime permanente, dinâmico e de recuperação elástica dos materiais estudados juntamente com a avaliação da qualidade superficial de modelos de calibração impressos permitiram observar que o processo de impressão 3D é bastante sensível à variação da taxa de cisalhamento. Materiais com maior elasticidade, como o ABS, tendem a apresentar melhor qualidade superficial de impressão, uma vez que a componente elástica permite uma maior recuperação das deformações impostas durante o processamento.

O estudo reológico em regime permanente, dinâmico e de recuperação elástica do PLA N e do PLA B evidenciaram que, de uma maneira geral, o pigmento não altera as propriedades elásticas em regime permanente e de recuperação elástica.

Por meio do estudo da cinética de cristalização foi possível observar que o pigmento utilizado para dar a coloração branca ao PLA N altera a cinética de cristalização da matriz de PLA, levando a um maior potencial de cristalinidade do material. Além disso, o pigmento também reduz o tamanho do cristal observado, favorece a cristalização da fase α e altera a morfologia dos cristais

observados. Por meio da cinética de cristalização induzida por fluxo foi possível observar que a aplicação de um fluxo favorece o estiramento das cadeias poliméricas, induzindo a cristalização do material em temperaturas mais elevadas.

A avaliação da massa molar dos materiais antes e depois da impressão permitiu observar que parâmetros diferentes de processamento não levam a uma redução significativa da massa molar para o PLA N. No entanto, a degradação do PLA B é mais significativa porque o material inicial (filamento) já se apresenta levemente mais degradado, gerando um ambiente possivelmente mais ácido que favoreceu o processo de degradação auto-catalítico do PLA.

A avaliação da cristalinidade em diferentes regiões dos corpos de prova indica que os diferentes fluxos térmicos nas regiões do impresso levam a uma variação na cristalinidade ao longo da altura da peça.

As análises no MEV permitiram observar que maiores temperaturas de impressão resultam em maiores interfaces, favorecendo a adesão interfacial, além de aumentar o preenchimento dos espaços entre os filamentos impressos. Como consequência disso, as propriedades mecânicas em flexão observadas para os corpos de prova impressos em temperaturas maiores tendem a serem melhores. No entanto, no caso do PLA B, apenas o aumento da interface entre os filamentos não é suficiente para explicar as propriedades mecânicas deste material. Acredita-se que a cinética de cristalização também pode ter exercido influência neste caso, uma vez que maiores cristalinidades diminuem a quantidade de moléculas disponíveis para a interdifusão interfacial entre os filamentos, diminuindo a adesão interfacial entre os filamentos impresso e a transferência de tensão entre eles, o que reduz a resistência à flexão do PLA B em relação ao PLA N.

As análises de microscopia confocal permitiram observar a ocorrência do fenômeno de pele de cação na superfície dos filamentos impressos em baixas temperatura e em altas velocidades. No entanto, observou-se uma grande

redução da ocorrência deste fenômeno para impressões feitas acima de 220°C, independentemente da velocidade.

Ao avaliar a qualidade superficial de impressão, observou-se que o PLA N é, em geral, mais sensível às condições de impressão que o PLA B. A melhor qualidade de impressão do PLA B em relação ao PLA N pode estar relacionada à maior taxa de cristalização do primeiro, de modo que a contração dimensional resultante da cristalização pode ser suficiente para compensar a baixa recuperação elástica que este material apresenta.

Assim, a grande contribuição deste estudo foi compreender algumas das relações que existem entre as propriedades reológicas, físicas e mecânicas de polímeros comercialmente utilizados para a tecnologia FFF e a qualidade final de impressão (tanto em relação à dimensão, como acabamento superficial e propriedades mecânicas em flexão) de peças por esta tecnologia. Além disso, o estudo da cinética de cristalização dos materiais avaliados também permitiu obter uma maior elucidação do processo de cristalização e resfriamento ao qual o material é submetido durante a impressão por FFF. Enfim, este trabalho concluiu que a qualidade de impressão é função da elasticidade, viscosidade e cristalinidade do material utilizado.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar as variáveis de processo de impressão nas propriedades mecânicas em tração, impacto e compressão;
- Utilizar a simulação computacional para prever o fluxo de calor do material durante o resfriamento das peças impressas, permitindo compreender melhor o processo de cristalização ao longo do corpo de prova na direção de construção do material (direção z);
- Elaborar estudos utilizando a simulação computacional para verificar qual fenômeno prevalece durante o resfriamento: orientação molecular ou cristalização;
- Avaliar a cinética de cristalização isotérmica dos materiais estudados a fim de subsidiar a simulação computacional para análise do mecanismo de cristalização dos polímeros;
- Compreender melhor o mecanismo de cristalização na interface entre os filamentos impressos, a fim de se confirmar a hipótese desenvolvida de que a cristalização diminui a quantidade de moléculas disponíveis para a interdifusão interfacial entre os filamentos;
- Aplicação da metodologia e conhecimentos desenvolvidos neste estudo em outros polímeros semicristalinos comercialmente disponíveis para a manufatura aditiva por deposição do fundido;
- Aplicação da metodologia e conhecimentos desenvolvidos neste estudo em ABSs com diferentes teores dos comonômeros e diferentes elasticidades;
- Análise do comportamento extensional dos materiais, uma vez que há fluxo deste tipo na passagem pelo bico de impressão e durante a deposição das camadas.

7 REFERÊNCIAS

- 1 TURNER, Brian N.; GOLD, Scott A. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: II. Materials, dimensional accuracy, and surface roughness. **Rapid Prototyping Journal**, v. 21, n. 3, p. 250–261, 2015. doi:10.1108/RPJ-02-2013-0017.
- 2 SHAW, Montgomery T. **Introduction to polymer rheology**. Hoboken New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. 395 p. ISBN 9780470388440.
- 3 MCILROY, C.; OLMSTED, P. D. Disentanglement effects on welding behaviour of polymer melts during the fused-filament-fabrication method for additive manufacturing. **Polymer**, v. 123, p. 376–391, 2017. doi:10.1016/j.polymer.2017.06.051.
- 4 KHALIQ, Muhammad Hussam; GOMES, Rui; FERNANDES, Célio; NÓBREGA, João; CARNEIRO, Olga Sousa; FERRÁS, Luis Lima. On the use of high viscosity polymers in the fused filament fabrication process. **Rapid Prototyping Journal**, v. 23, n. 4, p. 727–735, 2017. doi:10.1108/RPJ-02-2016-0027.
- 5 WOHLERS, Terry. Material Options: An Absence or Abundance? Disponível em: <<https://wohlersassociates.com/MarApr05TCT.htm>>. Acesso em: 8 mai. 2017.
- 6 WITTBRODT, Ben; PEARCE, Joshua M. The effects of PLA color on material properties of 3-D printed components. **Additive Manufacturing**, v. 8, p. 110–116, 2015. doi:10.1016/j.addma.2015.09.006.
- 7 GAO, Wei; ZHANG, Yunbo; RAMANUJAN, Devarajan; RAMANI, Karthik; CHEN, Yong; WILLIAMS, Christopher B.; WANG, Charlie C.L.; SHIN, Yung C.; ZHANG, Song; ZAVATTIERI, Pablo D. The status, challenges, and future of

additive manufacturing in engineering. **Computer-Aided Design**, v. 69, p. 65–89, 2015. doi:10.1016/j.cad.2015.04.001.

8 GIBSON, Ian; ROSEN, David; STUCKER, Brent (Ed.). **Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing**. 2. ed. New York, NY: Springer, 2015. Online-Ressource (XXI, 498. (SpringerLink : Bücher). ISBN 978-1-4939-2113-3.

9 PHAM, Duc Truong; GAULT, Rosemary S. A comparison of rapid prototyping technologies. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v. 38, n. 10, p. 1257–1287, 1998. doi:10.1016/S0890-6955(97)00137-5.

10 WONG, Kaufui V.; HERNANDEZ, Aldo. A Review of Additive Manufacturing. **ISRN Mechanical Engineering**, v. 2012, n. 4, p. 1–10, 2012. doi:10.5402/2012/208760.

11 ASTM F2792-12A. **Terminology for Additive Manufacturing Technologies (Withdrawn 2015)**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2012. Disponível em: <www.astm.org>. Acesso em: 4 abr. 2017.

12 TURNER, Brian N.; STRONG, Robert; GOLD, Scott A. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. **Rapid Prototyping Journal**, v. 20, n. 3, p. 192–204, 2014. doi:10.1108/RPJ-01-2013-0012.

13 BANDYOPADHYAY, Amit; VAHABZADEH, Sahar; SHIVARAM, Anish; BOSE, Susmita. Three-dimensional printing of biomaterials and soft materials. **MRS Bulletin**, v. 40, n. 12, p. 1162–1169, 2015. doi:10.1557/mrs.2015.274.

14 CASAGRANDE, M. V. S. **Projeto de um Cabeçote de Extrusão de uma Máquina de Prototipagem Rápida FDM**. Rio de Janeiro, 2013. 129 p.

- 15 BRETAS, Rosario E. S.; D'ÁVILA, Marcos A. **Reologia de polímeros fundidos**. 2. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005. 257 p. ISBN 978-85-7600-048-8.
- 16 CAMPBELL, Thomas; WILLIAMS, Christopher; IVANOVA, Olga; GARRET, Banning. **Could 3D Printing Change the World?:** Technologies, Potential, and Implications of Additive Manufacturing. 1101 15th Street, NW, Washington, DC 20005, Outubro de 2011. 16 p. Disponível em: <www.acus.org>. Acesso em: 4 abr. 2017.
- 17 NAGARAJAN, Vidhya; MOHANTY, Amar K.; MISRA, Manjusri. Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 6, p. 2899–2916, 2016. doi:10.1021/acssuschemeng.6b00321.
- 18 KULINSKI, Z.; PIORKOWSKA, E. Crystallization, structure and properties of plasticized poly(l-lactide). **Polymer**, v. 46, n. 23, p. 10290–10300, 2005. doi:10.1016/j.polymer.2005.07.101.
- 19 CASTRO-AGUIRRE, E.; IÑIGUEZ-FRANCO, F.; SAMSUDIN, H.; FANG, X.; AURAS, R. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 333–366, 2016. doi:10.1016/j.addr.2016.03.010.
- 20 VUURENS, Hugo. PLA Food Packaging Innovations: Case Study Coffee Capsules. Disponível em: <https://www.slideshare.net/HugoVuurens/corbion-bioplastics-eubp-2105-for-publishing?from_action=save>. Acesso em: 31 mai. 2017.
- 21 GIAMMONA, Gaetano; CRAPARO, Emanuela Fabiola. Biomedical Applications of Polylactide (PLA) and Its Copolymers. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 23, n. 4, 2018. doi:10.3390/molecules23040980.

- 22 TYLER, Betty; GULLOTTI, David; MANGRAVITI, Antonella; UTSUKI, Tadanobu; BREM, Henry. Polylactic acid (PLA) controlled delivery carriers for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 163–175, 2016. doi:10.1016/j.addr.2016.06.018.
- 23 AURAS, Rafael. **Poly(lactic acid):** Synthesis, structures, properties, processing, and applications edited by Rafael Auras ... [et al.]. Hoboken N.J.: Wiley, 2010. xxiii, 499. (Wiley series on polymer engineering and technology). ISBN 978-0-470-29366-9.
- 24 FARAH, Shady; ANDERSON, Daniel G.; LANGER, Robert. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - A comprehensive review. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 367–392, 2016. doi:10.1016/j.addr.2016.06.012.
- 25 ANDROSCH R., SCHICK C., DI LORENZO M.L. Kinetics of Nucleation and Growth of Crystals of Poly(l-lactic acid). In: Di Lorenzo M.; Androsch R. (Org.). **Synthesis, structure and properties of poly(lactic acid)**, Cham: Springer, 2018 (Advances in polymer science, 279). ISBN 978-3-319-64230-7, p. 235–272.
- 26 PUCHALSKI, Michał; KWOLEK, Sylwia; SZPARAGA, Grzegorz; CHRZANOWSKI, Michał; KRUCIŃSKA, Izabella. Investigation of the Influence of PLA Molecular Structure on the Crystalline Forms (α' and α) and Mechanical Properties of Wet Spinning Fibres. **Polymers**, v. 9, n. 12, p. 18, 2017. doi:10.3390/polym9010018.
- 27 ELSAWY, Moataz A.; KIM, Ki-Hyun; PARK, Jae-Woo; DEEP, Akash. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 1346–1352, 2017. doi:10.1016/j.rser.2017.05.143.

- 28 GORRASI, Giuliana; PANTANI, Roberto. Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 5, p. 1006–1014, 2013. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.005.
- 29 SPERANZA, V.; MEO, A. de; PANTANI, R. Thermal and hydrolytic degradation kinetics of PLA in the molten state. **Polymer Degradation and Stability**, v. 100, p. 37–41, 2014. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.031.
- 30 CODARI, F.; LAZZARI, S.; SOOS, M.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M.; MOSCATELLI, D. Kinetics of the hydrolytic degradation of poly(lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 11, p. 2460–2466, 2012. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.026.
- 31 WIEBECK, Hélio; HARADA, Júlio. **Plásticos de engenharia**. São Paulo: Artliber, 2005. 349 p. ISBN 9788588098275.
- 32 INSTITUTO MEXICANO DEL PLÁSTICO INDUSTRIAL. **Enciclopedia del Plástico**. Mexico: Instituto Mexicano del Plástico Industrial, S.C., 1997. 492 p.
- 33 THREEPOP NATKUL, P.; TEPPINTA, W.; SOMBATSOMPOP, N. Effect of co-monomer ratio in ABS and wood content on processing and properties in wood/ABS composites. **Fibers and Polymers**, v. 12, n. 8, p. 1007–1013, 2011. doi:10.1007/s12221-011-1007-2.
- 34 CENTRE FOR INDUSTRY EDUCATION COLLABORATION. Polymers: an overview. Disponível em: <<http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polymers-an-overview.html>>. Acesso em: 25 jun. 2017.

- 35 FRED FISCHER. Themoplastics: The Best Choice for 3D Printing: Why ABS is a Good Choice for 3D Printing and When to use Another Thermoplastic. Acesso em: 3 jun. 2018.
- 36 MORRISON, Faith A. **Understanding rheology**. New York: Oxford University Press, 2001. 545 p. (Topics in chemical engineering, XII). ISBN 0195141660.
- 37 SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. 4. ed. Hoboken New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. 845 p. ISBN 047170606X.
- 38 GUILHERME BARRA. Apostila de Processos 4: Parte 1: Fundamentos de Reologia de Materiais Poliméricos. Disponível em: <<http://www.ifba.edu.br/professores/edler/ENG%20520%20-%20McFluidos/Fundamentos%20Reologia%20polimeros.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2018.
- 39 RAMANATH, H. S.; CHUA, C. K.; LEONG, K. F.; SHAH, K. D. Melt flow behaviour of poly-epsilon-caprolactone in fused deposition modelling. **Journal of materials science. Materials in medicine**, v. 19, n. 7, p. 2541–2550, 2008. doi:10.1007/s10856-007-3203-6.
- 40 BELLINI, Anna; GÜÇERİ, Selçuk; BERTOLDI, Maurizio. Liquefier Dynamics in Fused Deposition. **Journal of Manufacturing Science and Engineering**, v. 126, n. 2, p. 237, 2004. doi:10.1115/1.1688377.
- 41 ORTEGA, Z.; ALEMÁN, M. E.; BENÍTEZ, A. N.; MONZÓN, M. D. Theoretical–experimental evaluation of different biomaterials for parts obtaining by fused deposition modeling. **Measurement**, v. 89, p. 137–144, 2016. doi:10.1016/j.measurement.2016.03.061.
- 42 COSTA, S. F.; DUARTE, F. M.; COVAS, J. A. Estimation of filament temperature and adhesion development in fused deposition techniques.

Journal of Materials Processing Technology, v. 245, p. 167–179, 2017.
doi:10.1016/j.jmatprotec.2017.02.026.

43 CICALA, Gianluca; LATTERI, Alberta; DEL CURTO, Barbara; LO RUSSO, Alessio; RECCA, Giuseppe; FARÈ, Silvia. Engineering thermoplastics for additive manufacturing: a critical perspective with experimental evidence to support functional applications. **Journal of applied biomaterials & functional materials**, v. 15, n. 1, p. 0, 2017. doi:10.5301/jabfm.5000343.

44 TYMRAK, B. M.; KREIGER, M.; PEARCE, J. M. Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions. **Materials & Design**, v. 58, p. 242–246, 2014.
doi:10.1016/j.matdes.2014.02.038.

45 YANG, Chuncheng; TIAN, Xiaoyong; LI, Dichen; CAO, Yi; ZHAO, Feng; SHI, Changquan. Influence of thermal processing conditions in 3D printing on the crystallinity and mechanical properties of PEEK material. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 248, p. 1–7, 2017.
doi:10.1016/j.jmatprotec.2017.04.027.

46 NGUYEN, Ngoc A.; BOWLAND, Christopher C.; NASKAR, Amit K. A general method to improve 3D-printability and inter-layer adhesion in lignin-based composites. **Applied Materials Today**, v. 12, p. 138–152, 2018.
doi:10.1016/j.apmt.2018.03.009.

47 BENWOOD, Claire; ANSTEY, Andrew; ANDRZEJEWSKI, Jacek; MISRA, Manjusri; MOHANTY, Amar K. Improving the Impact Strength and Heat Resistance of 3D Printed Models: Structure, Property, and Processing Correlations during Fused Deposition Modeling (FDM) of Poly(Lactic Acid). **ACS Omega**, v. 3, n. 4, p. 4400–4411, 2018. doi:10.1021/acsomega.8b00129.

- 48 HAN, S.; WANG, K. K. Shrinkage Prediction for Slowly-Crystallizing Thermoplastic Polymers in Injection Molding. **International Polymer Processing**, v. 12, n. 3, p. 228–237, 1997. doi:10.3139/217.970228.
- 49 CHANG, R. Y.; TSAUR, B. D. Experimental and theoretical studies of shrinkage, warpage, and sink marks of crystalline polymer injection molded parts. **Polymer Engineering and Science**, v. 35, n. 15, p. 1222–1230, 1995. doi:10.1002/pen.760351505.
- 50 BEATRICE, Cesar Augusto Gonçalves. **Caracterização estrutural e monitoramento ótico da cristalização de nanocompósitos de polietileno de alta densidade com partículas de diferentes geometrias durante a moldagem por injeção**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2014. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/ufscar/7414/1/TeseCAGB.pdf>>. Acesso em: 17 mai. 2018.
- 51 LONG, Yu; SHANKS, Robert A.; STACHURSKI, Zbigniew H. Kinetics of Polymer Crystallisation. **Progress in Polymer Science**, v. 20, n. 4, p. 651–701, 1995. doi:10.1016/0079-6700(95)00002-W.
- 52 BOURQUE, Alexander Jules. **Molecular modeling of polymer crystallization and the effect of nucleating agents**. Cambridge, Massachusetts, 2017. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1721.1/111416>>.
- 53 CRIST, Buckley; SCHULTZ, Jerold M. Polymer spherulites: A critical review. **Progress in Polymer Science**, v. 56, p. 1–63, 2016. doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.11.006.
- 54 SAEIDLOU, Sajjad; HUNEULT, Michel A.; LI, Hongbo; PARK, Chul B. Poly(lactic acid) crystallization. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 12, p. 1657–1677, 2012. doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005.

- 55 JEZIORNY, Andrzej. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c. **Polymer**, v. 19, n. 10, p. 1142–1144, 1978. doi:10.1016/0032-3861(78)90060-5.
- 56 LI, Chenglang; DOU, Qiang. Non-isothermal crystallization kinetics and spherulitic morphology of nucleated poly(lactic acid): Effect of dilithium hexahydrophthalate as a novel nucleating agent. **Thermochimica Acta**, v. 594, p. 31–38, 2014. doi:10.1016/j.tca.2014.08.036.
- 57 WANG, Lei; WANG, Ya-nan; HUANG, Zhi-gang; WENG, Yun-xuan. Heat resistance, crystallization behavior, and mechanical properties of polylactide/nucleating agent composites. **Materials & Design (1980-2015)**, v. 66, p. 7–15, 2015. doi:10.1016/j.matdes.2014.10.011.
- 58 LI, Chenglang; DOU, Qiang; BAI, Zhifei; LU, Quliang. Non-isothermal crystallization behaviors and spherulitic morphology of poly(lactic acid) nucleated by a novel nucleating agent. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 122, n. 1, p. 407–417, 2015. doi:10.1007/s10973-015-4677-y.
- 59 XIE, Xu-Long; SANG, Zi-Hong; XU, Jia-Zhuang; ZHONG, Gan-Ji; LI, Zhong-Ming; JI, Xu; WANG, Ruyin; XU, Ling. Layer structure by shear-induced crystallization and thermal mechanical properties of injection-molded poly(l-lactide) with nucleating agents. **Polymer**, v. 110, p. 196–210, 2017. doi:10.1016/j.polymer.2017.01.004.
- 60 FARAH, Marcelo; BRETAS, Rosario E. S. Characterization of i-PP shear-induced crystallization layers developed in a slit die. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 6, p. 3528–3541, 2004. doi:10.1002/app.13576.
- 61 FENG, Yongqi; MA, Piming; XU, Pengwu; WANG, Ruyin; DONG, Weifu; CHEN, Mingqing; JOZIASSE, Cornelis. The crystallization behavior of poly(lactic acid) with different types of nucleating agents. **International journal**

of biological macromolecules, v. 106, p. 955–962, 2018.

doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.08.095.

62 MARINI, Juliano; BRETAS, Rosario Elida Suman. Influence of shape and surface modification of nanoparticle on the rheological and dynamic-mechanical properties of polyamide 6 nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, v. 53, n. 7, p. 1512–1528, 2013. doi:10.1002/pen.23405.

63 CREATIVETOOLS. #3DBenchy – A Small Giant in the World of 3D Printing. Disponível em: <<http://www.3dbenchy.com/3dbenchy-a-small-giant-in-the-world-of-3d-printing/>>. Acesso em: 19 dez. 2017.

64 STRONG, A. Brent. **Plastics: Materials and processing**. 3. ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2006. 917 p. ISBN 9780131145580.

65 WYPYCH, George. **Handbook of polymers**. Toronto: ChemTec Publishing, 2016. 1 online resource. ISBN 9781927885116.

66 D'AMICO, Anthony; PETERSON, Amy M. An adaptable FEA simulation of material extrusion additive manufacturing heat transfer in 3D. **Additive Manufacturing**, v. 21, p. 422–430, 2018. doi:10.1016/j.addma.2018.02.021.

67 KÖPPLMAYR, Thomas; LUGER, Hans-Jürgen; BURZIC, Ivana; BATTISTI, Markus G.; PERKO, Leonhard; FRIESENBICHLER, Walter; MIETHLINGER, Jürgen. A novel online rheometer for elongational viscosity measurement of polymer melts. **Polymer Testing**, v. 50, p. 208–215, 2016. doi:10.1016/j.polymertesting.2016.01.012.

68 CREATIVETOOLS. #3DBenchy - the Tool to Calibrate and Test Your 3D Printer. Disponível em: <<http://www.instructables.com/id/3DBenchy-The-tool-to-calibrate-and-test-your-3D-pr/>>. Acesso em: 19 dez. 2017.

- 69 CHOI, Gobong; KIM, Sungmin. Adaptive modeling method for 3-D printing with various polymer materials. **Fibers and Polymers**, v. 17, n. 7, p. 977–983, 2016. doi:10.1007/s12221-016-6225-1.
- 70 KANTZ, M. R.; NEWMAN, H. D.; STIGALE, F. H. The skin-core morphology and structure–property relationships in injection-molded polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 16, n. 5, p. 1249–1260, 1972. doi:10.1002/app.1972.070160516.
- 71 NEVES, N. M.; ISDELL, G.; POUZADA, A. S.; POWELL, P. C. On the effect of the fiber orientation on the flexural stiffness of injection molded short fiber reinforced polycarbonate plates. **Polymer Composites**, v. 19, n. 5, p. 640–651, 1998. doi:10.1002/pc.10137.
- 72 XIA, M.; HAMADA, H.; MAEKAWA, Z. Flexural Stiffness of Injection Molded Glass Fiber Reinforced Thermoplastics. **International Polymer Processing**, v. 10, n. 1, p. 74–81, 1995. doi:10.3139/217.950074.
- 73 ZWEIFEL, Hans; MAIER, Ralph-Dieter; SCHILLER, Michael (Ed.). **Plastics additives handbook**. 6. ed. München: Hanser, 2009. 1222 p. ISBN 9783446408012.
- 74 ANDROSCH, René; IQBAL, H. NaeemM.; SCHICK, Christoph. Non-isothermal crystal nucleation of poly (l-lactic acid). **Polymer**, v. 81, p. 151–158, 2015. doi:10.1016/j.polymer.2015.11.006.
- 75 BAI, Hongwei; HUANG, Chunmei; XIU, Hao; ZHANG, Qin; FU, Qiang. Enhancing mechanical performance of polylactide by tailoring crystal morphology and lamellae orientation with the aid of nucleating agent. **Polymer**, v. 55, n. 26, p. 6924–6934, 2014. doi:10.1016/j.polymer.2014.10.059.

- 76 DI LORENZO M.; ANDROSCH R. (ED.). **Synthesis, structure and properties of poly(lactic acid)**. Cham: Springer, 2018. (Advances in polymer science, 279). ISBN 978-3-319-64230-7.
- 77 ZHANG, Jianming; TASHIRO, Kohji; TSUJI, Hideto; DOMB, Abraham J. Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(l-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC. **Macromolecules**, v. 41, n. 4, p. 1352–1357, 2008. doi:10.1021/ma0706071.
- 78 RIGHETTI, Maria Cristina. Amorphous Fractions of Poly(lactic acid). In: DI LORENZO, M. L.; ANDROSCH, R. (Org.). **Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)**, Cham: Springer International Publishing, 2018 (Advances in polymer science. ISBN 978-3-319-64229-1, p. 195–234.
- 79 LI, Hongbo; HUNEAULT, Michel A. Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid). **Polymer**, v. 48, n. 23, p. 6855–6866, 2007. doi:10.1016/j.polymer.2007.09.020.
- 80 TA INSTRUMENTS. Different Colored Parts Made from Comparison of Crystallization Behavior of Different Colored Parts Made from Polypropylene Using a Single DSC Experiment. Disponível em: <<http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA393.pdf>>. Acesso em: 27 mai. 2018.
- 81 KISSINGER, Homer E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 57, n. 4, p. 217, 1956. doi:10.6028/jres.057.026.
- 82 YIN, Yongai; ZHANG, Xiuqin; SONG, Yan; VOS, Sicco de; WANG, Ruyin; JOZIASSE, Cornelis A.P.; LIU, Guoming; WANG, Dujin. Effect of nucleating agents on the strain-induced crystallization of poly(l-lactide). **Polymer**, v. 65, p. 223–232, 2015. doi:10.1016/j.polymer.2015.03.061.

- 83 HARRIS, Angela M.; LEE, Ellen C. Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, n. 4, p. 2246–2255, 2008. doi:10.1002/app.27261.
- 84 VLACHOPOULOS, John; STRUTT, David (Ed.). **The role of rheology in polymer extrusion**, 2013. 25 p.
- 85 EL KISSI, N.; PIAU, J.-M; TOUSSAINT, F. Sharkskin and cracking of polymer melt extrudates. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 68, 2-3, p. 271–290, 1997. doi:10.1016/S0377-0257(96)01507-8.
- 86 MIZUNUMA, Hiroshi; OHATA, Yusuke. Influence of wall boundary conditions on sharkskin. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 228, p. 55–63, 2016. doi:10.1016/j.jnnfm.2015.12.008.
- 87 HODGSON, Gary. Slic3r Manual. Disponível em: <<http://manual.slic3r.org/>>. Acesso em: 27 ago. 2017.

APÊNDICE A

A impressora SETHI3D S3 utilizada permite que algumas variáveis sejam definidas e alteradas durante o processo de fatiamento. Essas variáveis são designadas e explicadas a seguir [87].

- **Altura da camada** é a espessura de cada camada e é o passo dado ao longo do eixo vertical antes da extrusão de uma nova camada em cima da anterior. Existem vários fatores que influenciam a altura da camada:
 - Resolução desejada – Quanto maior a resolução desejada, melhor é o acabamento da peça impressa e menor é a altura das camadas impressas.
 - Velocidade de impressão - Camadas mais finas resultam em impressões mais lisas (sem que as camadas fiquem muito evidentes na superfície da peça), mas a impressão demorará mais porque a extrusora deve percorrer o mesmo caminho mais vezes.
- **Perímetro** define o número mínimo de paredes que a impressão terá. O recomendado é que as peças tenham paredes de no mínimo dois perímetros para garantir a estabilidade dimensional.
- **Densidade de preenchimento** é definida numa escala de 0 a 100%. As camadas superiores e inferiores, que delimitam o modelo, são geralmente preenchidas com um padrão de camadas sólidas (100%). Para a maioria dos casos, não faz sentido que o modelo inteiro seja preenchido com 100% de plástico, pois isso seria um desperdício de material e de tempo. Ao invés disso, a maioria dos modelos podem ser preenchidos com uma menor quantidade de material, que ficará entre as camadas superiores e inferiores 100% preenchidas.
- **Padrão de preenchimento** é uma escolha que deve ser feita de acordo com o tipo de modelo impresso, rigidez estrutural

desejada, velocidade de impressão e até mesmo escolhas pessoais. Os padrões mais comumente utilizados são o retilíneo, linear e *honeycomb*, sendo que este último fornece uma maior rigidez à peça, mas também despende maior tempo de impressão que os demais.

- **Material de suporte** é utilizado no caso de peças que em algum momento irão exigir pontes ou a impressão de material no ar, o qual geralmente cai ou não é impresso corretamente. Assim, com a geração de material de suporte pela impressora, estruturas adicionais serão impressas próximas ao objeto original, de modo a sustentar as partes que seriam impressas no ar. É possível determinar a densidade que esse suporte terá, o que tem influência direta no tempo de impressão e também na facilidade de remoção do suporte posteriormente.
- **Camadas *raft*** são camadas adicionais colocadas por baixo do modelo que podem ajudar em impressões sem uma cama aquecida ou quando a primeira camada não é muito plana. Essas camadas não são muito recomendadas e devem ser removidas após a impressão.
- **Velocidade**
 - Do perímetro – velocidade para fazer o contorno do modelo. Pode ser favorável que essa velocidade de impressão seja ligeiramente mais lenta de modo que a pele externa da impressão tenha menos imperfeições.
 - Preenchimento – Como o preenchimento fica no interior da peça e raramente é visível, ele pode ser impresso em velocidades um pouco maiores. No entanto, é importante ressaltar que velocidades maiores resultam em extrusões de menor espessura, podendo comprometer como as camadas irão aderir entre si.
 - Viagem (*travel*) – A transição entre o final de uma extrusão e o início da próxima deve ser realizada o mais rápido que

a impressora permitir, a fim de minimizar problemas gerados por gotejamento de excesso de material no bico.

- **Largura do *Brim*** é a largura de uma borda adicional usada para que a primeira camada tenha mais perímetros, aumentando a área superficial desta camada e a fixação da mesma à mesa de impressão, reduzindo problemas de empenamento da peça. Essa borda adicional deve ser removida após a finalização da peça.
- **Diâmetro do filamento** é o diâmetro do material alimentado na impressora. Ele é importante para que a impressora possa calcular a quantidade de material utilizada durante a impressão de uma peça, de modo a fornecer material suficiente para uma impressão de qualidade.
- O **multiplicador de extrusão** permite um ajuste fino da taxa de fluxo de extrusão. Ele varia a quantidade de plástico que sai durante a impressão e deve ser alterado em passos muito pequenos, pois gera efeitos muito visíveis.
- **Temperatura de impressão** é a temperatura mantida no bico extrusor. Ela é importante pois define se o material sólido alimentado estará fundido ou não antes de sair pelo bico extrusor durante a impressão, determinando o comportamento do fundido. Além disso, o material que sai do bico extrusor deve ter uma temperatura suficientemente alta para garantir a adesão da próxima camada impressa. No entanto, é importante que essa temperatura não degrade o material, garantindo as propriedades mecânicas da peça impressa.
- **Diâmetro do bico extrusor** é importante pois determina a máxima altura da camada, mínima resolução, possível.
- **Retração** é importante pois durante as extrusões o material pode escorrer devido à gravidade. Para evitar isso, é possível que o filamento seja retraído levemente entre as extrusões, durante a movimentação do cabeçote de extrusão.

APÊNDICE B

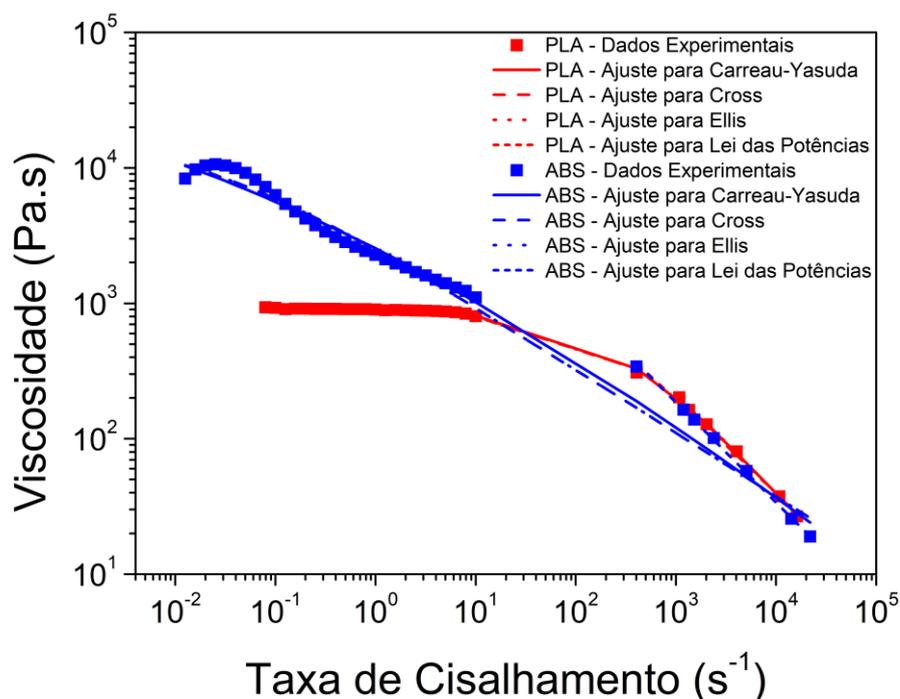


Figura A.65 – a. Viscosidade em função da taxa e b. primeira diferença de tensões normais do ABS a 235°C e do PLA a 210°C.

Tabela A.34 – Parâmetros reológicos obtidos pelo ajuste de Carreau-Yassuda: ABS a 235°C e PLA a 210°C.

Amostra	η_0 (Pa.s)	a	λ (s)	n	R^2
PLA	928	0,72	0,01	0,35	0,999
ABS	116 500*	0,15	12,14	0,37	0,965

*O valor estimado de η_0 , de acordo com a média dos valores iniciais de viscosidade, é de 11 000 Pa.s.

Tabela A.35 – Parâmetros reológicos obtidos pelos ajustes de Ellis e Cross: ABS a 235°C e PLA a 210°C.

Amostra	η_0 (Pa.s)	η_0/τ^*	n	$\tau_{1/2}$	α	R²
PLA	935	0,007	0,330	142,53	1,670	0,998
ABS	19 460	58,649	0,529	0,017	1,471	0,969