

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

**COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS  
A PARTIR DE POLI(SUCCINATO DE BUTILENO) E RESÍDUOS DE CACAU  
PARA MANUFATURA ADITIVA**

Robson Pinto Araújo

São Carlos-SP  
2023



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

**COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS  
A PARTIR DE POLI(SUCCINATO DE BUTILENO) E RESÍDUOS DE CACAU  
PARA MANUFATURA ADITIVA**

Robson Pinto Araújo

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

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Lidiane Cristina Costa

São Carlos-SP

2023



## **DEDICATÓRIA**

*Dedico este trabalho aos meus filhos, Kewin e Davi, e à minha esposa Kelen,  
pelo companheirismo e incentivo.*

## **VITAE DO CANDIDATO**

Licenciado em Química pela Universidade Federal de São Carlos –  
UFSCar





## 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

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Robson Pinto Araújo, realizada em 26/01/2023.

#### Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Marini (UFSCar)

Profa. Dra. Marília Sônego (UNIFEI)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.





## **AGRADECIMENTOS**

À professora Prof.<sup>a</sup> Dra. Lidiane Cristina Costa pela orientação e apoio durante todas as etapas de desenvolvimento e execução do projeto.

Aos professores Dr. Juliano Marini e Dr. Francys Kley Vieira Moreira pelas contribuições apresentadas durante o exame de qualificação. Ao professor Dr. Juliano Marini, agradeço também pela contribuição com as análises e discussões relacionadas à reologia.

Ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) pela disponibilização dos equipamentos e auxílio com a realização das análises.

À empresa Afinko - Soluções em Polímeros pela disponibilização dos materiais, equipamentos e auxílio com a realização do trabalho.

Ao meu filho Kewin pela ajuda em muitas etapas do projeto.

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



## RESUMO

A manufatura aditiva (MA) tem se desenvolvido muito nos últimos anos, porém, a diversidade de materiais disponíveis para aplicação em suas diferentes técnicas ainda é limitada e poucos materiais biodegradáveis estão disponíveis para o processo de Fabricação por Filamento Fundido (FFF). O Poli(Succinato de Butileno) (PBS) é um polímero biodegradável que pode ser obtido a partir de matéria prima de origem fóssil e/ou de fontes renováveis. O PBS apresenta alta cristalinidade e baixa resistência no estado fundido, características que devem ser controladas para que o material possa ser utilizado para aplicação em processos de FFF. Tais propriedades podem ser alteradas através da inserção de cargas naturais, na forma de partículas, desenvolvendo assim compósitos de baixo custo, com características aprimoradas para a biodegradação e ambientalmente amigáveis. Portanto, esse projeto teve como objetivo desenvolver filamentos a partir da matriz PBS e cascas de amêndoas de cacau (CAC) provenientes de resíduos agroindustriais. Os filamentos foram produzidos por extrusão e suas propriedades foram avaliadas em relação às características reológicas e térmicas. Os compósitos foram conformados através de moldagem por injeção e manufatura aditiva. As propriedades mecânicas foram avaliadas sob tração e o processo de desintegração das peças impressas e injetadas foi avaliado com deposição em solo. Os resultados mostraram que a incorporação de CAC alterou o comportamento reológico da matriz PBS de forma a favorecer os processos de produção dos filamentos e impressão 3D. No entanto, os corpos de prova impressos apresentaram propriedades mecânicas inferiores em comparação com as propriedades de corpos de prova moldados por injeção. A incorporação de frações de CAC resultou em incremento da taxa de desintegração para peças impressas e injetadas.

**Palavras-chave:** Manufatura aditiva; Poli(Succinato de Butileno); Biodegradação; Compósitos; Cascas de amêndoas de cacau (CAC).



## ABSTRACT

### BIODEGRADABLE COMPOSITES FROM POLY(BUTYLENE SUCCINATE) AND COCOA RESIDUES FOR ADDITIVE MANUFACTURING

Additive manufacturing (AM) has developed a lot in recent years, however, the diversity of materials available for application in its different techniques is still limited and few biodegradable materials are available for the Fused Filament Fabrication (FFF) process. Poly(Butylene Succinate) (PBS) is a biodegradable polymer that can be obtained from raw materials of fossil origin and/or from renewable sources. PBS presents high crystallinity and low resistance in the molten state, characteristics that must be controlled so that the material can be used for application in FFF processes. Such properties can be changed through the insertion of natural fillers, in the form of particles, thus developing low-cost composites, with improved characteristics for biodegradation and environmentally friendly. Therefore, this project aimed to develop filaments from the PBS matrix and cocoa bean shells (CBS) from agro-industrial waste. The filaments were produced by extrusion and their properties were evaluated in terms of rheological and thermal characteristics. The composites were formed through injection molding and additive manufacturing. The mechanical properties were evaluated under tensile strength and the disintegration process of the printed and injected parts was evaluated with soil deposition. The results showed that the incorporation of CBS altered the rheological behavior of the PBS matrix in order to favor the filament production processes and 3D printing. However, the printed specimens showed inferior mechanical properties compared to the properties of injection molded specimens. The incorporation of CBS fractions resulted in an increase in the disintegration rate for printed and injected parts.

**Keywords:** Additive manufacturing; Poly(Butylene Succinate); Biodegradation; Composites; Cocoa bean shell (CBS).



## PUBLICAÇÕES

### **Congresso nacional:**

ARAÚJO, R.P.; BEATRICE, C.A.G.; COSTA L.C. Development of biodegradable composites for additive manufacturing using poly(butylene succinate) and cocoa residues. In: 17<sup>th</sup> Brazilian Polymer Conference (17° CBPol), October/November 2023, Joinville-SC, Brazil.





## SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xix
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	5
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Manufatura aditiva e Fabricação por filamento fundido .....	7
3.2 Polímeros biodegradáveis.....	11
3.3 Resíduos da indústria do cacau .....	14
3.4 Poli(Succinato de Butileno) .....	17
3.5 Compósitos e manufatura aditiva.....	21
3.6 Reologia e processo de FFF .....	25
3.7 Comportamento de Cristalização .....	34
3.8 Biodegradabilidade .....	42
4 MATERIAIS .....	49
4.1 Poli(Succinato de Butileno) .....	49
4.2 Cascas de Amêndoas de Cacau.....	49
5 MÉTODOS .....	51
5.1 Granulometria e análise granulométrica.....	52
5.2 Densidade da carga.....	54
5.3 Análise preliminar via Reometria de Torque.....	54
5.4 Análise preliminar - Reometria de placas paralelas.....	55
5.5 Produção de filamentos via extrusão .....	55
5.6 Reometria de placas paralelas.....	57
5.7 Impressão 3D .....	58
5.8 Moldagem por Injeção .....	59
5.9 Análise superficial das amostras.....	59

5.10	Análise da dispersão de cargas .....	60
5.11	Propriedades mecânicas.....	60
5.12	Calorimetria Exploratória diferencial (DSC).....	61
5.13	Termogravimetria (TGA) .....	62
5.14	Qualidade de impressão .....	62
5.15	Teste de desintegração.....	63
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	67
6.1	Caracterização da carga .....	67
6.2	Estudo preliminar para avaliação da incorporação da carga e propriedades reológicas das formulações .....	69
6.3	Produção e avaliação dos filamentos.....	75
6.4	Caracterização térmica dos filamentos (TGA).....	82
6.5	Caracterização reológica dos filamentos.....	85
6.6	Conformação dos corpos de prova .....	90
6.7	Qualidade de impressão .....	94
6.8	Análise de morfologia e dispersão de cargas.....	97
6.9	Termogravimetria (TGA) .....	102
6.10	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	106
6.11	Caracterização física .....	113
6.12	Propriedades mecânicas.....	114
6.13	Análise de rugosidade superficial.....	118
6.14	Teste de desintegração.....	121
7	CONCLUSÕES .....	129
8	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	131
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	133
	APÊNDICE A.....	145
	APÊNDICE B.....	151

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 - Descrição de parâmetros utilizados durante impressão via FFF....	9
Tabela 3.2 - Taxas de cisalhamento observadas por diversos autores em FFF .....	29
Tabela 3.3: Pesquisas realizadas com biocompósitos baseados em matriz PBS. .....	46
Tabela 5.1 - Peneiras utilizadas para análise granulométrica das CAC.....	53
Tabela 5.2 - Composições avaliadas em reômetro de torque. ....	54
Tabela 5.3 - Misturas preparadas para processamento por extrusão. ....	55
Tabela 5.4 - Parâmetros de processo utilizados para a produção dos filamentos. .....	57
Tabela 5.5 - Parâmetros de impressão para os corpos de prova.....	58
Tabela 5.6 - Informações do teste de desintegração. ....	66
Tabela 6.1 - Distribuição granulométrica da carga natural. ....	67
Tabela 6.2 - Dimensional dos filamentos produzidos. ....	76
Tabela 6.3 - Frações volumétricas e densidades teóricas dos materiais. ....	77
Tabela 6.4: Resultados de TGA para os filamentos. ....	84
Tabela 6.5 - Resultados de avaliação da qualidade de impressão. ....	95
Tabela 6.6 - Resultados de TGA para amostras impressas e injetadas.....	103
Tabela 6.7 - Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão cristalina ( $\Delta H_m$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) obtidos durante o 1° aquecimento a 10°C/min. .....	108
Tabela 6.8 - Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) obtidos durante o resfriamento a 10°C/min.....	110
Tabela 6.9 - Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão cristalina ( $\Delta H_m$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) obtidos durante o 2° aquecimento a 10°C/min. .....	111
Tabela 6.10 - Densidade aparente dos corpos de prova.....	113
Tabela 6.11 - Resumo dos resultados de tração.....	116
Tabela 6.12 - Imagens das superfícies dos corpos de prova impressos e injetados.....	119

Tabela 6.13 - Perfis de rugosidade superficial obtidos para cada composição. .....	120
Tabela 6.14 - Resultados obtidos para rugosidade superficial. ....	120
Tabela 6.15 - Imagens dos corpos de prova impressos após períodos de exposição em solo.....	123
Tabela 6.16 - Imagens dos corpos de prova injetados após períodos de exposição em solo.....	124
Tabela 6.17 - Resultados finais obtidos para o teste de desintegração. ....	125

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 - Ilustração esquemática do processo de FFF. Adaptado [19].	8
Figura 3.2 - Parâmetros utilizados em impressão via FFF: (a) parâmetros de percurso e (b) espessura de camadas. Adaptado [21].	9
Figura 3.3 - Classificação de polímeros de acordo com sua fonte e biodegradabilidade. Adaptado [28].	11
Figura 3.4 - Produção atual e expectativa de produção para polímeros de base biológica e biodegradáveis entre 2021 e 2026. Adaptado [31].	12
Figura 3.5 - Formas de valorização de resíduos agroindustriais para aplicação no desenvolvimento de materiais poliméricos. Adaptado [26].	15
Figura 3.6 - Constituição do fruto do cacau. Adaptado [10].	16
Figura 3.7 - Cascas de amêndoas do cacau [11].	16
Figura 3.8- Estruturas químicas: (a) ácido succínico, (b) 1,4 butanodiol e (c) poli(succinato de butileno) (pbs). Adaptado [42].	18
Figura 3.9 – Fluxograma do processo de síntese de pbs utilizando matéria prima renovável e de fonte petroquímica. Adaptado [28].	19
Figura 3.10 - Representação esquemática de um cabeçote de impressão via fff e algumas características associadas ao processo. $v_f$ - velocidade de alimentação do filamento, $v_t$ - velocidade de impressão/deslocamento, $df$ - diâmetro do filamento, $D$ - diâmetro do barril de aquecimento, $\alpha$ - ângulo de saída do bico de impressão cônico e $d$ - diâmetro do bico de impressão. adaptado [54].	27
Figura 3.11- Representação esquemática da influencia da viscosidade em FFF.	28
Figura 3.12 - Correlação entre métodos de reometria e taxas de cisalhamento. adaptado [59].	30
Figura 3.13 - Viscosidade de PBS comparada a outros materiais comercialmente disponíveis para aplicação em FFF. Adaptado [23].	33
Figura 3.14 - Variação de volume durante o resfriamento de materiais poliméricos. Adaptado [19].	36

Figura 3.15 - Gráficos de volume em função da temperatura a 1 bar e taxa de resfriamento de 30°C/min. Adaptado [23]. .....	38
Figura 3.16 - Curvas obtidas durante o aquecimento via DSC para PBS:(a) PBS 1,1x10 <sup>5</sup> (g/mol) e (b) PBS 1,8x10 <sup>5</sup> (g/mol). Adaptado [67].....	40
Figura 3.17 - Etapas do processo de biodegradação em polímeros. ....	43
Figura 3.18 - Biodegradação para diferentes formas de PBS. Adaptado [44]. .	47
Figura 3.19 - Biodegradação de PBS (a) antes, (b) em solo natural (após 80 dias) e (c) em solo de compostagem (após 80 dias). Adaptado [69]. ....	47
Figura 5.1 – Esquema utilizado para a produção e caracterização dos filamentos. ....	51
Figura 5.2 – Esquema utilizado para realização do trabalho.....	52
Figura 5.3 – Representação do esquema utilizado para análise dimensional da carga. ....	53
Figura 5.4 - Perfil de rosca utilizado na extrusão dos filamentos, contendo 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 bloco de condução de 19mm, 4 blocos de malaxagem à 30°, 2 à 60°, 12 à 90°, 4 blocos de condução de 19mm, 8 blocos de malaxagem à 60°, 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 bloco de condução de 28,5mm de passo reduzido. ....	56
Figura 5.5 – Imagens do sistema utilizado para a produção dos filamentos: (a) matriz da extrusora, (b) sistema para enrolamento dos filamentos e .....	56
Figura 5.6 – Esquema de preenchimento utilizado para a impressão dos corpos de prova: (a) corpos de prova para ensaio de desintegração e (b) corpos de prova de tração. ....	59
Figura 5.7 - Esquema de cálculo do parâmetro <i>r<sub>z</sub></i> utilizado para determinação do perfil de rugosidade superficial.....	60
Figura 5.8 – Esquema utilizado para avaliação da qualidade de impressão: medidas de espessura de camadas e espessura final das peças impressas. .	63
Figura 5.9 – Composto utilizado para realização do teste de desintegração: ..	64
Figura 5.10 - Detalhe das bolsas utilizadas como suporte para os corpos de prova. ....	65
Figura 5.11 – Imagens do sistema utilizado para testes de desintegração: .....	65

Figura 6.1 – Fotos das cargas: (a) CAC – cascas de amêndoas de cacau, sem separação granulométrica e (b) PCAC - partículas de cascas de amêndoas de cacau, após separação granulométrica.....	67
Figura 6.2 – Distribuição granulométrica após seleção de pcac. ....	68
Figura 6.3 – Imagens de mev obtidas para pcac.....	69
Figura 6.4 - Curvas de reometria de torque obtidas a 160°C e 60 rpm. ....	70
Figura 6.5 - Gráficos de G' e G'' x frequência angular.....	71
Figura 6.6 - Viscosidade complexa em função da taxa de cisalhamento a 160°C. ....	74
Figura 6.7 – Imagens dos filamentos produzidos: (a) PBS puro, (b) PBS +10% PCAC, (c) PBS + 20% PCAC e (d) PBS + 30% PCAC.. ....	76
Figura 6.8 – Morfologia dos filamentos produzidos: (a) superfície e (b) seção transversal de PBS puro, (c) superfície e (d) seção transversal PBS +10% PCAC, (e) superfície e (f) seção transversal PBS +20% PCAC, (g) superfície e (h) seção transversal PBS +30% PCAC. ....	79
Figura 6.9 – Imagens de MEV da seção transversal dos filamentos produzidos: ....	81
Figura 6.10 - Curvas de termogravimetria. ....	82
Figura 6.11- Curvas de DTG. ....	83
Figura 6.12 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 160°C. ....	86
Figura 6.13 - Propriedades reológicas dinâmicas, módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência (rad/s).....	88
Figura 6.14 - Módulo de armazenamento (G') e função da frequência (rad/s). ....	89
Figura 6.15 - Imagens do processo de impressão: (a) mesa a 60°C e (b) mesa a 100°C. ....	91
Figura 6.16 – Imagens de corpos de prova impressos: (a) desenho esperado, (b) PBS puro e (c) PBS + 20% PCAC. ....	92
Figura 6.17 – Imagens dos corpos de prova impressos: (a) PBS puro, (b) PBS +10% PCAC, (c) PBS +20% PCAC e (d) PBS +30% PCAC. ....	93
Figura 6.18 – imagens dos corpos de prova injetados: (a) PBS puro, (b) PBS +10% PCAC, (c) PBS +20% PCAC e (d) PBS +30% PCAC. ....	94

Figura 6.19 – Imagens da superfície (top) dos corpos de prova impressos: (a) PBS puro, (b) PBS + 10% PCAC e (c) PBS + 20% PCAC.....	94
Figura 6.20 – Imagens dos corpos de prova impressos com filamento PBS puro: (a) espessura de camadas com aumento de 7x (lateral do cp) e (b) superfície (top) dos corpos de prova com aumento de 40x. ....	95
Figura 6.21 – Imagens dos corpos de prova impressos com filamento PBS + 10% PCAC: (a) espessura de camadas com aumento de 7x (lateral do cp) e (b) superfície (top) dos corpos de prova com aumento de 40x.....	95
Figura 6.22 – Imagens dos corpos de prova impressos com filamento pbs + 20% pcac: (a) espessura de camadas com aumento de 7x (lateral do cp) e (b) superfície (top) dos corpos de prova com aumento de 40x.....	95
Figura 6.23 - Imagens da seção transversal de corpos de prova impressos: ..	99
Figura 6.24 - Imagens da seção transversal de corpos de prova injetados: ..	100
Figura 6.25 - Curvas de termogravimetria.....	102
Figura 6.26 - Curvas derivadas de termogravimetria (DTG).....	104
Figura 6.27 - Curvas DTG ampliadas entre 150 e 400°C.....	105
Figura 6.28 - Curvas de DSC obtidas durante o 1º aquecimento para os corpos de prova impressos e injetados.....	106
Figura 6.29 - Curvas de DSC obtidas durante o resfriamento para os corpos de prova impressos e injetados.....	109
Figura 6.30 - Curvas de DSC obtidas durante o 2º aquecimento para os corpos de prova impressos e injetados.....	111
Figura 6.31 - Gráficos do comportamento tensão x deformação para as amostras impressas e injetadas.....	114
Figura 6.32 - Resultados de deformação na ruptura. ....	115
Figura 6.33 - Resultados de módulo de elasticidade.....	115
Figura 6.34 - Resultados de máxima resistência a tração.....	116
Figura 6.35 - Gráfico de desintegração x período de teste.. ....	125



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

3D	Tridimensional
MA	Manufatura Aditiva
FFF	Fabricação por Filamento Fundido
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
CAC	Cascas de Amêndoas de Cacau
FCAC	Farinha de Cascas de Amêndoas de Cacau
PCAC	Partículas de Cascas de Amêndoas de Cacau
PBS	Poli(Succinato de Butileno)
ABS	Acrilonitrila Butadieno Estireno
PLA	Poli(Ácido Láctico)
PC	Policarbonato
PA	Poliamida
PHB	Poli-3-Hidroxibutirato
PBAT	Tereftalato de Polibutileno Succinato
PHA	Poli-Hidroxialcanoato
PCL	Policaprolactona
MCC	Celulose microcristalina
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
$G'$	Módulo de armazenamento
$G''$	Módulo de perda
$\eta$	Viscosidade
$\eta^*$	Viscosidade complexa
$\eta_0$	Viscosidade em baixas taxas de cisalhamento
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
$X_c$	Grau de cristalinidade
$T_{cc}$	Temperatura de cristalização à frio
$T_m$	Temperatura de fusão cristalina
$T_c$	Temperatura de cristalização
$\Delta H_{cc}$	Entalpia de cristalização à frio
$\Delta H_m$	Entalpia de fusão

<i>PVT</i>	Pressão, volume e temperatura
MODA	Analizador de Degradação Oxidativa Microbiana
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
TGA	Termogravimetria
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
E	Módulo de elasticidade
CP	Corpo de prova
$T_{5\%}$	Temperatura para perda de 5% de massa
$T_{onset}$	Temperatura de início de perda de massa
$T_{endset}$	Temperatura final de perda de massa
$T_{max}$	Pico de perda de massa
$\Delta_m$	Varição de massa
CV	Coefficiente de Variação

## 1 INTRODUÇÃO

A impressão tridimensional (3D), também conhecida como manufatura aditiva (MA), tem se desenvolvido rapidamente e se mostrado capaz de proporcionar uma revolução na indústria. Diversas técnicas, equipamentos e materiais têm sido desenvolvidos para aplicações baseadas nesse sistema de fabricação. Entre elas, o processo de Fabricação por Filamento Fundido (FFF) é reconhecido como o mais utilizado e difundido [1,2].

Com o crescimento e evolução dos processos em MA, também surge a necessidade de novos materiais que atendam as demandas do mercado e impulsionem a ampliação do setor. Diversas pesquisas têm sido realizadas de forma a desenvolver novos materiais para essa aplicação, no entanto, ainda é necessário o desenvolvimento de materiais com características de biodegradabilidade, ambientalmente amigáveis, economicamente viáveis e capazes de produzir peças de alta qualidade e desempenho [1,2].

O problema ambiental relacionado à produção e descarte de artefatos poliméricos tem impulsionado o desenvolvimento de materiais biodegradáveis. Apesar dos recentes avanços, ainda existe, de maneira geral, uma aplicação muito pequena de materiais com tais características, inclusive para aplicação em FFF. Portanto, o estudo e a produção de filamentos biodegradáveis podem ser importantes para a expansão e surgimento de novas aplicações utilizando essa técnica de fabricação.

Entre os polímeros biodegradáveis, o Poli(Succinato de Butileno) (PBS) tem sido apontado como um material promissor para utilização em diversas aplicações, pois apresenta facilidade de processamento, boas propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação. Porém, sua baixa taxa de produção e elevado custo ainda limitam sua ampla utilização [3,4].

Uma das alternativas para melhorar a abrangência de aplicação e reduzir os custos de materiais poliméricos biodegradáveis, inclusive para FFF, é o desenvolvimento de compósitos com a utilização de cargas naturais e matrizes biodegradáveis. Dentro desse contexto, a reutilização de resíduos naturais é considerada uma estratégia ambiental e economicamente viável, pois possibilita a melhoria das características dos materiais produzidos e proporciona redução

de custos para a produção. A reutilização de resíduos naturais é vantajosa, pois esses materiais geralmente apresentam baixo custo, estão disponíveis em grande quantidade, possuem característica de biodegradabilidade e proporcionam menores impactos ambientais [4-8].

A indústria de beneficiamento do cacau apresenta grande potencial para o fornecimento de matéria prima, gerada como resíduo, para aplicação na produção de materiais biodegradáveis. Segundo a AIPC (Associação Nacional das indústrias Processadoras de Cacau), o Brasil é atualmente o 7º maior produtor mundial de cacau respondendo por 3,9% da produção mundial do fruto, e possui capacidade de processamento de 275 mil toneladas de cacau anualmente. Em 2021, a indústria nacional foi responsável pelo processamento de aproximadamente 224 mil toneladas do fruto [9].

A indústria de produção do cacau gera grandes quantidades de materiais residuais, já que apenas 10% do peso total do fruto é utilizado comercialmente, e os 90% restantes são descartados como resíduos ou subprodutos. A amêndoa é o produto do cacau com maior valor agregado, devido a sua utilização na indústria do chocolate e outros produtos. As Cascas de Amêndoas do Cacau (CAC), geradas como resíduos, após processo de torra correspondem entre 10 e 17% em massa das amêndoas, variando de acordo com o processo utilizado [10]. Se considerarmos que a indústria brasileira processou 224 mil toneladas de cacau em 2021 estima-se que os resíduos gerados possam ter sido da ordem de 202 mil toneladas no mesmo ano. Portanto, a utilização da CAC para a produção de compósitos biodegradáveis mostra-se promissora devido à possibilidade de agregar valor a esse abundante resíduo agroindustrial, além disso, podem-se reduzir os impactos ambientais causados por seu descarte, como por exemplo, o surgimento de pragas e fortes odores com seu descarte na lavoura. Além das questões ambientais, a utilização desse resíduo pode proporcionar o desenvolvimento de materiais com características aprimoradas para a biodegradabilidade e baixo custo [10,11].

A pesquisa relacionada à aplicação de materiais lignocelulósicos para o desenvolvimento de compósitos biodegradáveis encontra-se atualmente com foco na exploração de campos de aplicação. Estudos recentes apresentaram a

possibilidade de utilização de materiais biodegradáveis para a confecção de moldes, brinquedos, embalagens (caixas), aplicações em medicina, por exemplo, para a confecção de imobilizadores [5,12].

Assim, o desenvolvimento de filamentos biodegradáveis para aplicação em FFF a partir de matriz PBS e CAC pode representar uma alternativa interessante do ponto de vista ambiental e econômico, além de possibilitar o desenvolvimento de novas aplicações onde a característica de biodegradabilidade seja necessária.



## **2 OBJETIVOS**

O principal objetivo deste projeto de pesquisa foi estudar a capacidade de produção de filamentos compósitos biodegradáveis a partir da utilização de PBS, como matriz, e farinha de cascas de amêndoas do cacau (FCAC), provenientes de resíduos da agroindústria, como fase dispersa.

As propriedades morfológicas, reológicas, mecânicas, térmicas e de desintegração de peças produzidas via impressão por FFF foram analisadas e comparadas em relação a peças moldadas por injeção.





### **3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Manufatura aditiva e Fabricação por filamento fundido**

A manufatura aditiva (MA) baseia-se em um processo onde peças são produzidas a partir de modelos 3D, geralmente confeccionados por deposição de material camada sobre camada. A MA vem sendo utilizada em diferentes setores como automotivo, aeroespacial, medicina, arquitetura, construção, energia, educação e pesquisa. Os investimentos em novas tecnologias e técnicas baseadas em MA vem crescendo muito nos últimos anos. Na última década houve grande evolução na precisão de equipamentos, redução de custos de produção, disponibilização de novos materiais e desenvolvimento de aplicações baseadas nessa técnica de produção. Atualmente, materiais metálicos, poliméricos, cerâmicos e compósitos podem ser utilizados para a produção de peças via MA. Os polímeros representam uma parcela significativa de materiais utilizados nesses processos, sendo a classe de matéria prima com maior utilização anualmente [13-16].

O processo de FFF é o método de fabricação mais utilizado para a produção de peças via MA a partir de materiais poliméricos. O processo consiste na extrusão de polímeros, que inicialmente apresentam-se na forma de filamentos ou grânulos, que são conduzidos em direção a um bico de extrusão, onde o material é aquecido, amolecido ou fundido e, então depositado camada sobre camada de forma a gerar o objeto desejado. A técnica de FFF permite a produção de peças em formatos complexos com versatilidade, baixo custo, precisão dimensional e controle das características de construção dos objetos impressos [15-18]. A Figura 3.1 mostra esquematicamente o processo de FFF.

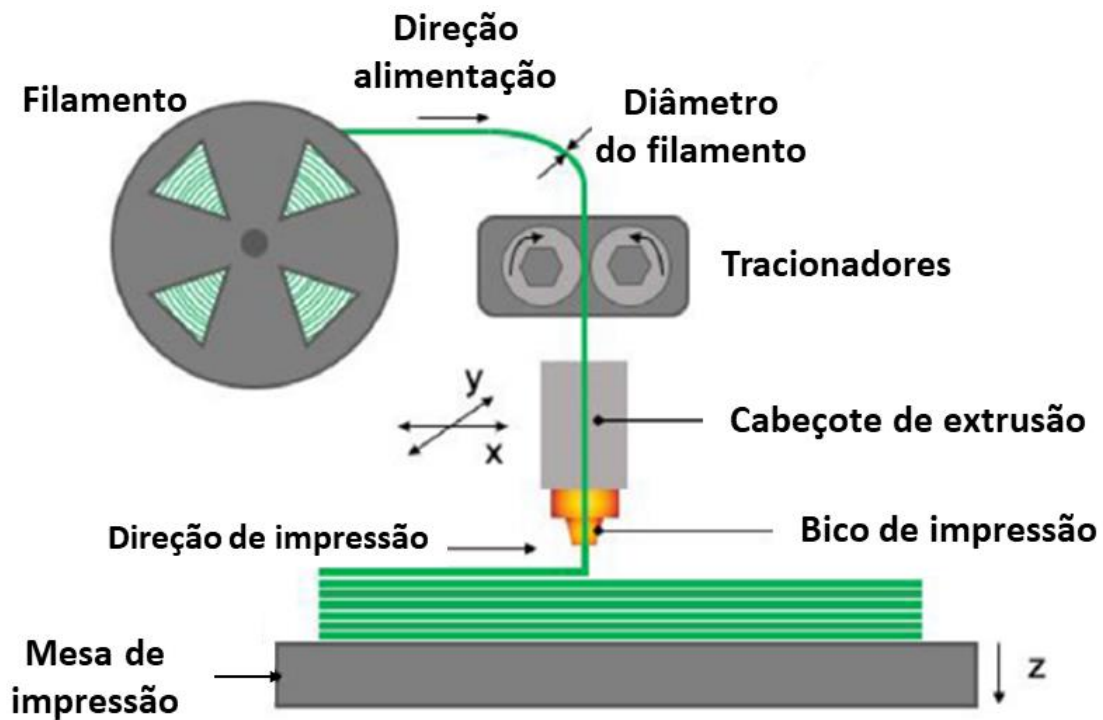


Figura 3.1 - Ilustração esquemática do processo de FFF. Adaptado [19].

Diversos parâmetros podem ser controlados durante o processo de impressão via FFF, tais como espessura de camadas, percentual de preenchimento do objeto, direção de construção, geometria de construção, etc. Os parâmetros de processo e a arquitetura utilizada para impressão possuem influência direta sobre as propriedades dos objetos impressos. A Figura 3.2 apresenta alguns dos principais parâmetros relacionados ao processo e a arquitetura de impressão via FFF, enquanto que a Tabela 3.1 mostra os principais parâmetros utilizados durante a impressão [20,21].

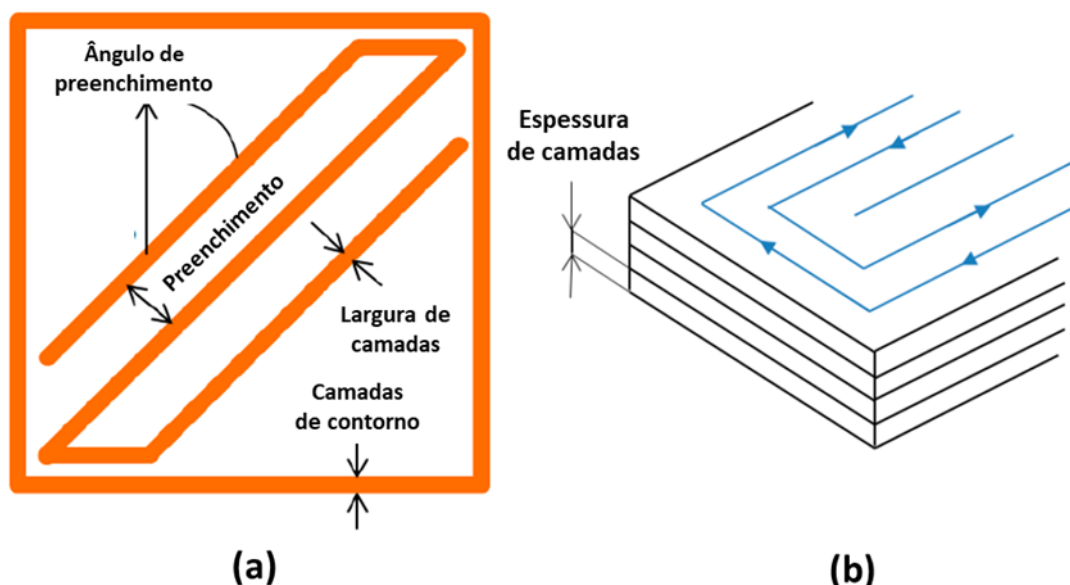


Figura 3.2 - Parâmetros utilizados em impressão via FFF: (a) Parâmetros de percurso e (b) Espessura de camadas. Adaptado [21].

Tabela 3.1 - Descrição de parâmetros utilizados durante impressão via FFF.

Característica	Parâmetro	Descrição
Geometria do extrusor	Diâmetro do bico de extrusão	Diâmetro do orifício de extrusão do material a ser impresso
	Diâmetro do filamento	Tamanho do filamento para extrusão
Processamento	Temperatura de impressão	Temperatura de fusão do filamento no bico de impressão
	Temperatura da mesa	Temperatura da mesa de construção das peças
	Velocidade de impressão	Velocidade de deposição das camadas impressas
	Fluxo de filamento	Velocidade de alimentação do filamento dentro do bico de impressão.
	Velocidade de deslocamento	Velocidade de deslocamento do cabeçote de impressão
Estrutural/ Construção	Espessura de camadas	Espessura de cada camada depositada pelo bico de impressão
	Geometria de preenchimento	Estrutura interna da peça impressa
	Densidade de preenchimento	Percentual de preenchimento interno utilizado para construção
	Número de camadas	Camadas depositadas para construção da peça
	Ângulo de preenchimento	Ângulo entre a direção do material depositado em relação ao eixo x
	Largura de camada	Largura de cada camada depositada para construção

As características dos materiais utilizados para impressão também possuem influência direta sobre as propriedades dos objetos impressos. Os principais materiais utilizados como filamentos são termoplásticos, geralmente produzidos através do processo de extrusão. Os polímeros Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS) e Poli(Ácido Lático) (PLA) são os materiais mais comumente empregados. Outros materiais como Policarbonato (PC), Poliamidas (PA) e alguns materiais compósitos também têm sido desenvolvidos para produção de filamentos [15,22].

Embora diversos materiais biodegradáveis tenham sido desenvolvidos nos últimos anos, ainda existem poucos materiais biodegradáveis disponíveis para fabricação de peças via MA, inclusive filamentos para FFF. O PLA é atualmente o material biodegradável mais utilizado e apresenta característica de baixa deformação (*warp*) e boa qualidade de impressão. No entanto, PLA é um material rígido que apresenta comportamento frágil com baixo alongamento na ruptura, o que limita sua utilização em algumas aplicações. Além do comportamento frágil, o PLA apresenta baixa resistência à temperatura [17,21,23,24].

Nos últimos anos diversas pesquisas tem buscado o desenvolvimento de materiais que possibilitem menores danos ambientais e redução da dependência de recursos não renováveis. A pesquisa voltada para MA também tem buscado alternativas para o desenvolvimento de materiais com característica de biodegradabilidade e com produção baseada em recursos de origem renovável. Uma das alternativas mais promissoras para a produção de filamentos biodegradáveis tem sido o desenvolvimento de biocompósitos com a utilização de matrizes biodegradáveis e cargas naturais. O desenvolvimento de novos materiais com essas características, para aplicação em MA, mostra-se necessária e estima-se que haverá alta demanda por esses materiais em um futuro próximo [16,23,25].

### 3.2 Polímeros biodegradáveis

Ao longo das últimas décadas o descarte de materiais plásticos tem se tornado um dos principais problemas ambientais em nível global. As pesquisas na área de polímeros têm seguido na direção de desenvolver produtos com redução da utilização de recursos não renováveis e que produzam menores impactos ambientais. Vários materiais denominados como biopolímeros, bioplásticos, polímeros de base biológica (*biobased*) e/ou polímeros verdes, têm surgido como alternativas aos materiais poliméricos convencionais, produzidos a partir da exploração do petróleo [4,26].

Um fator importante a ser considerado em relação aos polímeros provenientes de base biológica ou de fontes renováveis, é que eles não apresentam necessariamente característica de biodegradabilidade. O termo “*bioplástico*” é frequentemente encontrado na literatura científica, porém o termo pode ser utilizado para descrever três classes distintas de materiais: a) materiais de base biológica e biodegradáveis, b) materiais de base biológica e não biodegradáveis e c) materiais de origem não renovável e biodegradável. Embora o termo bioplástico seja constantemente utilizado na literatura, a IUPAC desaconselha sua utilização e sugere uso do termo “*bio-based polymer*” ou polímero de base biológica [27]. A Figura 3.3 mostra a classificação de polímeros de acordo com suas fontes e características de biodegradabilidade.

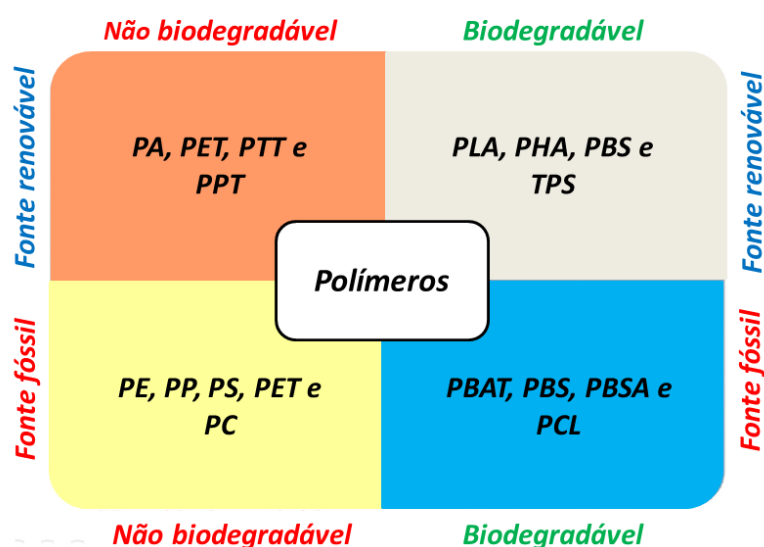


Figura 3.3 - Classificação de polímeros de acordo com sua fonte e biodegradabilidade. Adaptado [28].

A produção de materiais plásticos supera anualmente 400 milhões de toneladas, porém, estima-se que menos de 1% desse total seja obtido a partir de matéria prima proveniente de fontes de base biológica (*biobased*). A produção de polímeros de base biológica vem crescendo ao longo dos últimos anos e existe expectativa que a capacidade de produção até 2024 seja da ordem de 3 milhões de toneladas [4,29,30]. A Figura 3.4 ilustra a capacidade e a expectativa de produção de polímeros de base-biológica e biodegradáveis para os próximos anos.

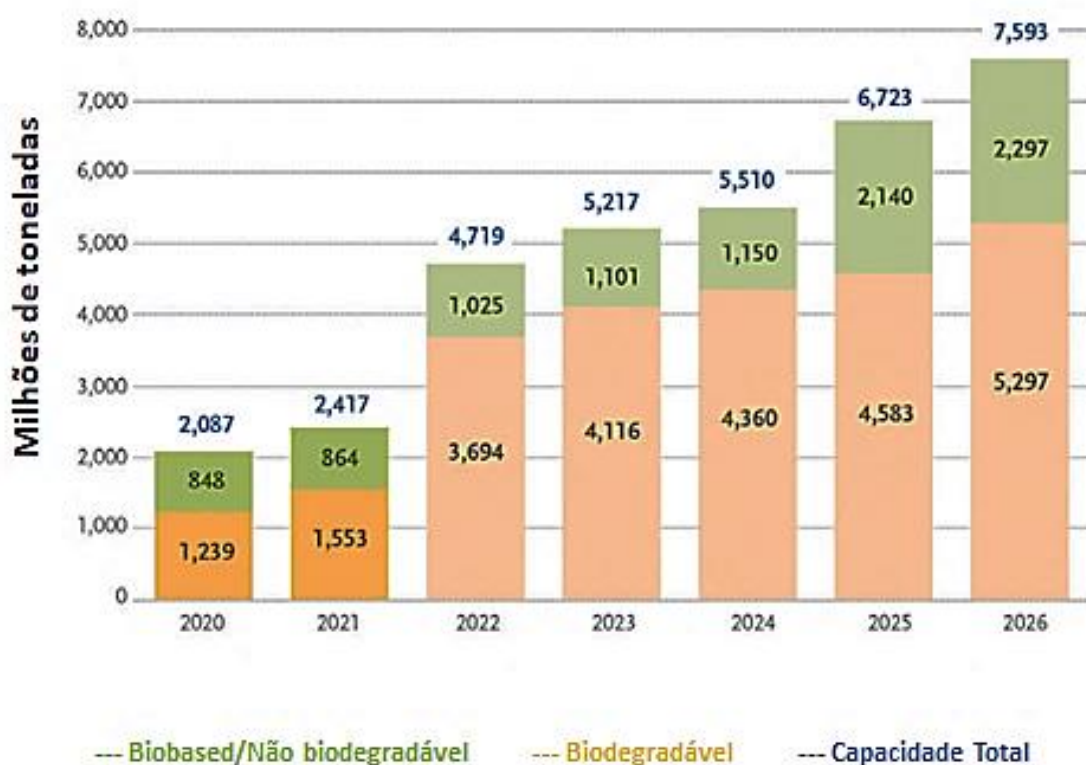


Figura 3.4 - Produção atual e expectativa de produção para polímeros de base biológica e biodegradáveis entre 2021 e 2026. Adaptado [31]

Conforme já mencionado, os polímeros biodegradáveis podem ser produzidos a partir de matéria prima proveniente de fontes renováveis ou não. Porém, devido ao aumento contínuo da demanda por materiais ecologicamente corretos, existe uma tendência de redução da utilização de produtos petroquímicos em longo prazo e, como resultado, matérias-primas alternativas

deverão ser utilizadas para a produção de materiais biodegradáveis [26,28,32,33].

Os materiais biodegradáveis podem ser definidos como aqueles onde a degradação e decomposição ocorre através de processos bioquímicos, resultantes da atividade de microrganismos como fungos e bactérias. Em geral, a biodegradação leva a produção de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água e biomassa. Para ser considerado biodegradável o material não deve gerar nenhum outro tipo de resíduo após o processo de biodegradação. A utilização de produtos biodegradáveis tem se tornado uma das principais alternativas para reduzir os elevados danos ambientais causados pelo acúmulo de resíduos descartados no meio ambiente [26,34,35].

Uma das principais classes de polímeros com potencial para a biodegradação são os poliésteres. Devido às características de biodegradabilidade, esses materiais têm sido muito estudados em diversas aplicações. Muitos poliésteres contêm em sua estrutura química grupos funcionais que podem ser facilmente atacados por microrganismos, como fungos e bactérias, que clivam ou realizam reações químicas resultando em redução da massa molar e, posteriormente em sua degradação [32,35,36].

Os poliésteres com características de biodegradabilidade podem ser obtidos a partir de monômeros de base petroquímica, como os poliésteres Policaprolactona (PCL), Poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e PBS, também podem ser obtidos através de matérias primas renováveis como os poli-Hidroxicanoatos (PHAs) e PLA [33].

Os poliésteres alifáticos apresentam características favoráveis em relação à biodegradabilidade, pois são susceptíveis a ataques biológicos e sua degradação gera produtos não tóxicos. A degradação de poliésteres é catalisada por enzimas hidrolíticas como as esterases, lipases e proteases, porém, no caso de alguns materiais é necessária a presença de enzimas com características específicas [37].

O PLA é atualmente o material obtido a partir de recurso renovável e biodegradável mais amplamente utilizado, inclusive nos processos de MA. Nos últimos anos, pesquisas tem relatado o desenvolvimento de outros polímeros

biodegradáveis para aplicação em processo de impressão 3D como PBS, PBAT, PHA, PCL e outros poliésteres alifáticos [13,28].

Apesar dos recentes avanços no desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, ainda existe uma quantidade limitada de materiais com essas características disponíveis comercialmente para aplicação em FFF. O desenvolvimento de novos materiais com características de biodegradabilidade e que permitam a produção de filamentos com diferentes propriedades será de grande importância para o desenvolvimento dos processos de MA [28].

Assim como o desenvolvimento de matrizes biodegradáveis e blendas, o desenvolvimento de compósitos também tem recebido grande atenção ao longo dos últimos anos. Atualmente, muitos compósitos biodegradáveis já foram desenvolvidos para aplicação em MA, porém ainda não ocorre uma ampla utilização desses materiais, principalmente devido ao elevado custo das matrizes biodegradáveis e as dificuldades encontradas para a realização do processamento [5,6,13,38].

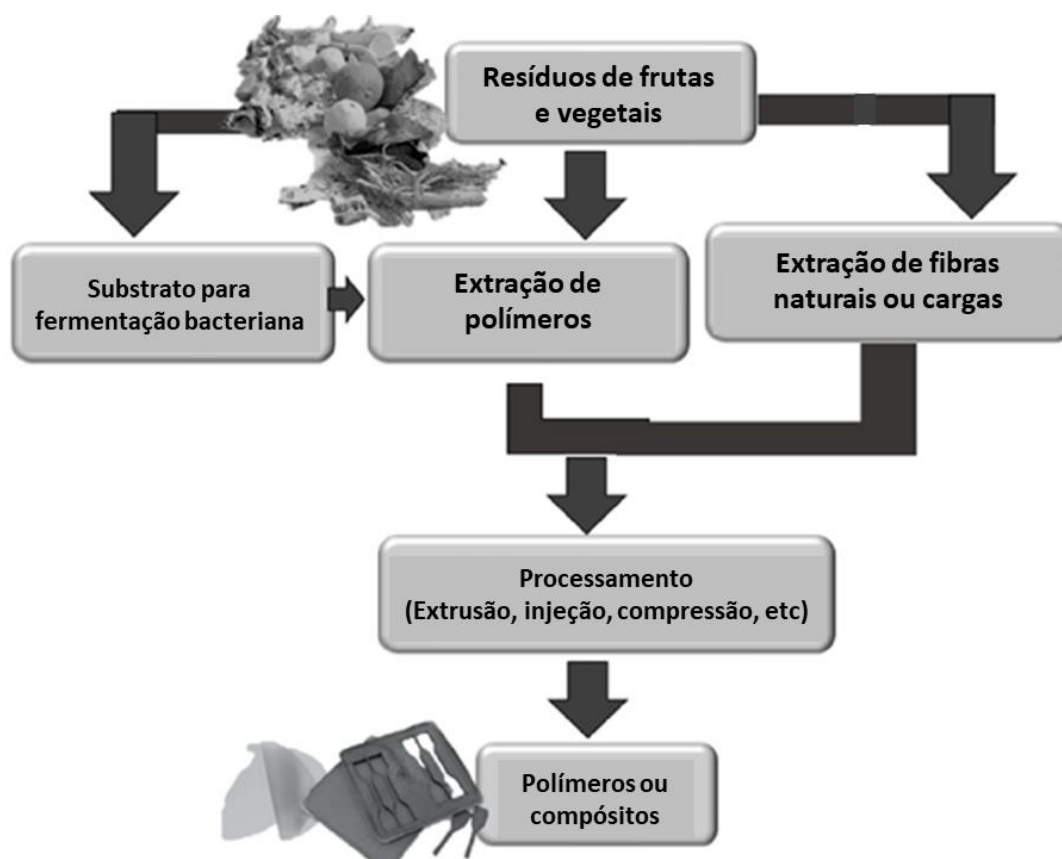
### **3.3 Resíduos da indústria do cacau**

As etapas de beneficiamento e industrialização de qualquer produto agrícola resultam na seleção e descarte do material não desejado e considerado como residual. Esse processo tem início na etapa da colheita e se estende até que o produto tenha sido manufaturado ou consumido. Durante o processo de beneficiamento, a agroindústria gera uma enorme quantidade de subprodutos e resíduos que precisam ser descartados, resultando em problemas econômicos e danos ambientais, como a propagação de pragas e geração de fortes odores [10,11].

A biomassa lignocelulósica representa a classe de recurso natural renovável mais abundante disponível e pode ser obtida como um produto residual de baixo custo em diversos processos. Os principais constituintes da biomassa lignocelulósica são celulose, lignina e hemicelulose e as composições diferem para diferentes tipos de biomassa [17,29].



Atualmente, diversas pesquisas têm buscado desenvolver produtos de valor agregado através da reutilização de biomassa lignocelulósica. Esses resíduos tem atraído muito interesse devido à possibilidade de sua utilização como fibras e cargas naturais na produção de novos materiais. A possibilidade de utilização desses resíduos para a produção de compósitos poliméricos é considerada como uma proposta atraente, uma vez que pode reduzir os impactos ambientais resultantes de seu descarte, além de reduzir custos para a produção de polímeros de base biológica e biodegradáveis [16,21,26,29]. A Figura 3.5 mostra formas de valorização de resíduos agroindustriais para aplicação na produção de materiais poliméricos.



*Figura 3.5 - Formas de valorização de resíduos agroindustriais para aplicação no desenvolvimento de materiais poliméricos. Adaptado [26].*

A indústria de beneficiamento do cacau produz um elevado volume de biomassa residual com possibilidade de aplicação no desenvolvimento de novos materiais. Apenas uma pequena parcela do fruto do cacau apresenta elevado

valor agregado, as demais partes são descartadas como resíduos. A Figura 3.6 mostra a constituição do fruto do cacau.



*Figura 3.6 - Constituição do fruto do cacau. Adaptado [10].*

As cascas de amêndoas do cacau (CAC) são extraídas como resíduos, após processo de torra das amêndoas, durante o processo de produção do chocolate e outros produtos [10]. A Figura 3.7 mostra imagem de CAC obtidas como subproduto. Alguns estudos têm sido realizados de forma a agregar valor a esse abundante resíduo da indústria de processamento do cacau.



*Figura 3.7 - Cascas de amêndoas do cacau [11].*

Na literatura não foram encontrados trabalhos com abordagem da utilização de CAC para incorporação em matriz PBS. No entanto, algumas pesquisas tem avaliado a incorporação da carga natural em outras matrizes.

TRAN et al. (2017) realizaram pesquisa com a utilização de CAC como carga de fonte renovável em filamento a base de PCL para aplicação em FFF. Os autores relataram a produção de filamentos contendo até 50% em massa da carga natural dispersa em matriz PCL. No entanto, o estudo mostrou a possibilidade de impressão de peças somente com filamentos contendo até 20% de CAC e também que as CAC utilizadas apresentam estabilidade térmica em temperatura de até 260°C [39].

Puglia et al. (2016) estudaram as propriedades de biocompósitos produzidos a partir de PCL e CAC. A pesquisa mostrou que a inserção de 30% em massa de CAC, em partículas de até 150 µm, resultou em aumento do módulo de elasticidade e redução da cristalinidade, em comparação com a matriz pura [40].

Papadopoulou et al. (2019) avaliaram as propriedades de compósitos de PLA e CAC, os autores relataram a possibilidade de inserção de até 75% em massa da carga natural micronizada à matriz polimérica. O estudo mostra aumento do módulo de elasticidade e da tensão de escoamento com inserção da carga natural. No entanto, houve aumento da cristalinidade dos compósitos com incorporação das cargas naturais, indicando que as CAC atuam como agentes nucleantes para o PLA [41].

### **3.4 Poli(Succinato de Butileno)**

O Poli(Succinato de Butileno) (PBS) é um poliéster alifático obtido através da reação de policondensação entre o ácido succínico e o butanodiol. Originalmente o material foi obtido a partir da utilização de matéria prima proveniente da indústria petroquímica. Porém, o PBS já pode ser produzido exclusivamente através da utilização de recursos renováveis e provenientes de base biológica [28,29]. A Figura 3.8 mostra as estruturas químicas dos monômeros precursores e do PBS.

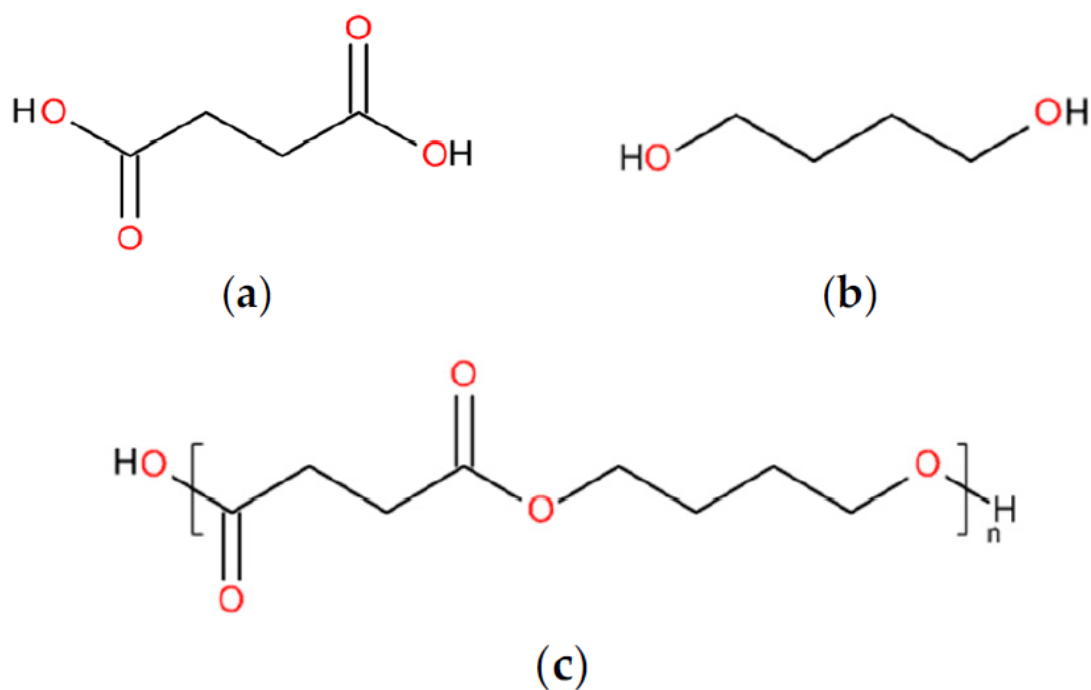


Figura 3.8- Estruturas químicas: (a) Ácido succínico, (b) 1,4 Butanodiol e (c) Poli(Succinato de Butileno) (PBS). Adaptado [42].

O ácido succínico pode ser produzido por diferentes rotas químicas usando matéria-prima à base de petróleo e, também através de processos de fermentação de matéria prima renovável como amido, glicose, xilose, derivados de celulose, resíduos e subprodutos de alimentos [28].

O 1,4-butanodiol é sintetizado em escala comercial a partir de matéria-prima de base petroquímica através de várias rotas, porém já pode ser obtido através de fontes renováveis, inclusive a partir de fermentação utilizando microrganismos [3,28,29].

A Figura 3.9 mostra esquematicamente o processo de síntese de PBS utilizando matéria prima renovável e de fonte petroquímica.

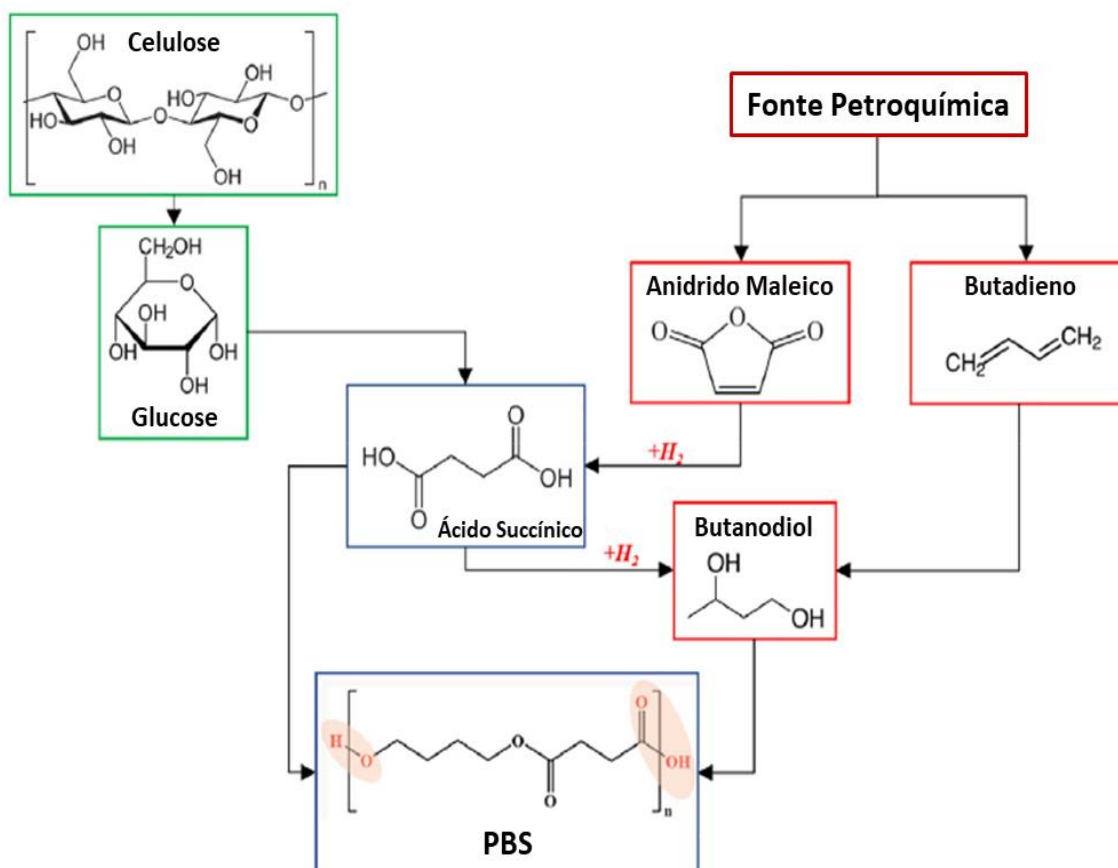


Figura 3.9 – Fluxograma do processo de síntese de PBS utilizando matéria prima renovável e de fonte petroquímica. Adaptado [28].

O PBS é um polímero biodegradável que possui taxa de biodegradabilidade relativamente baixa, porém possui compostabilidade e biodegradabilidade em diversos ambientes. O material apresenta propriedades mecânicas de elevada flexibilidade, alta resistência ao impacto e tração. Os valores de módulo de elasticidade estão tipicamente compreendidos entre 300 e 500 MPa e a resistência à tração entre 30 a 35 MPa, podendo variar em função da cristalinidade do material [43]. O PBS também apresenta boa resistência química, térmica e facilidade de processamento, comparáveis ao polietileno (PE) [3,4,44]. Alguns estudos baseados nas propriedades do PBS têm destacado o material como um dos polímeros biodegradáveis mais promissores para a substituição de poliolefinas, como PE e polipropileno (PP) [37,44,45,46].

O PBS é um polímero semicristalino que apresenta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) entre  $-45^\circ\text{C}$  e  $-10^\circ\text{C}$ , sua temperatura de fusão varia entre  $90^\circ\text{C}$  a  $120^\circ\text{C}$ . A matriz PBS apresenta uma ampla janela de temperatura para

processamento termoplástico, podendo ser processado de forma semelhante à poliolefinas na faixa entre 160°C e 200°C [43].

A estabilidade térmica pode ser considerada como um diferencial do PBS, quando comparado aos demais poliésteres, que apresentam limitações devido a sua estreita faixa de temperatura de processamento. O processo de decomposição térmica do PBS ocorre em uma única etapa entre 300°C e 430°C, sob atmosfera de nitrogênio [28,29,43].

O PBS é um polímero semicristalino que apresenta elevada taxa de cristalização e alta cristalinidade, o que pode ser associado a sua baixa taxa de biodegradação, pois materiais semicristalinos apresentam uma maior dificuldade para o processo de biodegradação, quando comparados a materiais com característica amorfa. Assim como a maioria dos poliésteres, o PBS pode sofrer degradação por hidrólise, enzimática ou não enzimática [37,47,48].

As características de elevada ductilidade e ponto de fusão relativamente baixo fazem com que o PBS seja considerado como um material flexível promissor para utilização como filamento em processos de FFF [23,24]. Apesar de apresentar boas propriedades mecânicas e facilidade de processamento via moldagem por injeção, o PBS ainda apresenta uma baixa utilização devido a seu elevado custo, quando comparado a outros polímeros. Mesmo outros materiais biodegradáveis apresentam custo relativamente mais baixo em relação ao PBS [3,23,43].

Segundo os autores Ou-Yang; Guo e Xu (2018) existem poucos trabalhos relatando a utilização de PBS em MA. Os autores destacam que o material apresenta baixa resistência no estado fundido, o que torna difícil sua utilização para essa aplicação. Além disso, relatam também que o PBS apresenta elevado grau de encolhimento após resfriamento, muito possivelmente associado a sua alta cristalinidade, resultando em distorção das peças impressas produzidas [24].

Recentemente Candal et al. (2020) também avaliaram a possibilidade de desenvolvimento de filamentos para FFF baseados em matriz PBS. Os pesquisadores reportaram o mesmo comportamento descrito por Ou-Yang; Guo e Xu (2018). Os resultados mostraram que não foi possível a realização do

processo de impressão de maneira satisfatória com utilização do PBS, pois as peças produzidas apresentavam elevada distorção [23].

A literatura demonstra que a taxa de cristalização e elevada cristalinidade são os principais fatores apontados como origem para o encolhimento e empenamento de peças impressas com materiais termoplásticos. Materiais que apresentam características amorfa e cinética de cristalização lenta são mais favoráveis ao processo de impressão 3D. Para tornar possível a utilização do PBS para produção de filamentos, mostra-se necessária a realização de modificações da matriz de forma a alterar as características relacionadas à sua elevada cristalinidade e baixa resistência no estado fundido [21].

Diversas alternativas têm sido propostas para melhorar as propriedades e tornar o PBS adequado e competitivo em diferentes aplicações. Algumas alternativas vêm sendo exploradas, por exemplo, a produção de compósitos com a incorporação de cargas naturais e o desenvolvimento de blendas com outras matrizes. A incorporação de cargas naturais à matriz PBS pode ser promissora para aplicação em MA, pois pode contribuir para melhorar suas características dimensionais, evitando a distorção e empenamento das peças pós-impressão, proporcionar redução dos custos de produção e manter/aprimorar a característica de biodegradabilidade da matriz [4,21,29]

### **3.5 Compósitos e manufatura aditiva**

Os compósitos podem ser desenvolvidos de forma a modificar o comportamento da matriz polimérica, possibilitando a utilização em sistemas estruturais e aplicações onde o polímero puro não poderia ser utilizado. Esses materiais podem ser classificados de acordo com a morfologia da carga utilizada (por exemplo, fibras, partículas, nanopartículas, etc.) e de suas dimensões (comprimento/razão de aspecto, micro ou nanomateriais) [16,22].

Os compósitos poliméricos podem ser desenvolvidos a partir de diversos materiais utilizados como matriz e/ou como carga/reforço, provenientes de origem sintética e/ou natural. Muitas cargas e fibras de origem natural podem ser incorporadas a matrizes biodegradáveis de forma a reduzir os custos e gerar

materiais com características de biodegradabilidade. Na literatura especializada, os compósitos produzidos a partir de polímeros biodegradáveis (*biopolymers*) e cargas naturais são geralmente definidos como biocompósitos (*biocomposites*). A adição de cargas naturais, em geral, resulta em aumento da rigidez e melhoria da estabilidade dimensional desses materiais [21,39,43].

A utilização de resíduos ou subprodutos provenientes da biomassa, tem se destacado como uma alternativa promissora para o desenvolvimento de materiais com propriedades aprimoradas para a biodegradação e custos de produção reduzidos. A utilização de cargas naturais para a produção de compósitos apresenta inúmeras vantagens em relação à utilização de cargas provenientes de fontes não renováveis, por exemplo, as cargas naturais podem apresentar características como renovabilidade, biodegradabilidade, não toxicidade e baixo custo [5,21,29,49].

As propriedades dos compósitos dependem das características intrínsecas da matriz e das cargas utilizadas, bem como da razão de aspecto, orientação, fração volumétrica e adesão interfacial da carga à matriz polimérica. A adesão de cargas ou fibras naturais em matrizes poliméricas, geralmente, é dificultada devido às características hidrofílicas das cargas naturais. A grande maioria das cargas naturais provém de fontes ricas em celulose e hemicelulose e, portanto, apresenta grande concentração de grupos hidroxila em sua estrutura química, o que faz com que ocorra uma grande incorporação de água a esses materiais. A presença de água incorporada às cargas naturais dificulta a adesão às matrizes poliméricas que, geralmente, apresentam características hidrofóbicas. Diversas metodologias têm sido propostas para superar a baixa adesão de cargas naturais as matrizes poliméricas. Entre as metodologias mais utilizadas estão à inserção de agentes de acoplamento e a modificação química de superfície das cargas. Os agentes de acoplamento são utilizados para promover adesão entre as cargas e a matriz polimérica, enquanto a modificação química é utilizada para substituir os grupamentos hidroxila por grupamentos apolares que facilitem a adesão da carga a matriz [5,21,49,50].

Uma questão importante a ser observada para a produção de compósitos contendo cargas naturais refere-se à temperatura de processamento dos



materiais, pois a utilização de cargas naturais limita a temperatura de processamento, uma vez que grande parte delas apresenta início de decomposição térmica em temperaturas próximas a 200°C [21]. Portanto, para o desenvolvimento de compósitos com base em cargas naturais, é necessária a escolha de matrizes poliméricas que permitam processamento em temperaturas relativamente baixas para manter as propriedades das cargas utilizadas. Dentro desse contexto, pode-se considerar que o PBS apresenta características adequadas para o desenvolvimento de compósitos biodegradáveis com cargas naturais, pois apresenta baixa temperatura de processamento, geralmente entre 160°C e 200°C [49,51].

Compósitos baseados em matriz PBS e cargas lignocelulósicas têm sido amplamente estudados e os resultados das pesquisas mostram que a incorporação de cargas naturais, em geral, incrementa a taxa de biodegradação, resulta em aumento da rigidez e promove melhoria da estabilidade dimensional dos compósitos, essas características podem ser úteis para o desenvolvimento de biocompósitos para aplicação em FFF [28,29,43].

Apesar dos recentes avanços no desenvolvimento de compósitos biodegradáveis, ainda existem poucos materiais com essas características disponíveis para aplicação em MA. Diversos materiais têm sido desenvolvidos para aplicação em processo de FFF, porém, a grande maioria dos materiais desenvolvidos baseia-se na incorporação de cargas naturais em matriz PLA. . Mesmo para compósitos a base de PLA, material mais amplamente difundido, ainda existe pouca pesquisa em relação aos parâmetros de processo, aditivação e características das cargas utilizadas para a produção de compósitos para impressão. O desenvolvimento de materiais baseados em diferentes matrizes biodegradáveis pode ser útil para ampliar a utilização, bem como fornecer uma maior gama de materiais biodegradáveis para o processo de FFF [12,21,52,53].

Uma das principais dificuldades encontradas no processo de produção de filamentos compósitos, diz respeito à proporção e dispersão das cargas durante o processo de produção. A revisão bibliográfica realizada por Mazzanti, Malagutti e Mollica (2019) destaca que raramente é possível realizar a incorporação de cargas naturais com valores excedendo 20 a 30% para aplicação em processo

de impressão via FFF. A literatura mostra que a limitação observada é atribuída ao aumento da viscosidade do fundido em função do aumento da concentração de cargas e ao efeito de entupimento do bico de extrusão da impressora [21,22].

LAMM et al. (2020) realizaram revisão bibliográfica sobre o desenvolvimento de compósitos para MA baseados em madeira e cargas lignocelulósicas. Os pesquisadores destacam que grande parte das pesquisas publicadas não apresenta descrição detalhada dos materiais utilizados, como tamanho de partículas e níveis de preenchimento utilizados para a produção dos compósitos [12].

As cargas utilizadas em materiais compósitos para impressão 3D podem ser inseridas em forma de fibras, partículas e nanopartículas, conforme já mencionado. A inserção de cargas na forma de partículas, devido a seu baixo custo, tem sido o método mais amplamente utilizado para produção de filamentos compósitos. O tamanho das partículas para a produção de compósitos aplicados em FFF apresenta-se como um grande desafio para utilização desses materiais. O diâmetro dos bicos de impressoras 3D, geralmente entre 0,4 e 1 mm, limita o tamanho de partículas para essa aplicação, muitas vezes havendo necessidade de etapas de moagem, resultando em aumento dos custos para produção dos filamentos [18,22,51,54].

Além da questão relacionada à redução de custos, as cargas naturais têm sido utilizadas para minimizar problemas relacionados à distorção e empenamento de peças pós-impressão, podendo proporcionar uma melhor qualidade de impressão, dependendo da carga utilizada.

Stoof e Pickering (2018) pesquisaram o efeito da contração sobre peças impressas em PP reciclado com 30% de fibras naturais, os resultados mostram que houve uma redução de 84% na contração, em comparação ao PP reciclado puro [55].

Mazzanti, Malagutti e Mollica (2019) reportam que a inserção de cargas naturais em poliolefinas contribui para a redução dos efeitos de contração e empenamento de peças impressas [21].

A revisão bibliográfica realizada por Le Duigou et al. (2020) destaca que a grande maioria dos trabalhos publicados trata de compósitos baseados em

cargas de origem sintética e não abordam a tendência atual de pesquisa em biocompósitos aplicados em MA [56].

Um dos principais desafios a serem superados para o desenvolvimento dos filamentos a base de PBS e cargas naturais, diz respeito à adequação das propriedades dos filamentos para possibilitar o processo de impressão. Como anteriormente destacado, o PBS apresenta alta cristalinidade, elevada taxa de cristalização, flexibilidade e baixa resistência no estado fundido. Como a inserção de cargas naturais proporciona, em geral, incremento da rigidez dos materiais, pode-se esperar que a incorporação de CAC a matriz PBS possa contribuir para incrementar a rigidez do material, reduzir os efeitos de contração e empenamento das peças impressas, favorecendo sua aplicação em FFF.

Além das questões relacionadas à qualidade final das peças impressas, para que haja sucesso no desenvolvimento de novos materiais para impressão, as propriedades reológicas, térmicas e de cristalização dos materiais devem ser estudadas e conhecidas para subsidiar e auxiliar as adequações durante seu processamento [28].

### **3.6 Reologia e processo de FFF**

O estudo de propriedades reológicas é fundamental para o conhecimento do comportamento durante o processamento de materiais poliméricos. No entanto, o comportamento reológico de polímeros aplicados a processos de MA ainda é pouco explorado. O conhecimento do comportamento reológico de materiais e filamentos pode ser de fundamental importância para impulsionar o desenvolvimento de novas matérias primas e melhorar a eficiência das técnicas de impressão [57-59].

As propriedades reológicas podem influenciar diretamente o processo de impressão e as propriedades finais das peças produzidas, uma vez que diversas etapas do processo de impressão estão intrinsecamente relacionadas a essas propriedades. Alguns estudos têm sido realizados de forma a elucidar como os parâmetros e as características reológicas afetam o processo de impressão e as propriedades das peças impressas. A Figura 3.10 apresenta uma representação

do cabeçote de impressão (*hotend*) e algumas características reológicas relacionadas ao processo de impressão via FFF.

Para o processo de impressão via FFF, em geral, a utilização de maiores temperaturas de impressão favorece a adesão entre camadas e melhora as propriedades mecânicas das peças impressas, pois a redução da viscosidade do material favorece o processo de difusão das cadeias poliméricas entre as camadas impressas. No entanto, para que o processo de impressão seja realizado de maneira satisfatória, o material a ser impresso também deve apresentar capacidade de suporte para as camadas depositadas. Dessa forma, os materiais devem possuir características que permitam o processo de extrusão através do bico da impressora, porém, também deve possuir capacidade para suportar a deposição das camadas posteriores. A integridade do filamento extrudado e o processo de adesão entre camadas, controlado pela difusão das cadeias poliméricas, são fortemente afetados pelas características reológicas e pelos parâmetros de processamento utilizados durante a impressão [18,58,59,60].

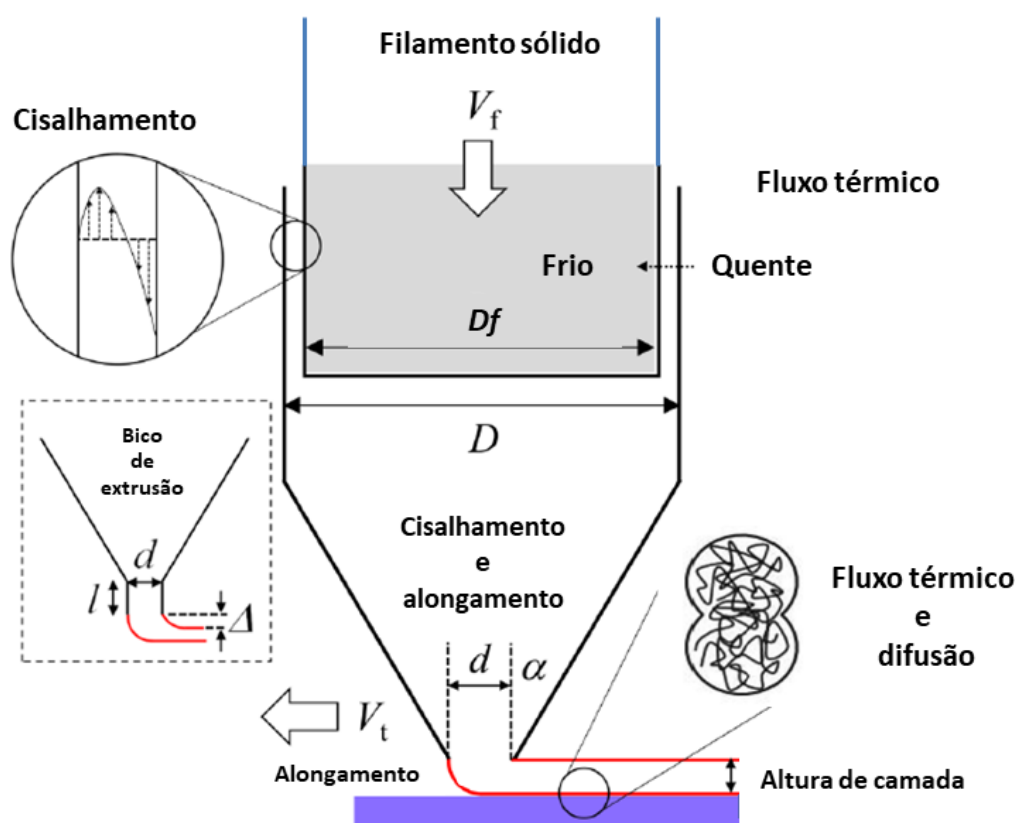


Figura 3.10 - Representação esquemática de um cabeçote de impressão via FFF e algumas características associadas ao processo.  $V_f$  - velocidade de alimentação do filamento,  $V_t$  - velocidade de impressão/deslocamento,  $D_f$  - diâmetro do filamento,  $D$  - diâmetro do barril de aquecimento,  $\alpha$  - ângulo de saída do bico de impressão cônico e  $d$  - diâmetro do bico de impressão. Adaptado [54].

A capacidade de extrusão durante o processo de FFF é diretamente afetado pela viscosidade do material utilizado. Se a viscosidade adequada não for obtida durante o processo de aquecimento do material no bico de impressão, poderá ocorrer aumento da pressão para extrusão do filamento, podendo essa exceder a capacidade máxima de extrusão da impressora, resultando em falhas durante o processo de impressão, conforme ilustra a Figura 3.11. A capacidade de extrusão do material no bico de impressão também pode ser afetada por outros fatores, como a rigidez do material, geometria do filamento, velocidade de impressão, capacidade e posicionamento dos tracionadores da impressora [19,60].

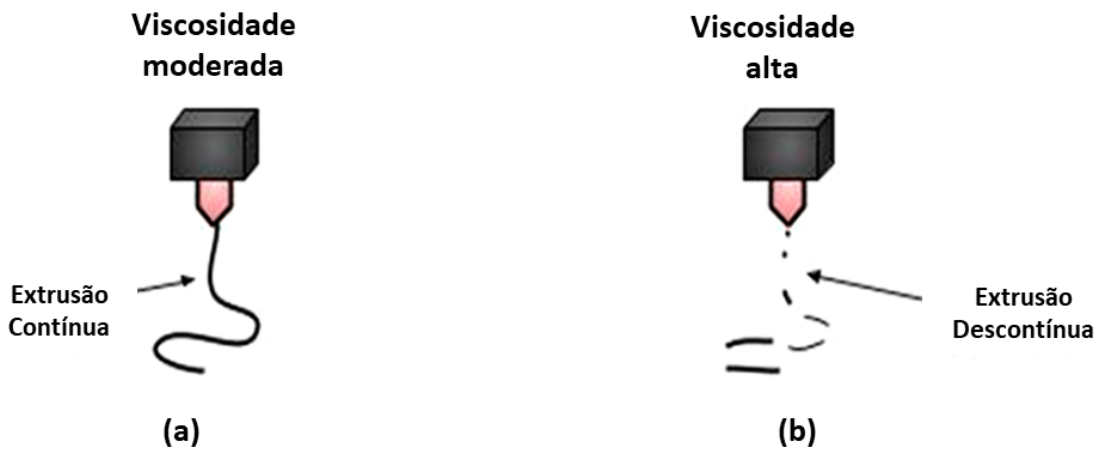


Figura 3.11- Representação esquemática da influencia da viscosidade em FFF.

O comportamento reológico de materiais poliméricos está diretamente relacionado à taxa de cisalhamento desenvolvida durante seu processamento. Alguns estudos têm sido realizados de forma a elucidar a extensão das taxas de cisalhamento aplicadas em processo de FFF [57].

O estudo realizado por Sanchez et al. (2019) avaliou as correlações entre propriedades reológicas e os parâmetros de impressão utilizados no processo de FFF. O estudo apresentou modelos para o cálculo da taxa de cisalhamento ao qual o material é submetido durante a impressão. Os pesquisadores demonstraram que as taxas de cisalhamento aplicadas aos polímeros durante o processo de impressão, utilizando impressora com bico de impressão de 0,4 mm, estão situadas na faixa entre  $10^2$  e  $10^3$   $s^{-1}$  [57].

A pesquisa realizada por Cicala et al. (2018) sobre as propriedades reológicas de PLA, observou que a taxa de cisalhamento no processo de impressão é da ordem de  $10^4$   $s^{-1}$  [61]. Ou-Yang, Guo e Xu (2018) e Elbadawi (2018) também relataram taxas de cisalhamento da ordem de  $10^3$   $s^{-1}$  e  $10^2$   $s^{-1}$ , respectivamente [24,58]. Vaes e colaboradores (2021) reportaram que as taxas de cisalhamento típicas do processo de FFF estão compreendidas na faixa entre  $10^2$  e  $10^3$   $s^{-1}$  [19]. É importante destacar que os dados reportados pelas pesquisas referem-se a resultados encontrados para equipamentos específicos, em geral, foram utilizados equipamentos convencionais para impressão via FFF.

A revisão bibliográfica realizada por DAS et al. (2021) avaliou as correlações e aplicações de propriedades reológicas em MA, os autores reportaram que as taxas de cisalhamento encontradas no bico de impressão estão compreendidas na faixa entre  $10^2$  e  $10^3$   $s^{-1}$  [59]. A Tabela 3.2 apresenta um resumo dos valores para taxas de cisalhamento relatadas pelas pesquisas citadas.

*Tabela 3.2 - Taxas de cisalhamento observadas por diversos autores em FFF.*

<b>Autores</b>	<b>Taxa de cisalhamento (<math>s^{-1}</math>)</b>
Cicala, et al. (2018)	$10^4$
Elbadawi (2018)	$10^3$
Ou-Yang, Guo e Xu (2018)	$4 \times 10^2$
Sanchez, et al. (2019)	$10^2 - 10^3$
Vaes, et al. (2021)	$10^2 - 10^3$
Das, et al. (2021)	$10^2 - 10^3$

Conforme observado na Tabela 3.2, as taxas de cisalhamento no bico de impressão em processo de FFF estão compreendidas na faixa entre  $10^2$  e  $10^4$   $s^{-1}$ , podendo variar em função dos parâmetros de processo como velocidade de impressão, taxa de fluxo e dimensões do bico de impressão [57,58].

As propriedades reológicas e os efeitos das taxas de cisalhamento típicas aplicadas sobre os materiais, no bico de impressão, podem ser avaliados através da realização de análises de reometria. A Figura 3.12 ilustra as taxas de cisalhamento representadas em cada uma das técnicas de reometria utilizadas para o estudo de propriedades reológicas de polímeros fundidos [59].

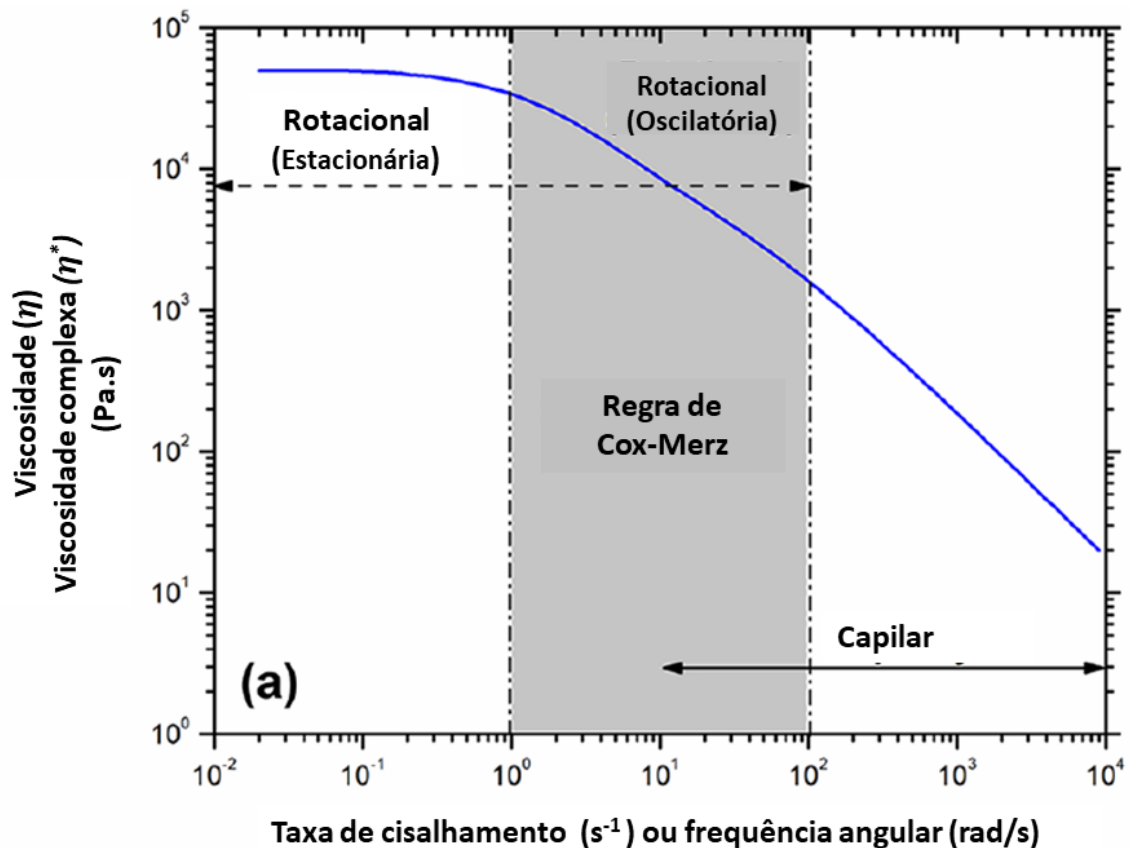


Figura 3.12 - Correlação entre métodos de reometria e taxas de cisalhamento. Adaptado [59].

As taxas de cisalhamento apresentadas no bico de impressão, tipicamente compreendidas entre  $10^2$  e  $10^4 s^{-1}$ , podem ser reproduzidas através da utilização de um reômetro capilar. Dessa forma, através da realização de testes de reometria capilar podem ser obtidas importantes informações sobre a viscosidade do material em taxas de cisalhamento próximas as desenvolvidas no bico de impressão [58]. As análises de reometria rotacional em regime estacionário e oscilatório também podem ser utilizadas para a determinação de propriedades reológicas em baixas taxas de cisalhamento.

Análises de reometria em regime oscilatório em pequenas amplitudes podem ser utilizadas para avaliar o comportamento de materiais relacionados a duas propriedades fundamentais para o processo de FFF: (a) o fluxo durante o processo de extrusão e (b) sobre o processo de adesão entre camadas, que pode ser relacionado à difusão das cadeias poliméricas entre camadas impressas [23].



As análises de reometria rotacional permitem a caracterização de propriedades viscoelásticas dos materiais poliméricos fundidos. O conhecimento das propriedades reológicas e viscoelásticas como módulo de armazenamento ( $G'$ ), módulo de perda ( $G''$ ) e viscosidade ( $\eta$ ) podem fornecer importantes informações sobre as características dos materiais aplicados em FFF. O conhecimento detalhado desses parâmetros pode auxiliar o controle do comportamento sob fluxo no bico de impressão e da reposta dos materiais durante a deposição de camadas no processo de impressão [57,59].

Sanchez et al. (2019) correlacionaram a qualidade de impressão com as características de recuperação elástica dos materiais PLA e ABS. Os resultados obtidos mostraram que os materiais apresentam comportamento viscoso dominante ( $G'' > G'$ ) em baixas frequências. Porém, o ABS apresentou melhores propriedades durante o processo de impressão, que foi associado a seu maior comportamento elástico, observado através de maiores valores de  $G'$ , em comparação ao PLA [57].

DAS et al. (2021) destacaram em revisão bibliográfica, que os materiais utilizados em processo de impressão devem apresentar comportamento viscoso dominante ( $G'' > G'$ ) para garantir o processo de extrusão no bico e a interdifusão entre camadas impressas. No entanto, os materiais devem possuir capacidade de comutação rápida entre  $G'$  e  $G''$  após extrusão, para assegurar integridade mecânica das camadas impressas e evitar falhas (ou quebras) do material durante a deposição de camadas [59].

Após processo de extrusão do material no bico de impressão, os efeitos da taxa de cisalhamento são reduzidos e taxas de deformação lentas são observadas durante o processo de deposição de camadas, dessa forma, os dados obtidos através de determinações de viscosidade em regime de baixas taxas de cisalhamento ( $\eta_0$ ) podem ser utilizados para avaliação das características relacionadas ao processo de difusão e deposição das camadas impressas. Os dados observados na literatura demonstram que valores mais altos de ( $\eta_0$ ) resultam em melhores características de retenção de forma e integridade das camadas depositadas após impressão [23,59].

Cicala et al (2018) avaliaram o comportamento reológico de três filamentos de PLA com diferentes colorações, via reometria rotacional, os pesquisadores correlacionaram os resultados com a qualidade de impressão. Os resultados mostraram que os filamentos que apresentavam maiores valores de viscosidade em baixas taxas de cisalhamento apresentaram melhor qualidade de impressão [61].

Muitos estudos têm sido realizados de forma a elucidar quais parâmetros tornam um material apto para ser utilizado para impressão. A viscosidade é constantemente mencionada na literatura com um dos parâmetros fundamentais durante o processo de impressão via FFF. No entanto, outras propriedades também podem influenciar fortemente o processo de impressão. Algumas pesquisas têm sido realizadas de forma a avaliar e correlacionar o comportamento reológico com a capacidade de utilização da matriz PBS para aplicação em FFF.

A pesquisa realizada por Ou-Yang, Guo e Xu (2018) avaliou as propriedades reológicas de blendas PBS/PLA e relacionaram as propriedades observadas durante o processo de impressão com a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ), módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) das blendas produzidas. Os resultados mostram que a adição de PLA aumentou a viscosidade das blendas PBS/PLA e, também resultou em aumento dos módulos de armazenamento e perda. Os autores reportaram que foi possível a realização do processo de impressão de maneira satisfatória com a utilização de blendas com proporções de PBS/PLA de 60/40 em fração mássica [24].

Zhou et al. (2019) avaliaram as propriedades reológicas de compósitos de PBS/talco e correlacionaram os resultados com a aplicação em FFF. Os resultados mostram que a adição de talco aumenta a viscosidade do PBS e, também incrementa os valores dos módulos  $G'$  e  $G''$ . Os autores associaram o aumento das propriedades elásticas, verificadas através do aumento do módulo de armazenamento, com a melhoria das características do processo de impressão e das peças impressas [62].

Candal et al. (2020) avaliaram e correlacionaram as propriedades reológicas dos poliésteres PBS e PBSA com a viscosidade de materiais

comercialmente disponíveis para aplicação em FFF. A Figura 3.13 mostra alguns dos resultados obtidos pela pesquisa. Embora os valores de viscosidade obtidos para o PBS tenham sido considerados satisfatórios para o processo de extrusão no bico de impressão, os autores reportaram que não foi possível a realização do processo de impressão de maneira satisfatória para a matriz PBS, pois as peças impressas apresentaram elevada distorção. A elevada distorção observada foi associada ao encolhimento resultante da elevada cristalinidade da matriz PBS [23].

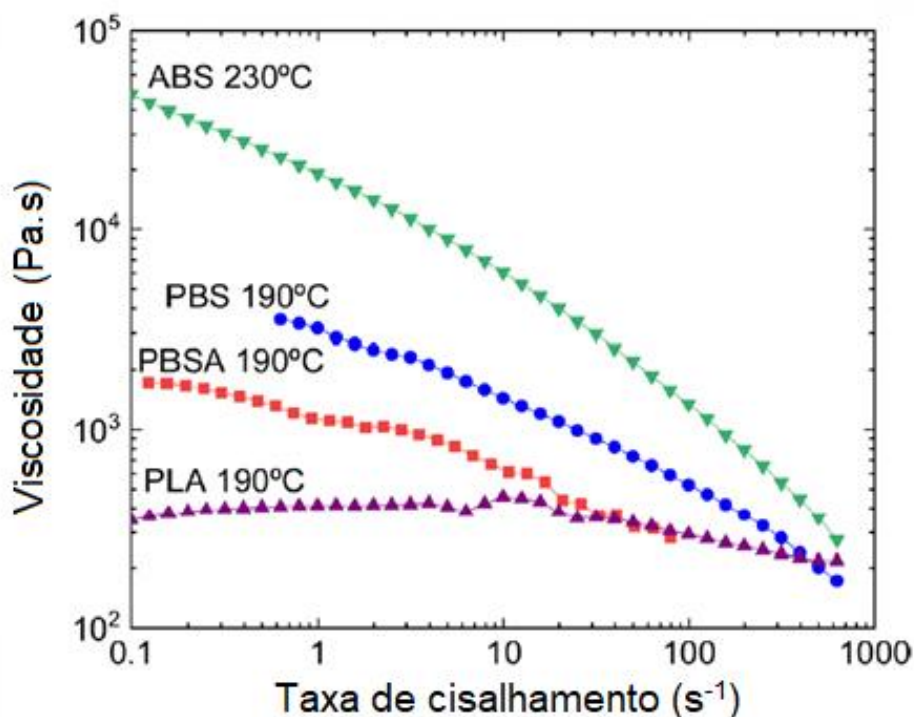


Figura 3.13 - Viscosidade de PBS comparada a outros materiais comercialmente disponíveis para aplicação em FFF. Adaptado [23].

Com base nos dados apresentados pelas pesquisas citadas, fica evidente que apenas a avaliação da viscosidade não se mostra suficiente para garantir um processo de impressão adequado. Muitos outros parâmetros também apresentam forte influência sobre o processo de impressão e qualidade das peças impressas. No entanto, com base nos dados apresentados, espera-se que a adição de cargas naturais à matriz PBS possa contribuir para a melhoria de seu comportamento viscoelástico, através do incremento de sua resposta elástica e, também contribuir para a melhoria da retenção de forma e integridade

das camadas depositadas durante o processo de impressão. Não foram encontrados na literatura dados referentes à utilização de compósitos baseados em PBS/cargas naturais para aplicação em FFF.

É importante mencionar que diversos parâmetros de impressão podem ser ajustados de forma a alterar o comportamento reológico, viscoelástico e de cristalização durante o processo de impressão. A velocidade de impressão, o fluxo de alimentação do filamento, a temperatura do bico, temperatura da plataforma de construção, nível de resfriamento das camadas impressas e a temperatura da câmara de impressão são algumas das variáveis que podem ser ajustadas para adequar as propriedades do material ao processo de impressão [19,23]. Para a matriz PBS, devido a seu elevado grau de cristalinidade, é fundamental o conhecimento detalhado do processo de cristalização e da influência dos parâmetros de impressão sobre essa propriedade.

### **3.7 Comportamento de Cristalização**

Os materiais poliméricos com capacidade de cristalização não formam estruturas completamente cristalinas e sim uma combinação de regiões desordenadas (amorfas) e regiões ordenadas (cristalinas). Portanto, materiais poliméricos podem ser completamente amorfos ou semicristalinos. Considerando os polímeros semicristalinos, ou com capacidade para a cristalização, o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) e a morfologia das regiões cristalinas possuem papel fundamental sobre a definição de propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas. A cristalinidade depende da capacidade de cristalização do material e também das condições de processamento utilizadas durante a produção de determinado produto ou peça [63].

O processo de cristalização em materiais poliméricos ocorre basicamente em duas etapas: nucleação e crescimento. Diversos fatores podem afetar o processo de nucleação e crescimento dos cristais poliméricos, entre eles a presença de impurezas, presença de segunda fase, aditivos, cargas, tipo de fluxo durante o processamento, orientação das cadeias poliméricas, etc. O tipo de resfriamento aplicado sobre o material durante o processamento também pode

afetar fortemente sua característica de cristalização e o grau de cristalinidade [63].

A adição de cargas em polímeros semicristalinos pode afetar seu comportamento de cristalização de diferentes formas durante o processamento. Durante a etapa de nucleação, as cargas podem atuar como agentes nucleantes heterogêneos fornecendo sítios para o crescimento de cristais. No entanto, durante a fase de crescimento, a presença de cargas pode restringir o crescimento dos cristais, resultando em redução da taxa cristalização [12].

No processo de MA podem ser utilizados polímeros amorfos e semicristalinos, dessa forma é extremamente importante o conhecimento do processo de cristalização envolvido e seus possíveis efeitos sobre as propriedades dos objetos impressos. A capacidade de um material manter a estabilidade dimensional é de grande importância para garantir a qualidade de impressão e, conseqüentemente, das peças impressas. Em geral, materiais amorfos ou semicristalinos com cinética de cristalização lenta, apresentam melhores propriedades das peças impressas, pois reduzem os efeitos de empenamento e contração pós-impressão [19,57].

Materiais poliméricos apresentam redução de volume durante o resfriamento ocorrido em seu processamento. A Figura 3.14 ilustra a variação de volume apresentada por materiais poliméricos durante o resfriamento. Pode-se observar que a mudança de volume específico para um material semicristalino, que é resultado da cristalização, é muito mais pronunciado, refletindo em maior retração volumétrica após processo de resfriamento [19,63].

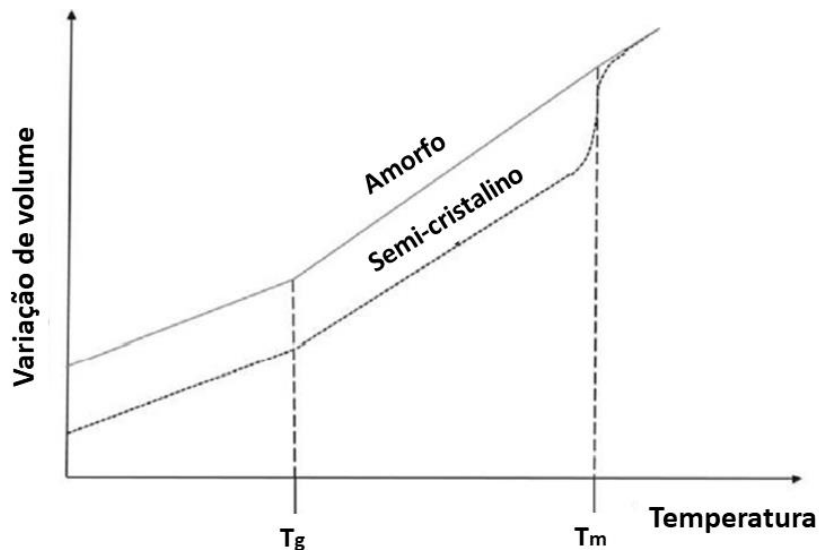


Figura 3.14 - Variação de volume durante o resfriamento de materiais poliméricos. Adaptado [19].

Os termoplásticos semicristalinos apresentam elevada retração no resfriamento, em comparação com os polímeros amorfos, o que pode levar a efeitos de empenamento (*warp*), alterações dimensionais e distorções das peças impressas. Durante o processo de FFF o material pode ser submetido a grande quantidade de variáveis com capacidade de alterar as características morfológicas e de cristalização das peças impressas.

Após deposição do material fundido sobre a mesa da impressora ou sobre camadas previamente depositadas, o polímero fundido resfriará de maneira gradual até que ocorra sua total solidificação. A forma de resfriamento ao qual o material estará submetido pode implicar em variações do grau de cristalinidade ao longo das peças impressas. O surgimento de gradientes de temperatura e a contração volumétrica podem resultar em acúmulo de tensões internas na peça, podendo resultar em empenamento e distorções [19,59].

Os efeitos de empenamento (*warp*) e distorção de materiais semicristalinos, resultantes da contração volumétrica no processo de impressão via FFF, podem ser reduzidos de várias maneiras. Uma das abordagens mais utilizadas para redução desses efeitos baseia-se na incorporação de cargas aos materiais utilizados. Os efeitos de empenamento e distorções são tipicamente reduzidos com a incorporação de cargas as matrizes termoplásticas [19,59].

Como anteriormente mencionado, o PBS apresenta elevado grau de encolhimento após resfriamento, associado a sua alta cristalinidade, resultando em distorção das peças impressas produzidas. Algumas pesquisas têm sido desenvolvidas de forma a avaliar o comportamento de cristalização de blendas e da matriz PBS pura, quando aplicadas em processo de impressão via FFF.

Candal et al. (2020) avaliaram as características de cristalização das matrizes PBS e PBSA puras em relação a qualidade de impressão. Os pesquisadores descreveram que o processo de impressão não foi satisfatório para a matriz PBS, pois as peças impressas apresentaram elevada distorção. Os autores associaram a elevada distorção ao processo de contração volumétrica do PBS [23].

A pesquisa realizada por Ou-Yang, Guo e Xu (2018) avaliou as características de blendas PBS/PLA em relação à qualidade de impressão e a distorção das peças impressas. Os resultados mostram que em percentuais acima de 80% para matriz PBS, as peças apresentaram elevada distorção. O comportamento observado também foi associado ao comportamento de elevada contração volumétrica do PBS durante o resfriamento [24].

Candal et al. (2020) também analisaram o processo de cristalização de PBS e PBSA através de experimentos de pressão, volume e temperatura (PVT). A Figura 3.14 mostra os resultados obtidos pelos pesquisadores para o processo de cristalização das matrizes durante o resfriamento, as flechas observadas na figura ilustram a temperatura de onset para a cristalização obtida via análise de DSC. Os resultados ilustram a elevada contração volumétrica do PBS durante o processo de resfriamento e cristalização. O comportamento foi associado pelos pesquisadores aos efeitos de empenamento e distorção observada no processo de impressão via FFF [23].

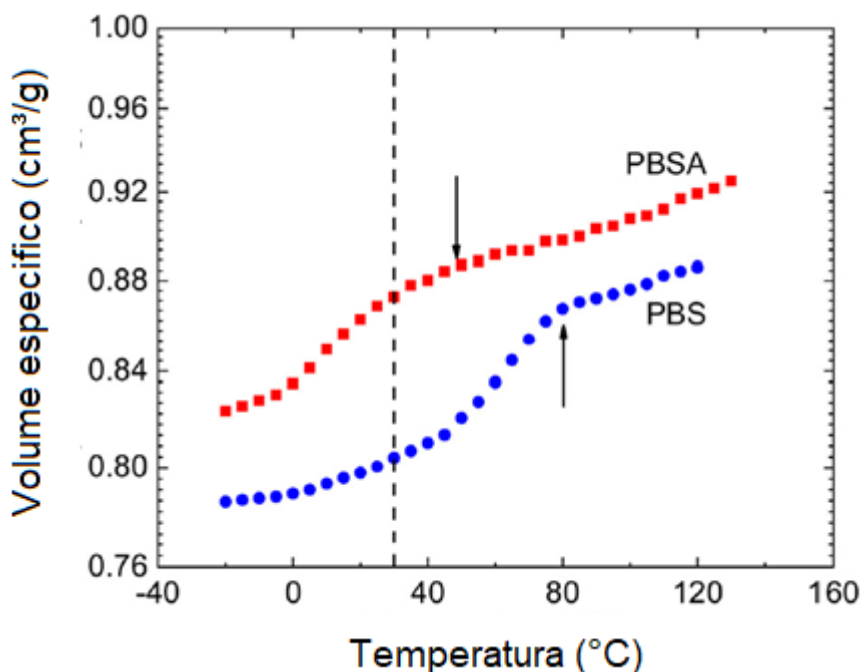


Figura 3.15 - Gráficos de volume em função da temperatura a 1 bar e taxa de resfriamento de 30°C/min. Adaptado [23].

Na literatura não foram encontrados dados referentes ao processo de cristalização de compósitos PBS/cargas naturais aplicados em MA. Somente um trabalho baseado em compósitos PBS/talco foi encontrado em literatura, os compósitos foram avaliados quanto a sua aplicação em processo de FFF,

Zhou et al. (2019) estudaram os efeitos da incorporação de talco a matriz PBS para aplicação em FFF. Os pesquisadores relataram que o talco pode atuar como agente nucleante heterogêneo em matriz PBS. A qualidade de impressão foi melhorada com o aumento da concentração de talco incorporado, porém a pesquisa não reporta os dados referentes à cristalinidade dos materiais obtidos [62].

Trabalhos baseados em moldagem por injeção e compressão para avaliar os efeitos da incorporação de cargas em matriz PBS estão amplamente disponíveis na literatura. Os dados encontrados na literatura apresentam elevada variabilidade de resultados obtidos para compósitos PBS/carga natural, alguns trabalhos reportam aumento da cristalinidade, enquanto outros mencionam redução da cristalinidade com o aumento da fração incorporada de cargas naturais [64,50,65,29].



Huang et al (2018) avaliaram os efeitos da incorporação de fibras de cascas de cana de açúcar em matriz PBS, em corpos de prova moldados via injeção. Os autores reportaram aumento da cristalinidade dos compósitos com a adição de até 5% da carga natural em massa, porém foi observada redução da cristalinidade com acréscimo de quantidades entre 10% e 15% da carga natural [64].

Calabia et al. (2013) avaliaram os efeitos da incorporação de fibras de algodão com percentuais de até 40% em matriz PBS, via moldagem por compressão. Os resultados mostraram aumento da cristalinidade em todas as composições avaliadas [50]. Resultados similares foram encontrados por Liminana et al. (2018), os pesquisadores avaliaram os efeitos da adição de farinha de cascas de amêndoas em matriz PBS para corpos de prova moldados por injeção [65].

Plastinieks et al. (2019) avaliaram os efeitos da adição de celulose microcristalina (MCC) sobre a cristalinidade da matriz PBS com a utilização de diversos agentes de acoplamento via moldagem por compressão. Os resultados mostram redução da cristalinidade para todas as formulações em comparação com a matriz PBS pura [29].

Muitas propriedades podem apresentar variações em função do comportamento de cristalização observado para o PBS, entre elas as propriedades mecânicas e de biodegradação. Portanto, torna-se extremamente importante o conhecimento detalhado das características de cristalização da matriz PBS e suas implicações sobre as propriedades pós-processamento.

Estudos do comportamento de cristalização da matriz PBS tem mostrado que o material pode apresentar duplo pico de fusão e, também surgimento de pico exotérmico em temperatura próxima a fusão, quando avaliado via DSC. A transição exotérmica, geralmente observada, tem sido associada ao processo de recristalização de cristais com baixa estabilidade térmica durante o aquecimento [66]. A Figura 3.16 mostra curvas típicas obtidas para o PBS via análise de DSC.

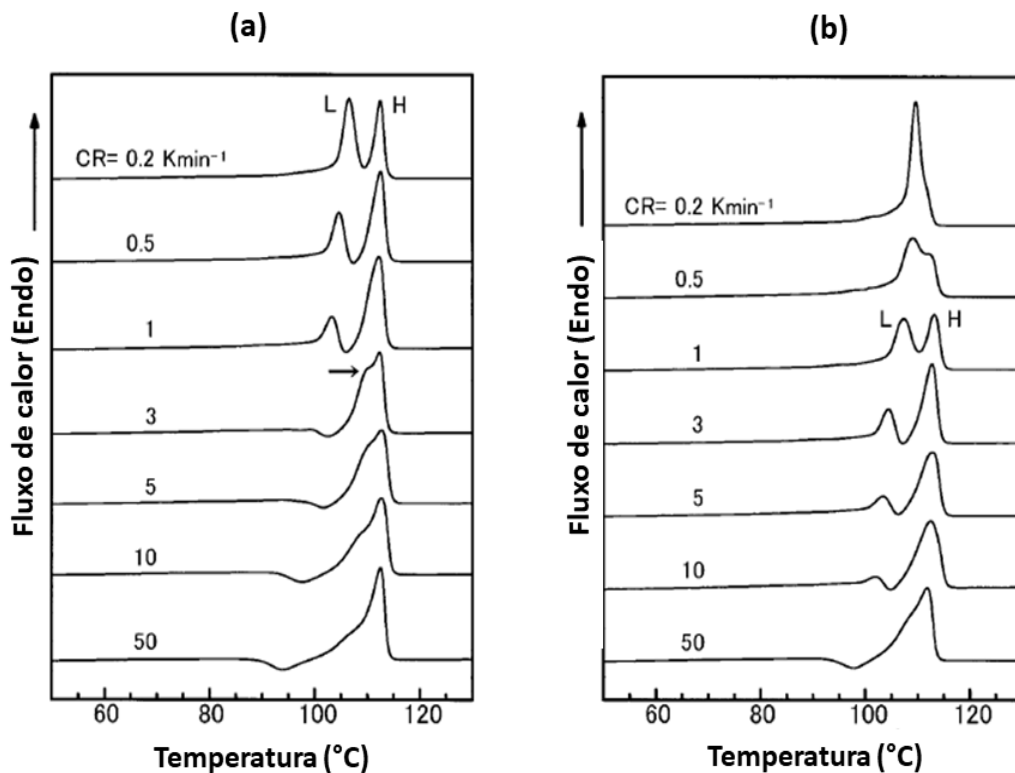


Figura 3.16 - Curvas obtidas durante o aquecimento via DSC para PBS:(a) PBS  $1,1 \times 10^5$  (g/mol) e (b) PBS  $1,8 \times 10^5$  (g/mol). Adaptado [67].

Durante avaliação da cristalinidade de compósitos baseados em matriz PBS, alguns autores tem considerado a transição exotérmica observada como um processo de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ), enquanto outros autores não consideram esse processo para avaliação da cristalinidade. Em geral, para avaliação de compósitos baseados em cargas naturais, a transição exotérmica não tem sido considerada durante avaliação da cristalinidade final dos compósitos.

CHEN et al. (2021) avaliaram as propriedades de compósitos PBS/PTFE em relação a cristalinidade e consideraram a transição exotérmica observada como comportamento de cristalização a frio e os valores de entalpia de cristalização a frio foram considerados (descontados da entalpia de fusão) para o cálculo da cristalinidade [68].

Huang et al. (2018) avaliaram as características de compósitos PBS/cascas de cana de açúcar e não consideraram o comportamento de cristalização a frio para as amostras analisadas. [64].

Zhou et al. (2019) avaliaram a cristalinidade de compósitos PBS/talco para aplicação em processo de impressão via FFF. Os pesquisadores não consideraram o comportamento de cristalização a frio durante o processo de avaliação dos compósitos [62].

Kim et al. (2006) realizaram pesquisa para avaliar a biodegradabilidade de compósitos PBS/farinha de cascas de arroz e também não consideraram o comportamento de cristalização a frio para as amostras avaliadas [69].

Soatthiyanon, Aumnate E Srikulkit (2020) em estudo sobre a incorporação de três diferentes fibras naturais em PBS, verificaram o surgimento dos picos exotérmicos e relacionaram com o processo de cristalização a frio. Porém, os pesquisadores não consideraram a entalpia de cristalização a frio para avaliação da cristalinidade final dos materiais [70].

Vaes et al. (2021) realizaram revisão bibliográfica sobre o comportamento de materiais semicristalinos aplicados em MA. Os pesquisadores destacam que o comportamento de cristalização pode apresentar variações significativas em função de diferentes técnicas de processamento. Os autores destacam que para o PLA a cristalinidade das peças impressas, em geral, é maior que a cristalinidade dos filamentos, esse comportamento é atribuído a taxas de resfriamento mais lentas associadas com o processo de impressão em comparação com resfriamento relativamente mais rápido durante o processo de extrusão do filamento [19].

Muitas propriedades e etapas do processo de impressão podem ser alteradas e controladas de forma a afetar o processo de cristalização e, portanto, as propriedades das peças impressas. A forma de construção das peças pode favorecer ou reduzir o tempo de contato do material impresso com a mesa de impressão e influenciar o comportamento de cristalização, enquanto as propriedades mecânicas finais das peças impressas dependem tanto da cristalinidade quanto da adesão entre camadas impressas [19]. Além das propriedades mecânicas, a biodegradabilidade também pode ser fortemente afetada pela cristalinidade do polímero. Considerando que o PBS apresenta taxa de biodegradação reduzida devido a sua elevada cristalinidade, o

comportamento de cristalização durante o processamento pode influenciar diretamente o processo de biodegradação da matriz PBS.

### **3.8 Biodegradabilidade**

A capacidade e a taxa de biodegradação de polímeros depende de muitos fatores e possui forte dependência de fatores ambientais como temperatura, presença de enzimas, microrganismos e pH. Os processos de biodegradação podem ocorrer através de diferentes rotas, dependendo do ambiente e das condições a qual material estará exposto [36,37,42].

Muitos fatores como massa molar, estrutura química, cristalinidade, área superficial e morfologia de superfície podem influenciar o comportamento de biodegradação de materiais poliméricos [47,71]. Dessa forma, a realização de avaliação da biodegradabilidade se torna extremamente importante para que um material possa ser considerado como biodegradável em taxas consideradas adequadas. A biodegradação de polímeros é complexa e envolve muitos processos biológicos, químicos e mecânicos na conversão das cadeias poliméricas em estruturas moleculares menores que, em seguida, podem ser convertidas em dióxido de carbono, água e biomassa [35,37]. O processo de biodegradação ocorre basicamente através de três processos essenciais: biodeterioração, biofragmentação e assimilação, conforme mostrado esquematicamente na Figura 3.17.

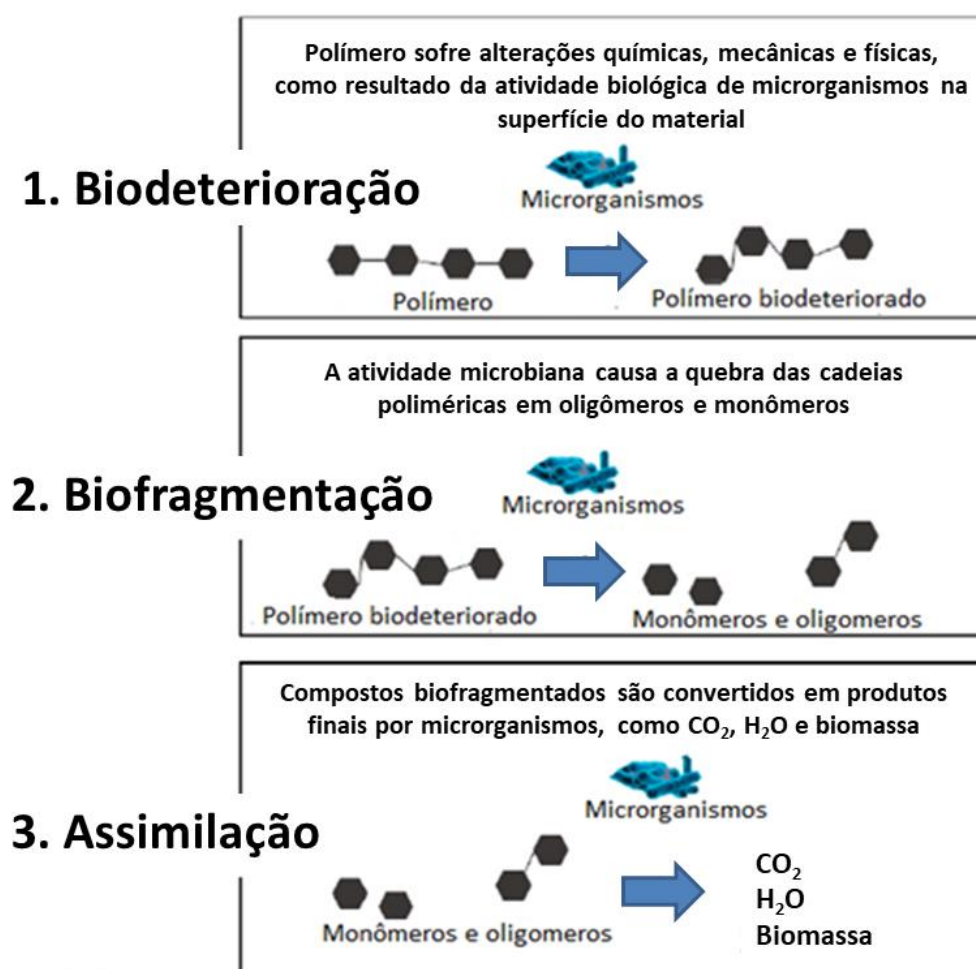


Figura 3.17 - Etapas do processo de biodegradação em polímeros. Adaptado [26].

Na etapa de biodeterioração ocorrem modificações de propriedades físicas e químicas do polímero devido ao crescimento de microrganismos em toda a superfície do material. Na etapa de biofragmentação ocorre a quebra das cadeias poliméricas em estruturas mais simples, como oligômeros e monômeros, através da ação dos microrganismos presentes. Na etapa de assimilação os microrganismos utilizam o material polimérico biofragmentado como nutrientes seguidos pela conversão em dióxido de carbono, água e biomassa [26].

Para que o processo de biodegradação esteja completo é necessário que ocorra a total mineralização/assimilação dos materiais biodegradados. As determinações de perda de massa, formação de produtos de reação, alterações de propriedades mecânicas, verificação da erosão superficial e crescimento de

microrganismos tem sido métodos comumente relatados na literatura para estudo da biodegradação de polímeros. No entanto, para uma análise completa do processo de biodegradação deve ser utilizado método para avaliar a produção de compostos resultantes do processo de assimilação como CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> [26,37,47,72].

O processo de biodegradação de polímeros pode ser avaliado através de diversas técnicas, uma grande variedade de metodologias tem sido desenvolvida e grande parte delas está de acordo com métodos padronizados através de diversas entidades como ASTM, ISO e European Standards (EN). Algumas normas têm sido elaboradas para definição mais precisa em relação à biodegradabilidade e compostabilidade de materiais poliméricos.

Uma das principais divergências observadas em termos de metodologias para avaliação da biodegradabilidade diz respeito ao tempo necessário para que o processo ocorra. É difícil estabelecer um período de tempo razoável para que o material possa ser considerado biodegradável, uma vez que essa informação pode variar muito dependendo do produto, aplicação e condições ambientais de exposição do material [73].

Os testes de desintegração em ambiente de compostagem e através de deposição em solo têm sido muito utilizados para avaliação da biodegradabilidade de materiais poliméricos. Os métodos, geralmente, consistem em avaliar periodicamente o processo de desintegração do material através de determinações da perda de massa durante o processo. No entanto, a variação de massa pode ser considerada apenas como um indicativo de biodegradação, pois através do método de variação de massa não é possível detectar a ocorrência da etapa de assimilação ocorrida durante o processo final de biodegradação [47,72,74].

A literatura reporta muitos estudos sobre o processo de biodegradação e desintegração de compósitos PBS/cargas naturais utilizando diversos métodos de processamento para os materiais. Não foram encontrados em literatura estudos sobre a avaliação do comportamento de compósitos biodegradáveis baseados em matriz PBS relacionados ao processo de MA.

Calabia et al. (2013) realizaram pesquisa baseada em compósitos PBS/fibras de algodão utilizando corpos de prova com espessura de 0,4 mm obtidos após processo de moldagem por compressão. Os resultados mostraram que a adição de 40% de fibras de algodão ao PBS, resultou em biodegradação de 95% após 100 dias, enquanto o material puro apresentou biodegradação de 65%, após mesmo período. Os resultados também mostraram que a incorporação da carga natural resulta em maior cristalinidade dos compósitos em comparação com a matriz pura. Os testes de biodegradação foram avaliados através de analisador de degradação oxidativa microbiana (MODA) [50].

Lee e Wang (2006) preparam corpos de prova com espessura de 0,4 mm via moldagem por compressão e concluíram que a adição de 30% de fibras de bambú, com a utilização de agentes de acoplamento, resultou em uma maior taxa de biodegradação dos compósitos quando comparados com a matriz PBS pura, avaliado via degradação enzimática [49].

Kim et al. (2006) avaliaram a biodegradação de compósitos de PBS e farinha de cascas de arroz em corpos de prova moldados por injeção, com valores entre 10% e 40% da carga natural. Os autores concluíram que a incorporação da carga natural também resultou em aumento da taxa de biodegradação dos compósitos, avaliado através de avaliações da erosão superficial. Os autores associaram o aumento da taxa de biodegradação da matriz PBS principalmente ao aumento da superfície disponível, após consumo da carga natural por microrganismos [69].

Huang et al (2018) avaliaram os efeitos da incorporação de fibras de cascas de cana de açúcar em matriz PBS em relação ao processo de perda de massa após deposição em solo. As amostras foram produzidas com a incorporação de até 15% em massa da carga natural e utilizados corpos de prova com 2 mm de espessura. Os resultados mostraram aumento da cristalinidade com a incorporação de até 5% da carga natural, para as composições contendo 10% e 15% de carga foi observada redução da cristalinidade em comparação com a matriz PBS pura. A taxa de perda de massa com a incorporação da carga natural foi aumentada e o valor máximo de 19,2% foi obtido para a composição

contendo 5% da carga natural, os resultados foram obtidos após deposição em solo por período de 100 dias [64].

Liu et al. (2009) avaliaram o comportamento de desintegração de filmes compósitos PBS/fibras de juta contendo até 30% da carga natural, obtidos após moldagem por compressão. Os resultados mostraram aumento da taxa de desintegração com a incorporação da carga natural, porém a máxima taxa de desintegração de 62,5% foi obtida para os compósitos contendo 10% de fibras de juta, não foram reportados dados sobre a cristalinidade dos compósitos.

A Tabela 3.3 apresenta um resumo das pesquisas baseadas em compósitos PBS/cargas naturais.

*Tabela 3.3: Pesquisas realizadas com biocompósitos baseados em matriz PBS.*

<b>Autores</b>	<b>Carga Natural</b>	<b>Método de avaliação</b>	<b>Resultados</b>
Lee e Wang (2006)	Fibras de bambú	Degradação enzimática	Aumento da taxa de biodegradação
Kim et al. (2006)	Farinha de casca de arroz	Evolução de CO <sub>2</sub>	Aumento da taxa de biodegradação
Liu et al. (2009)	Fibras de juta	Perda de massa	Aumento do grau de desintegração
Calabia et al. (2013)	Fibras de algodão	MODA	Aumento da taxa de biodegradação
Huang et al. (2018)	Casca de cana de açúcar	Perda de massa	Aumento do grau de desintegração

Yang, Yoon e Kim (2005) realizaram estudo sobre a influência da forma e as características de biodegradação de PP, PLA, PBS, PCL e PBSA. Os autores concluíram que a forma do material possui influência direta sobre a taxa de biodegradação, principalmente durante o estágio inicial do processo. Para o PBS foi observado que a taxa de biodegradação depende diretamente da forma do material durante todo o período de teste e o resultado de maior taxa de biodegradação foi obtido para o material na forma de pó [71].

A pesquisa realizada por ZHAO et al. (2005) analisou a biodegradabilidade de PBS com diferentes formas através de deposição em solo. Foram analisadas amostras nas formas de pó, grânulos e filmes. Os autores concluíram que a biodegradação do PBS ocorre mais significativamente na forma de pó e filmes, apresentando perdas de massa após 90 dias de 71,9%



e 60,7%, respectivamente. A amostra analisada na forma de grânulos apresentou perda de massa de apenas 14,1% após 90 dias. Os autores concluíram que os resultados observados podem ser atribuídos às características de rugosidade e área superficial das amostras. A Figura 3.18 apresenta os resultados reportados pela pesquisa [44].

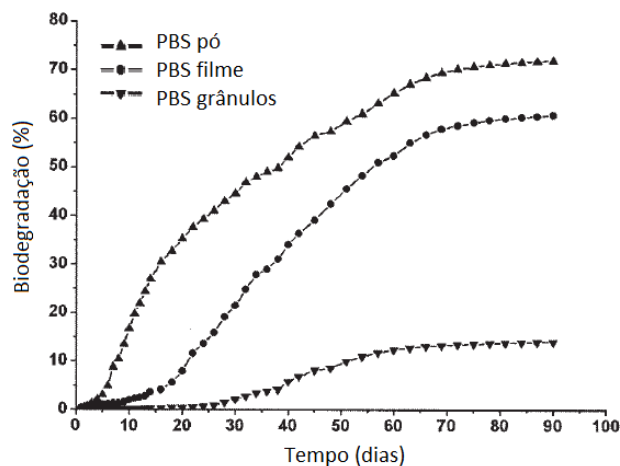


Figura 3.18 - Biodegradação para diferentes formas de PBS. Adaptado [44].

Kim et al. (2006) avaliaram a biodegradabilidade de PBS puro em solo natural e, em ambiente de compostagem. A Figura 3.19 apresenta imagens do processo de biodegradação do PBS após 80 dias. É possível observar como o processo de biodegradação ocorre inicialmente na superfície e gera o surgimento de fissuras e falhas na matriz polimérica ao longo do processo de biodegradação. Os autores associaram a menor erosão superficial observada em solo natural com a menor taxa de hidrólise da matriz PBS [69].

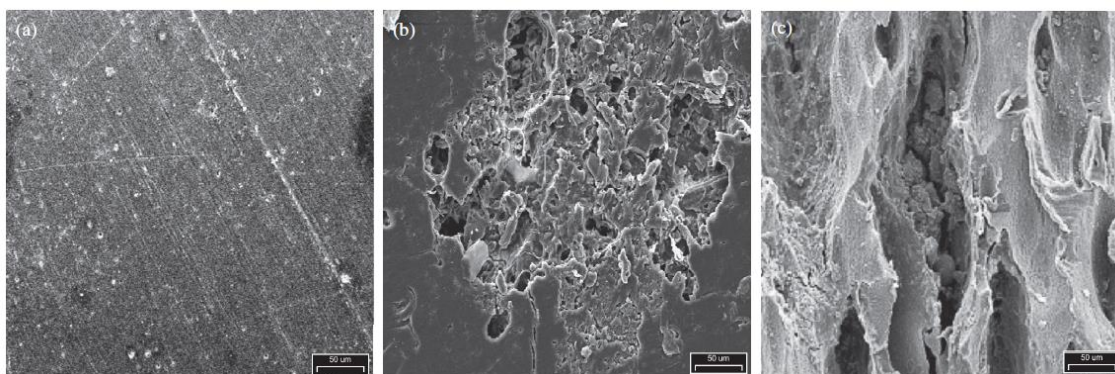


Figura 3.19 - Biodegradação de PBS (a) antes, (b) em solo natural (após 80 dias) e (c) em solo de compostagem (após 80 dias). Adaptado [69].

Com base no estado da arte pode-se verificar que todas as técnicas e ambientes utilizados para avaliar a biodegradação e o comportamento de desintegração de compósitos a base de PBS relataram uma maior taxa de biodegradação e desintegração com a incorporação de cargas naturais. Porém, os dados apresentados não podem ser utilizados para efeitos de comparação quantitativa, pois os pesquisadores utilizaram diferentes técnicas de preparo de amostras, diferentes cargas naturais, diferentes métodos e ambientes para realização das análises.

As pesquisas relacionadas com a avaliação da matriz PBS pura mostram que a forma (por exemplo, filmes, grânulos e pós) utilizada do material para avaliação do comportamento de biodegradação e desintegração possui forte influência sobre as características do processo. Devido à escassez de dados referentes ao processo de biodegradação para materiais moldados via impressão 3D, principalmente em relação à matriz PBS, nesse trabalho os dados obtidos foram comparados em relação a corpos de prova moldados via injeção.

Diante do exposto, a inserção de cargas naturais a matriz PBS pode resultar em compósitos com características favoráveis ao processo de desintegração e, conseqüentemente, para o processo de biodegradação. Além disso, a utilização do processo de FFF pode permitir a construção de estruturas que possibilitem aumento da área superficial disponível, através dos níveis de preenchimento das peças. Assim, o desenvolvimento de compósitos biodegradáveis a partir da matriz PBS e resíduos de cascas de amêndoas de cacau pode favorecer o desenvolvimento de aplicações onde à biodegradabilidade das peças impressas sejam necessárias.

## **4 MATERIAIS**

### **4.1 Poli(Succinato de Butileno)**

O PBS adotado para a realização da pesquisa foi o TK-BIO PBS fornecido pela empresa Tiken. De acordo com o *datasheet*, o material apresenta MFR entre 16 a 20 g/10min (190°C e 2,16kg), temperatura de fusão entre 110°C e 116°C e densidade de 1,25 g/cm<sup>3</sup>. O material utilizado é indicado, pelo fabricante, para moldagem por injeção de utensílios descartáveis.

### **4.2 Cascas de Amêndoas de Cacau**

As cascas de amêndoas de cacau (CAC) utilizadas para o desenvolvimento da pesquisa são provenientes de resíduos obtidos da indústria de processamento do cacau. O material foi fornecido pela empresa Brazilcoa [75] na forma de farinha já moída. O material foi obtido através de parceria com a empresa Afinko - Soluções em Polímeros.



## 5 MÉTODOS

Neste trabalho foi realizada a produção de filamentos contendo diferentes proporções mássicas de cascas de amêndoas de cacau (CAC) dispersas em matriz PBS. Os filamentos foram produzidos através de processamento por extrusão, caracterizados e, posteriormente, foi realizado a conformação de corpos de prova via impressão 3D e moldagem por injeção. A Figura 5.1 mostra o esquema proposto para a produção e caracterização dos filamentos.

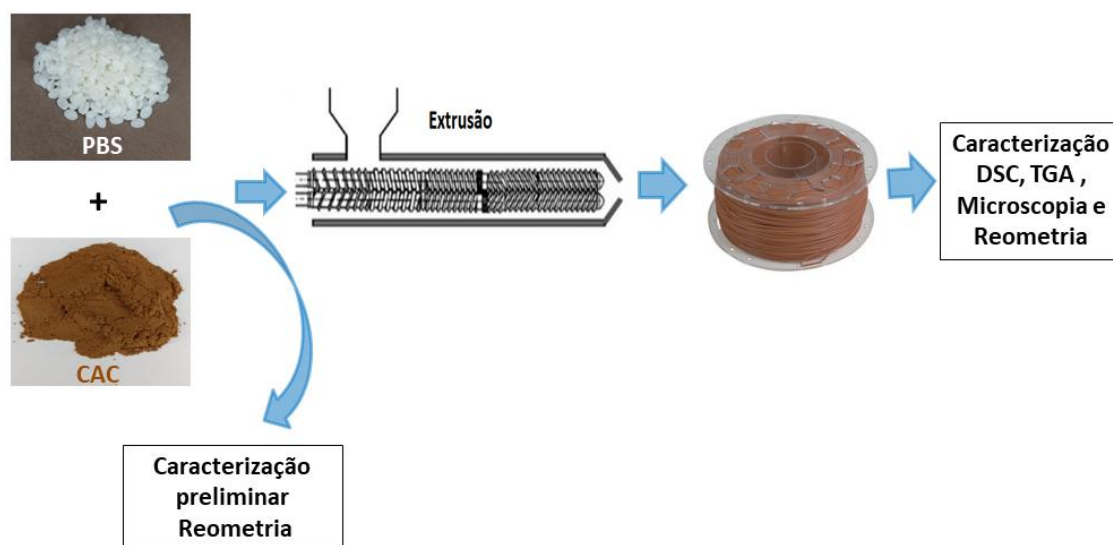


Figura 5.1 – Esquema utilizado para a produção e caracterização dos filamentos.

O processo de impressão foi realizado diretamente com os filamentos produzidos e os corpos de prova injetados foram moldados após realização de moagem dos filamentos. Após processo de moldagem por injeção e impressão 3D, os corpos de prova obtidos foram caracterizados mecanicamente, termicamente, morfologicamente e seu comportamento de desintegração avaliado via deposição em solo. A Figura 5.2 mostra o esquema proposto para a realização do trabalho.

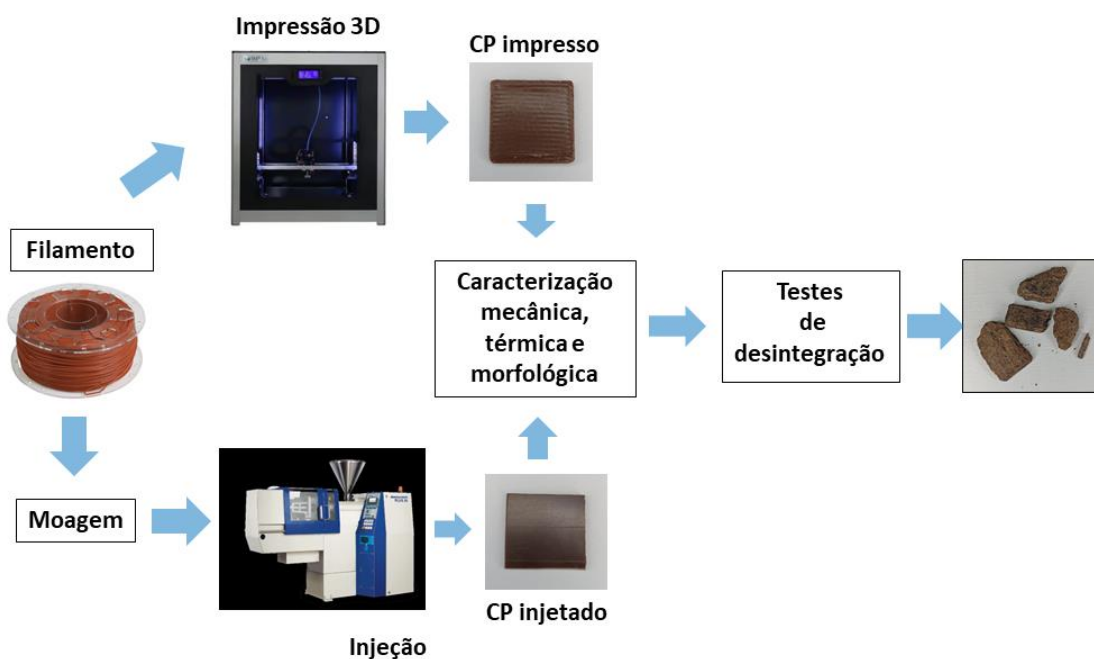


Figura 5.2 – Esquema utilizado para realização do trabalho.

Todos os processos de caracterização, preparação e realização do projeto foram realizados com utilização da estrutura do Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros (NRPP), do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) e Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Algumas análises foram realizadas com a utilização de equipamentos em parceria com a empresa Afinko - Soluções em Polímeros.

### 5.1 Granulometria e análise granulométrica.

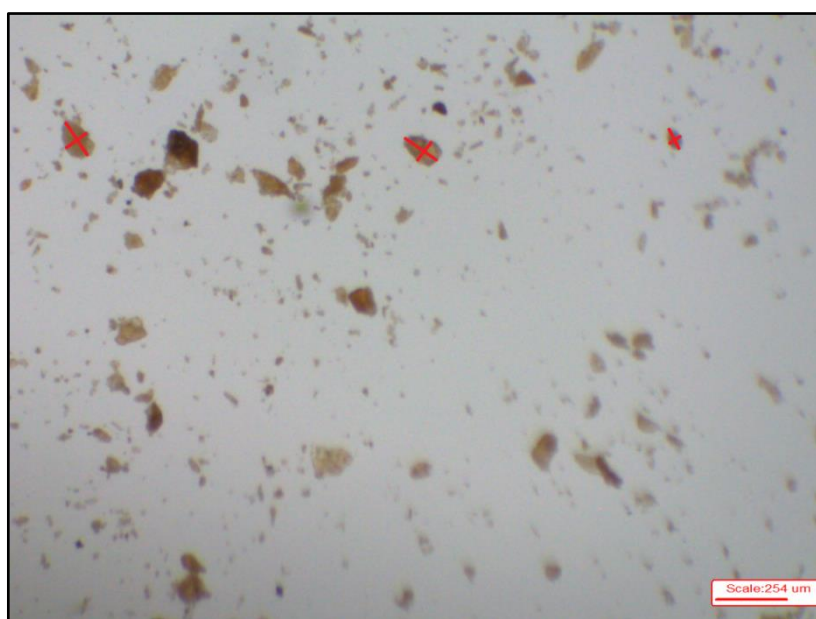
Para a realização de incorporação da CAC a matriz PBS, a carga natural foi inicialmente separada granulometricamente. A análise teve como objetivo realizar a separação das frações grossas (partículas > 106  $\mu\text{m}$ ) da fração fina (partículas < 106  $\mu\text{m}$ ). Para isso foram utilizadas peneiras com malhas conforme apresentado na Tabela 5.1. O preparo das composições para produção dos filamentos foi realizado somente com a fração fina de partículas, ou seja, com partículas de tamanho inferior a 106  $\mu\text{m}$ . Para efeitos de nomenclatura, as

partículas de fração fina extraídas foram denominadas apenas como PCAC (Partículas de Cascas de Amêndoas de Cacau).

*Tabela 5.1 - Peneiras utilizadas para análise granulométrica das CAC.*

<b>Peneira</b>	<b>Abertura</b>
Mesh 20	850
Mesh 32	500
Mesh 60	250
Mesh 150	106
Cega	0

Após separação granulométrica as PCAC foram avaliadas para verificar a distribuição de tamanho, morfologia e a razão de aspecto (L/D) das partículas. Para avaliação da distribuição de tamanho, foram realizadas medidas de 1000 partículas em microscópio estereoscópio da marca Laborana modelo Zoom LABSZ-2217 utilizando o software TCapture. A Figura 5.3 mostra o esquema utilizado para avaliação dimensional da carga. Foram avaliadas as medidas de comprimento (L) e largura (D) de cada partícula e os valores utilizados para determinação da razão de aspecto (L/D) e plotagem de histograma contendo a distribuição de tamanho.



*Figura 5.3 – Representação do esquema utilizado para análise dimensional da carga.*

## 5.2 Densidade da carga

A densidade das PCAC foi determinada através de picnometria de gás hélio, utilizando equipamento Accupyc 1330 V2.01. Este método é utilizado para determinação da densidade real de materiais porosos ou na forma de pós. A massa de amostra utilizada foi de 0,7863 g e o teste foi realizado através de cinco processos de purga do gás, ou seja, cinco determinações de densidade.

## 5.3 Análise preliminar via Reometria de Torque

Os materiais foram processados inicialmente em reômetro de torque para avaliar a capacidade de incorporação da carga natural à matriz PBS. Nessa etapa foi realizada a incorporação de PCAC com frações mássicas de 10% e 40%, além do processamento da matriz PBS pura. Para esse estudo foi utilizado reômetro de torque tipo Haake Rheocord 300p, com câmara Rheomix 600p e rotores tipo Roller Rotors, a velocidade de rotação dos rotores foi de 60 RPM. A matriz PBS e a carga foram secas a 80°C durante período de 16 horas antes da realização dos testes. A temperatura utilizada foi de 160°C e as análises realizadas durante período de 5 minutos.

*Tabela 5.2 - Composições avaliadas em reômetro de torque.*

Amostra	Composição em massa (%)	
	PBS	PCAC
PBS Puro	100	0
PBS + 10% PCAC	90	10
PBS + 40% PCAC	60	40

Os materiais obtidos pós-processamento em reômetro de torque foram secos a 80°C por período de 16 horas e, posteriormente avaliados através de reometria de placas paralelas em regime oscilatório.



#### 5.4 Análise preliminar - Reometria de placas paralelas.

A realização das análises de reometria, nessa etapa do trabalho, teve como objetivo verificar se as características reológicas dos materiais propostos estariam adequadas para a realização do processo de impressão via FFF.

Após processamento em reômetro de torque, os materiais obtidos foram avaliados através de medidas reológicas em regime oscilatório, em intervalo de frequências entre 0,01 e 500 ( $\text{rad s}^{-1}$ ). Os ensaios foram realizados em um reômetro de tensão controlada ARG2, da TA Instruments, utilizando-se geometria de placas paralelas, com diâmetro de placas de 25 mm, distância entre placas de 0,6 mm, a 160°C e sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . As análises foram realizadas aplicando-se uma amplitude de deformação dentro do regime viscoelástico linear (0,5%).

#### 5.5 Produção de filamentos via extrusão

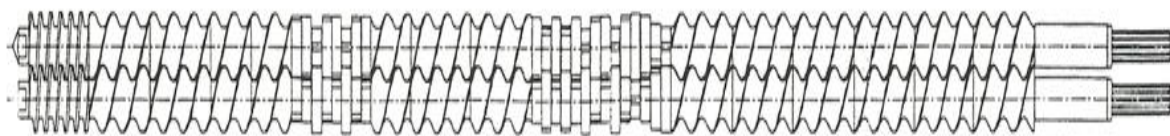
Os grânulos de PBS foram adicionados as PCAC e realizada mistura mecânica (tamboreamento) em temperatura ambiente, posteriormente as misturas foram secas a 80°C durante período de 16 horas. As misturas inicialmente preparadas e secas foram adicionadas diretamente ao funil de alimentação da extrusora. A Tabela 5.3 apresenta a composição das misturas utilizadas para processamento dos filamentos via extrusão.

*Tabela 5.3 - Misturas preparadas para processamento por extrusão.*

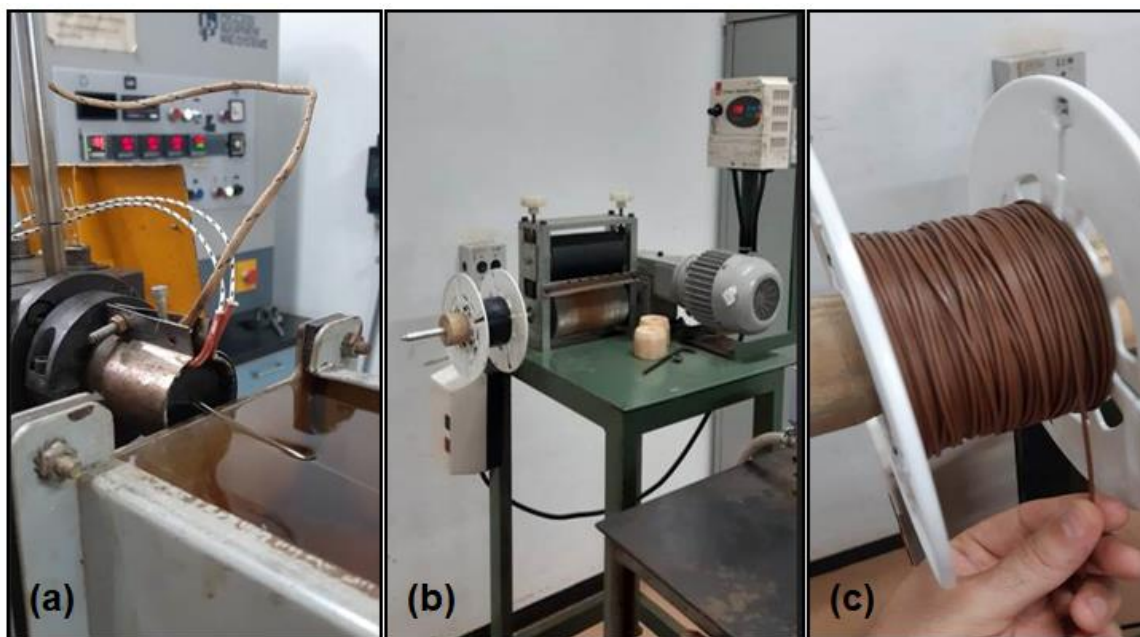
Amostra	Composição em massa (%)	
	PBS	PCAC
PBS Puro	100	0
PBS + 10% PCAC	90	10
PBS + 20% PCAC	80	20
PBS + 30% PCAC	70	30
PBS + 40% PCAC	60	40

O preparo dos filamentos foi realizado em extrusora de rosca dupla co-rotacional ( $L/D=25$ ) da B&P Process Equipment and Systems modelo MP19-TC utilizando rosca de extrusão com perfil conforme ilustrado na Figura 5.4. Ao

cabeçote da extrusora foi acoplada uma matriz para obtenção de filamentos com perfil de 1,75 mm de diâmetro, também foi utilizado sistema para enrolamento dos filamentos produzidos, conforme Figura 5.5.



*Figura 5.4 - Perfil de rosca utilizado na extrusão dos filamentos, contendo 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 bloco de condução de 19mm, 4 blocos de malaxagem à 30°, 2 à 60°, 12 à 90°, 4 blocos de condução de 19mm, 8 blocos de malaxagem à 60°, 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 bloco de condução de 28,5mm de passo reduzido.*



*Figura 5.5 – Imagens do sistema utilizado para a produção dos filamentos: (a) matriz da extrusora, (b) sistema para enrolamento dos filamentos e (c) carretel com filamento produzido.*

A Tabela 5.4 apresenta os parâmetros de processamento utilizados para a produção dos filamentos.

*Tabela 5.4 - Parâmetros de processo utilizados para a produção dos filamentos.*

<b>Amostra</b>	<b>Perfil de temperatura (°C)</b>	<b>Matriz (°C)</b>	<b>Rotação da rosca (RPM)</b>	<b>Torque da extrusora (%)</b>
PBS Puro	145/150/150/150/150	150	100	40
PBS + 10% PCAC	145/150/150/150/150	150	100	40
PBS + 20% PCAC	145/150/150/150/150	150	100	35
PBS + 30% PCAC	145/150/150/150/150	150	100	35
PBS + 40% PCAC	145/150/150/150/150	150	100	***

\*\*\*Não foi possível realizar a extrusão dos filamentos.

## 5.6 Reometria de placas paralelas

Os filamentos produzidos foram avaliados reologicamente através da realização de análises de reometria. Os ensaios em regime oscilatório de cisalhamento foram realizados utilizando-se geometria de placas paralelas, com diâmetro de placas de 25 mm, distância entre placas de 0,6 mm, a 160°C sob atmosfera de gás N<sub>2</sub>. Os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') foram avaliados em função da frequência angular de oscilação (entre 0,1 e 100 rad/s) utilizando o mesmo reômetro de deformação controlada e sob as mesmas condições experimentais descritas anteriormente em 5.4. Todos os ensaios dinâmicos foram realizados aplicando-se amplitude de deformação dentro do regime viscoelástico linear.

Os ensaios de viscosidade em regime permanente de cisalhamento foram realizados no mesmo reômetro citado anteriormente, utilizando temperatura de 160°C e taxas de cisalhamento entre 0,01 e 100 s<sup>-1</sup>.

Devido ao comportamento do material, a realização dos ensaios dinâmicos só foi possível em temperatura de 160°C, ou seja, abaixo da temperatura de conformação dos corpos de prova, pois acima desta temperatura não foi possível obtenção dos valores de G'. Em temperaturas superiores a 160°C os resultados dos módulos apresentaram-se fora da sensibilidade do equipamento.

## 5.7 Impressão 3D

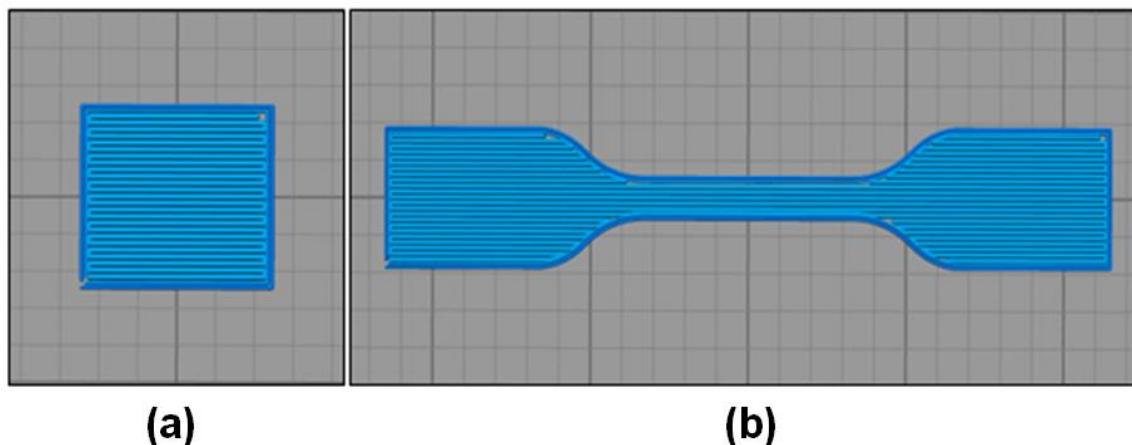
A impressora 3D utilizada neste trabalho é da marca Sethi3D, modelo S3, disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar). Esta impressora atua pela tecnologia *Fused Filament Fabrication* (FFF) de impressão 3D. Ela possui mesa estática e aquecida de alumínio sobreposta por placa de vidro, gabinete fechado, nivelamento automático, extrusor com *hotend* em aço inoxidável e bico de latão com saída de diâmetro igual a 1,0 mm. O volume máximo de impressão é de 270 x 270 x 320 mm (23,3 litros). A impressora possui capacidade de velocidade de processo (alimentação do filamento) de até 150 mm/s e de deslocamento (*travel*) até 300 mm/s.

O software utilizado para gerenciamento, fatiamento e preparo das peças para impressão foi o Simplify 3D. O software de fatiamento é uma ferramenta necessária para converter um modelo 3D digital em instruções de impressão para a impressora 3D.

Foram impressos corpos de prova para os ensaios de tração, conforme norma ASTM D638 tipo IV e para os ensaios de desintegração com dimensões 25 mm x 25 mm x 3 mm baseados na norma ISO 16929. A Tabela 5.5 apresenta os parâmetros utilizados para impressão e a Figura 5.6 mostra o esquema de preenchimento utilizado para a impressão dos corpos de prova.

*Tabela 5.5 - Parâmetros de impressão para os corpos de prova.*

<b>Parâmetro</b>	<b>Configuração</b>
Temperatura de impressão	190°C
Velocidade de processo (alimentação do filamento)	25 mm/s
Velocidade de deslocamento	50 mm/s
Altura de camada	0,5 mm (500 µm)
Largura de camada	0,6 mm (600µm)
Preenchimento	100 %
Sobreposição de camadas	30%
Ângulo de preenchimento	0° (100% paralelo)
Perímetros ( <i>Shell</i> )	2 camadas
Temperatura da mesa de impressão	100°C



*Figura 5.6 – Esquema de preenchimento utilizado para a impressão dos corpos de prova: (a) corpos de prova para ensaio de desintegração e (b) corpos de prova de tração.*

## 5.8 Moldagem por Injeção

Os corpos de prova injetados foram produzidos em uma injetora Battenfeld modelo Unilog B2 Plus 35/75 com rosca de 25 mm de diâmetro e força de fechamento de 35 toneladas. Para o preparo de corpos de prova foi utilizado molde para injeção conforme norma ASTM D638 com perfil tipo IV e molde de placas com dimensões de 140 mm x 70 mm x 3 mm. As zonas de aquecimento da injetora foram ajustadas com perfil de temperatura entre 170°C e 190°C, o molde foi mantido em temperatura de 25°C, conforme orientações para processamento da matriz PBS.

Para a realização dos testes de desintegração, as placas moldadas por injeção foram posteriormente cortadas em placas de dimensões 25 mm x 25 mm x 3 mm, as dimensões dos corpos de prova injetados foram usinadas para adoção das mesmas dimensões utilizadas para o preparo dos corpos de prova impressos.

## 5.9 Análise superficial das amostras

A análise de rugosidade superficial das amostras impressas e injetadas foi realizada utilizando microscópio confocal de varredura a laser. O microscópio utilizado da marca Olympus 3D, modelo OLS4100, foi disponibilizado pelo Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa).

A avaliação quantitativa da rugosidade superficial foi realizada com base no parâmetro  $R_z$ , esse parâmetro é obtido através do máximo comprimento obtido entre vales e picos observados para a superfície avaliada, conforme ilustra a Figura 5.7. Na Tabela 6.14 podem ser observados os resultados obtidos para a variação de rugosidade superficial em micrometros ( $\mu\text{m}$ ).

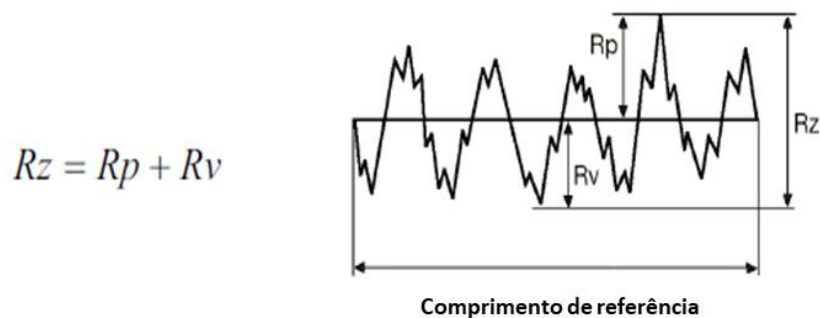


Figura 5.7 - Esquema de cálculo do parâmetro  $R_z$  utilizado para determinação do perfil de rugosidade superficial.

### 5.10 Análise da dispersão de cargas

A avaliação do grau de dispersão das cargas naturais presentes nos filamentos compósitos e a morfologia dos corpos de prova impressos e injetados foram realizadas através da captura de imagens via microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises foram realizadas em equipamentos disponíveis no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM – DEMa/UFSCar) e no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa). As imagens foram obtidas e analisadas em dois microscópios eletrônicos de varredura da marca FEI, modelos Quanta 400 e Inspect S 50.

### 5.11 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos corpos de prova impressos e injetados foram avaliadas através de ensaios em tração. As análises de propriedades mecânicas foram realizadas em máquina universal de ensaios Instron modelo

D3550. Os ensaios de tração foram realizados conforme norma ASTM D638 utilizando cinco corpos de prova conforme perfil tipo IV para cada condição de ensaio. A velocidade de realização dos ensaios foi de 5 mm/min e a célula de carga utilizada foi de 5kN.

### 5.12 Calorimetria Exploratória diferencial (DSC)

A cristalinidade dos corpos de prova impressos e injetados foi determinada por meio da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em equipamento da marca PerkinElmer modelo DSC-600. O equipamento utilizado foi calibrado com padrão de índio. Todos os ensaios foram realizados sob atmosfera de nitrogênio, utilizando massa de amostras entre 5 e 8 mg.

Os ensaios foram realizados com a utilização de ciclos de aquecimento, resfriamento e aquecimento, ou seja, foram realizados dois ciclos de aquecimento. O 1º aquecimento foi utilizado para estudo dos efeitos do histórico térmico de processamento sobre os materiais, enquanto o 2º ciclo de aquecimento foi utilizado para avaliar as propriedades dos materiais após eliminação do histórico térmico preliminar. Abaixo estão descritas as condições utilizadas para realização das análises.

1º aquecimento: temperatura de 25°C até 180°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e permanência nesta temperatura por 5 minutos (isoterma a 180°C);

Resfriamento: resfriamento entre 180°C e 25°C em taxa de resfriamento de 10°C/min e permanência nesta temperatura por 5 minutos (isoterma a 25°C)

2º aquecimento: temperatura 25°C até 180°C com taxa de aquecimento de 10°C/min.

As análises de DSC permitiram a obtenção de dados referentes à temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) para corpos de prova impressos e moldados por injeção. Os dados de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) não foram obtidos devido à faixa de realização das análises.

O grau de cristalinidade dos compósitos foi calculado conforme equação 5.3:

$$Xc = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0(1-W_f)} \times 100\% \quad (5.3)$$

onde,  $\Delta H_m$  corresponde à entalpia de fusão cristalina obtida para cada amostra,  $\Delta H_m^0$  é a entalpia de fusão teórica para o polímero 100% cristalino e  $W_f$  a fração mássica da carga natural. Para o PBS a entalpia de fusão teórica corresponde a 110,3 J/g [64].

### 5.13 Termogravimetria (TGA)

As análises de termogravimetria (TGA) foram realizadas para avaliar a estabilidade térmica da carga e dos filamentos após extrusão. Os corpos de prova impressos e injetados também foram avaliados em relação a sua estabilidade térmica pós-processamento. As análises foram realizadas em equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, através do monitoramento da perda percentual de massa do material (decomposição) em função do aumento da temperatura de análise. Os ensaios foram realizados com aquecimento das amostras entre temperatura ambiente até 800°C, sob taxa de aquecimento de 20°C/min em atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>) com vazão de 50 ml/min.

### 5.14 Qualidade de impressão

A avaliação da qualidade de impressão foi realizada em corpos de prova com dimensões de (25x25x3)mm. A análise foi realizada através de captura de imagens via microscopia e através de medidas diretas da largura dos corpos de prova.

As imagens foram realizadas em microscópio estereoscópio da marca Laborana modelo Zoom LABSZ-2217, utilizando aumentos entre 10X e 45X, as imagens obtidas foram avaliadas através do software TCapture. A Figura 5.8 mostra o esquema utilizado para avaliação da qualidade de impressão e determinação das espessuras de camadas e das peças impressas. As medidas de largura foram realizadas com paquímetro Mitutoyo modelo XXX com resolução de 0,01 mm.



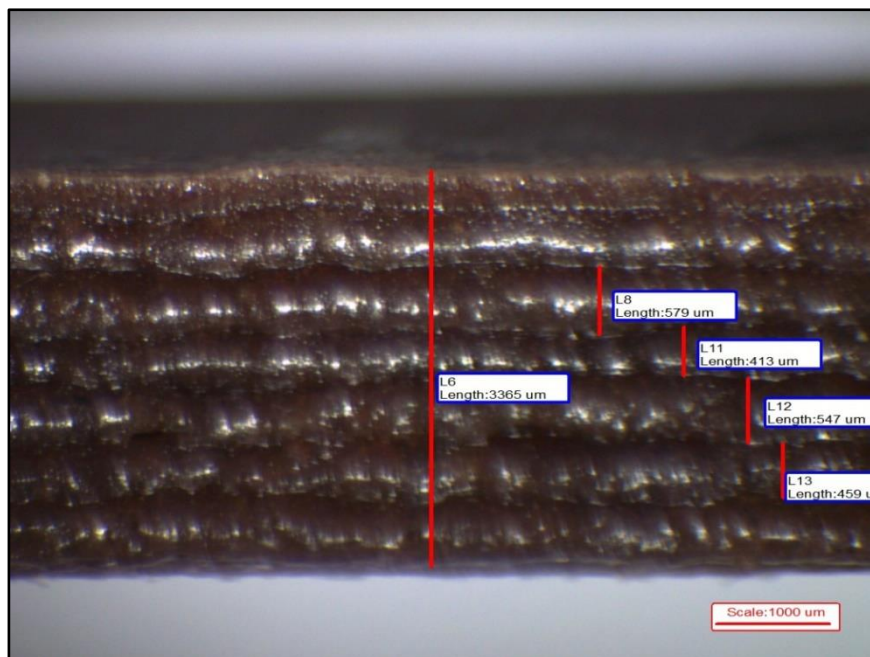


Figura 5.8 – Esquema utilizado para avaliação da qualidade de impressão: Medidas de espessura de camadas e espessura final das peças impressas.

### 5.15 Teste de desintegração

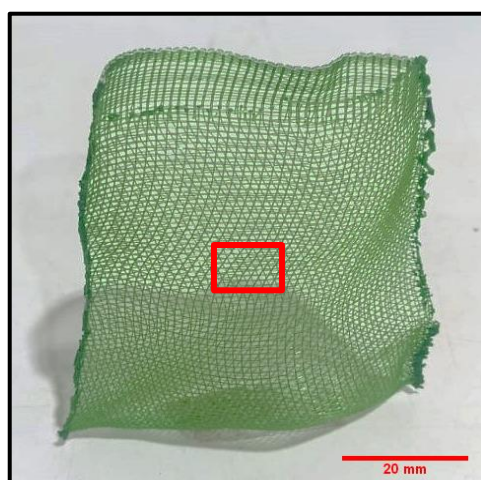
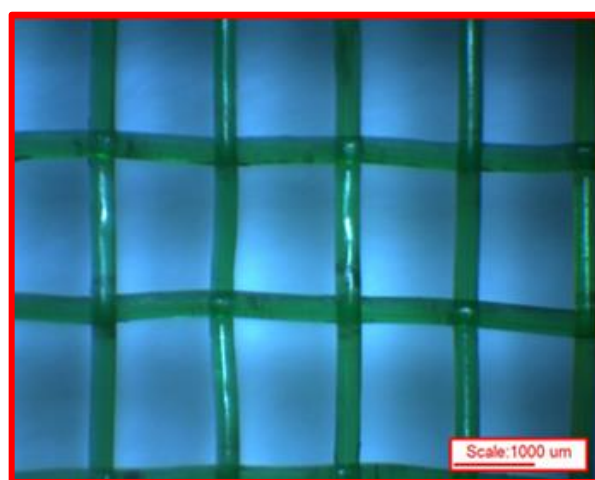
A avaliação de desintegração dos materiais foi realizada através de disposição em solo com procedimento baseado na norma ISO16929 “*Plastics — Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test*”, com adaptações. Para a realização dos testes foram utilizados corpos de prova com dimensões de (25 x 25 x 3) mm. Os testes de desintegração foram realizados de forma comparativa entre os corpos de prova impressos e injetados, com a utilização de dois corpos de prova para cada período de amostragem (duplicata).

Como solo artificial para disposição das amostras foi utilizado o composto “*Terra vegetal preparada e adubada*” da marca Green Garden, o material é indicado para utilização em vasos ornamentais, jardins, hortas, gramados, pomares e outros cultivos. O composto utilizado foi inicialmente peneirado em malha com abertura de 2 mm, conforme ilustrado na Figura 5.9.

**(a)****(b)****(c)**

*Figura 5.9 – Composto utilizado para realização do teste de desintegração: (a) embalagem do composto, (b) composto como recebido e (c) composto após processo de peneiramento.*

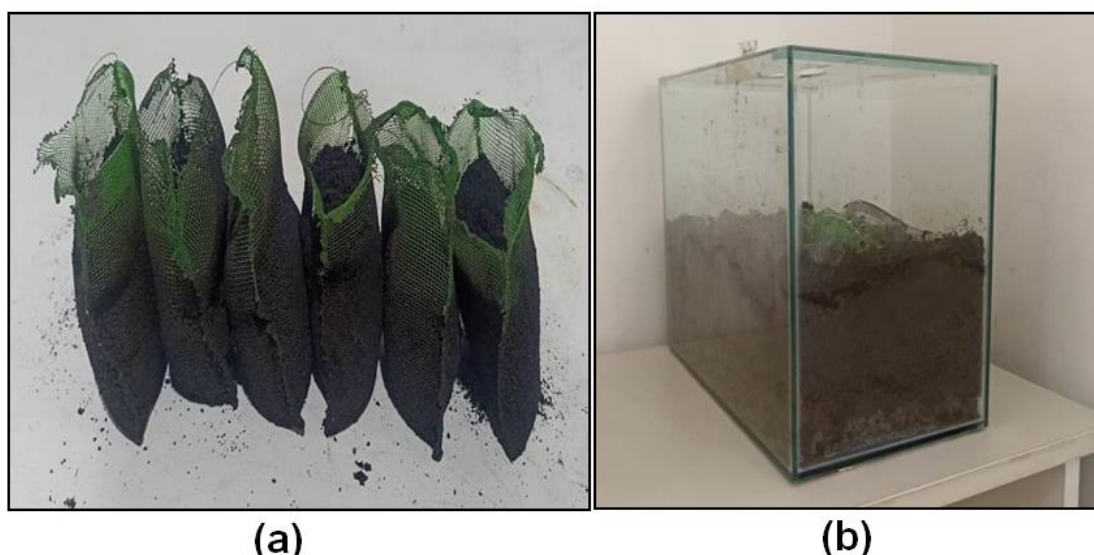
Durante avaliação do processo de desintegração foram utilizadas pequenas bolsas de Poliamida como suporte para os corpos de prova, o procedimento utilizado foi baseado na norma ISO 16929 que prevê a utilização de suportes para as amostras (*sample nets*). A utilização das bolsas foi necessária para evitar possíveis perdas de fragmentos dos corpos de prova durante a realização das análises de desintegração, as bolsas utilizadas são constituídas de malha com abertura de aproximadamente 1,25 mm, a Figura 5.10 mostra imagem detalhada das bolsas utilizadas como suporte para os corpos de prova durante os testes de desintegração.

**(a)****(b)**

*Figura 5.10 - Detalhe das bolsas utilizadas como suporte para os corpos de prova.*

*(a) Foto da bolsa completa e (b) Foto da malha ampliada.*

Aproximadamente 150g do solo artificial (composto) inicialmente peneirado foi adicionado a cada bolsa (suporte) e o corpo de prova inserido em seu interior. As bolsas contendo os corpos de prova foram adicionadas ao recipiente de compostagem e, posteriormente, a câmara foi preenchida com o restante do material (composto). Para cada período de amostragem, a bolsa contendo o corpo de prova foi removida e o corpo de prova avaliado em relação ao grau de desintegração.



*Figura 5.11 – Imagens do sistema utilizado para testes de desintegração:  
(a) bolsas contendo os corpos de prova e (b) reator para ensaio de desintegração.*

A avaliação do grau de desintegração foi realizada através de avaliação da variação de massa dos corpos de prova submetidos ao teste de deposição em solo. Dessa forma, os corpos de prova foram inicialmente pesados e, ao final de cada período estabelecido, foram removidos, peneirados e lavados em peneira com abertura de 2,0 mm (mesh 10). Após processo de lavagem, os corpos de prova foram secos em temperatura de 105°C por período de 16 horas e novamente pesados. A Tabela 5.6 apresenta os dados referentes ao teste de desintegração.

Tabela 5.6 - Informações do teste de desintegração.

Massa de solo (composto) utilizado: 20 kg	
Volume do reator: 35 litros	
Massa utilizada no suporte de cada amostra: 150g	
Massa dos corpos de prova: aproximadamente 2g	
Período de realização: 12/06/2022 a 27/11/2022	
Amostras	Períodos de avaliação (dias)
PBS Puro (impresso)	28, 56, 84, 112, 140 e 168
PBS + 10% PCAC (impresso)	28, 56, 84, 112, 140 e 168
PBS + 20% PCAC (impresso)	28, 56, 84, 112, 140 e 168
PBS Puro (injetado)	28, 56, 84, 112, 140 e 168
PBS + 10% PCAC (injetado)	28, 56, 84, 112, 140 e 168
PBS + 20% PCAC (injetado)	28, 56, 84, 112, 140 e 168

O sistema de compostagem foi monitorado em relação ao teor de umidade, conforme procedimento estabelecido pela norma ISO 16929 e ajustado para manter um teor de umidade acima de 40%. O composto utilizado foi analisado e misturado semanalmente durante as quatro primeiras semanas e a cada duas semanas até o final do período de testes de 168 dias. Os testes foram realizados em temperatura ambiente sem controle da temperatura interna do recipiente de compostagem.

O grau de desintegração foi determinado através de peneiramento, em peneira com abertura de 2 mm, ou seja, tamanhos de fragmentos inferiores a 2 mm podem ser considerados como desintegrados, enquanto fragmentos com dimensões superiores a 2 mm são considerados como não desintegrados. O grau de desintegração percentual foi calculado conforme equação abaixo:

$$D_i = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (5.4)$$

Onde,  $D_i$  é o grau de desintegração percentual,  $m_1$  é a massa inicial do material e  $m_2$  é a massa do material retido após peneiramento.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

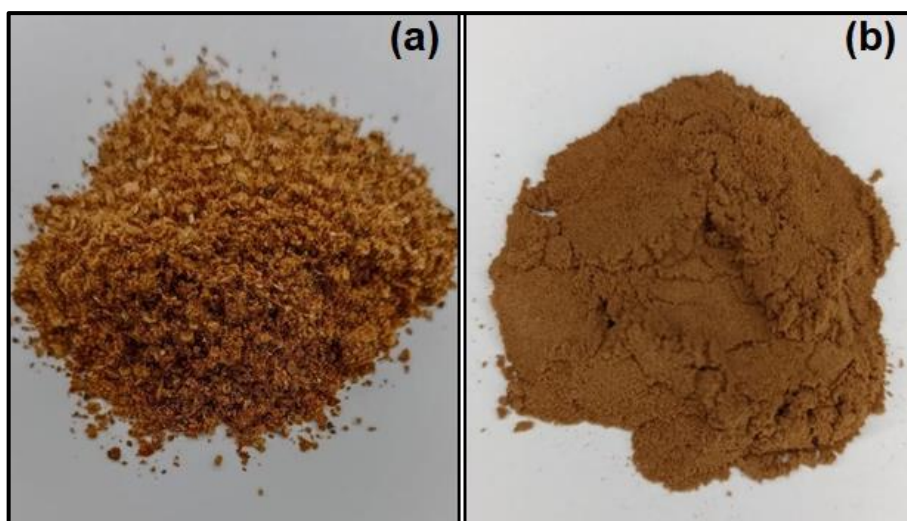
### 6.1 Caracterização da carga

Inicialmente as cascas de amêndoas de cacau foram peneiradas, a Tabela 6.1 mostra a distribuição granulométrica percentual da carga natural após separação.

*Tabela 6.1: Distribuição granulométrica da carga natural.*

<b>PENEIRA</b>	<b>Abertura (mm)</b>	<b>Percentual (%)</b>
Mesh 20	850	26,54
Mesh 32	500	22,86
Mesh 60	250	39,49
Mesh 150	106	6,35
Cega	0	4,76
Total	---	100

Após separação granulométrica, a fração fina (partículas < 106  $\mu\text{m}$ ), denominadas como PCAC (partículas de cascas de amêndoas de cacau), foi utilizada para o preparo das formulações e avaliadas em relação à sua distribuição de tamanho. A Figura 6.1 mostra imagens das cargas antes e após peneiramento, a Figura 6.2 mostra a distribuição de tamanho de partículas obtidas e utilizadas para o preparo dos filamentos compósitos.



*Figura 6.1 – Fotos das cargas: (a) CAC – Cascas de amêndoas de cacau, sem separação granulométrica e (b) PCAC - Partículas de cascas de amêndoas de cacau, após separação granulométrica.*

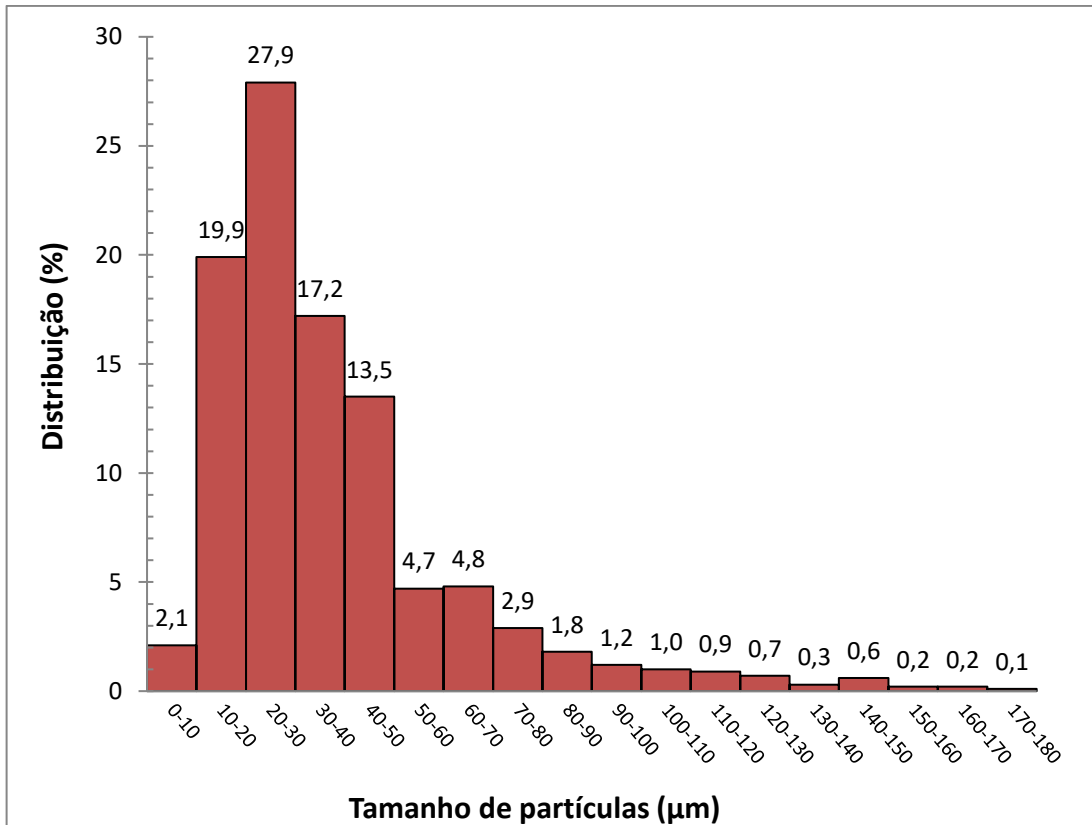


Figura 6.2 – Distribuição granulométrica após seleção de PCAC.

As PCAC apresentam perfil irregular com características próximas a flocos finos “flakes” e apresentam baixa razão de aspecto (L/D), calculada conforme descrito em 5.1. A baixa razão de aspecto das PCAC indica que o material não deve apresentar efeito significativo de reforço após incorporação em matriz PBS. No entanto, o material particulado pode atuar como carga de enchimento biodegradável para a matriz polimérica, além de ajudar a controlar a deformação e empenamento dos corpos de prova impressos. A fração utilizada de PCAC apresenta densidade de 1,50 g/cm<sup>3</sup>, determinada através de picnometria de gás hélio. A Figura 6.3 mostra imagens das partículas obtidas via MEV.

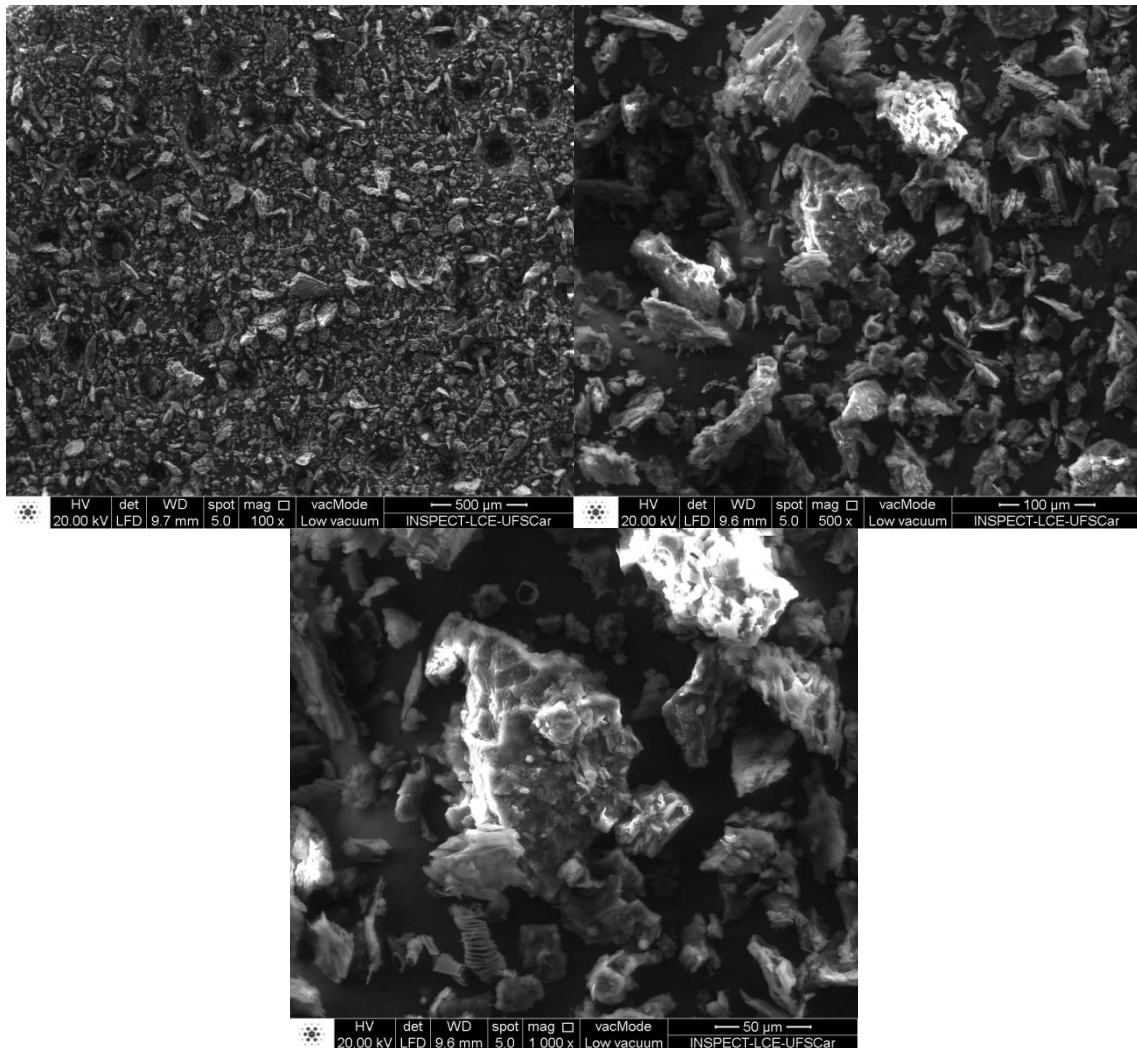


Figura 6.3 – Imagens de MEV obtidas para PCAC.

## 6.2 Estudo preliminar para avaliação da incorporação da carga e propriedades reológicas das formulações

A capacidade de incorporação de PCAC em matriz PBS foi avaliada via reometria de torque, considerando o extremo inferior e superior de incorporação da carga propostos para o desenvolvimento. A Figura 6.4 mostra as curvas obtidas para o PBS puro e para as misturas contendo 10% e 40% em fração mássica de PCAC.

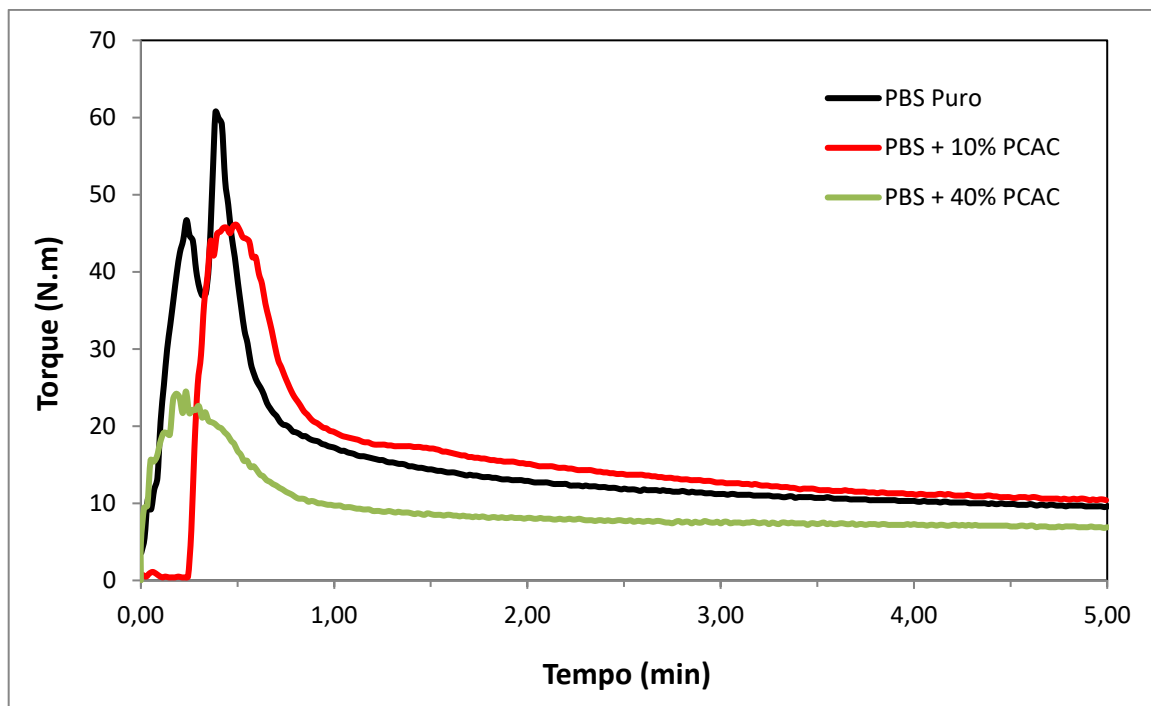


Figura 6.4 - Curvas de reometria de torque obtidas a 160°C e 60 RPM.

Com base nos resultados obtidos para as análises de reometria de torque, foi possível observar que a incorporação de 10% de PCAC à matriz PBS não resultou em alterações significativas de torque. Porém, após adição de 40% da carga houve pequena redução de torque, indicando ser possível a realização de incorporação da carga a matriz PBS possivelmente sem perda da capacidade de processamento via extrusão, pois não se observa variações significativas de torque após estabilização da mistura. No entanto, a redução de torque também pode estar associada a possível degradação da matriz [76].

Para avaliar a processabilidade via FFF das formulações propostas e obtidas via análise preliminar, as propriedades reológicas das misturas foram avaliadas. A Figura 6.5 mostra os dados de módulo de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) obtidos em função da frequência angular.



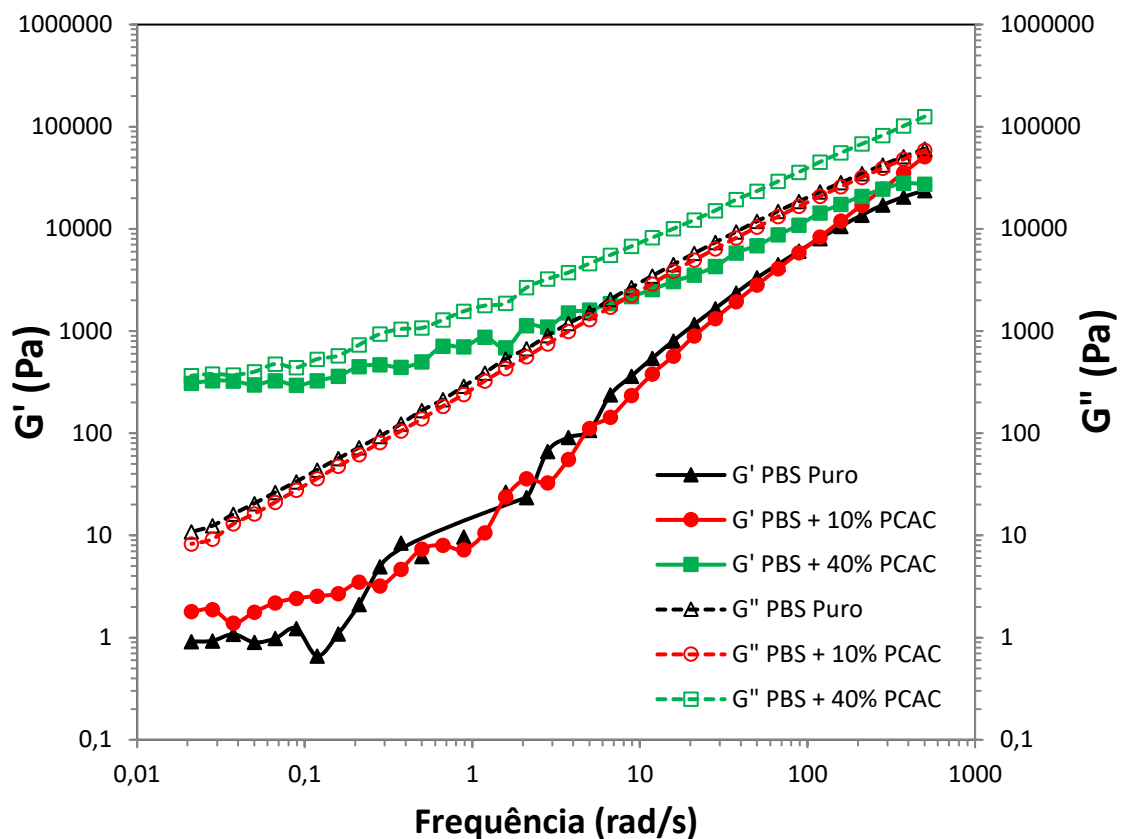


Figura 6.5 - Gráficos de  $G'$  e  $G''$  x frequência angular.

Os resultados de módulo de armazenamento  $G'(\omega)$  e perda  $G''(\omega)$  mostram que as composições apresentam uma componente viscosa dominante ( $G''(\omega) > G'(\omega)$ ), indicando que o comportamento viscoso prevalece sobre o comportamento elástico dos materiais. Ambos módulos dinâmicos apresentam aumento com a incorporação da carga, porém os aumentos são mais significativos para baixas frequências.

Bek et al. (2020) avaliaram os efeitos da incorporação de cargas inorgânicas com a utilização de agentes de acoplamento em matriz PP. Os pesquisadores concluíram que as interações polímero/carga resultaram em aumento dos módulos de armazenamento e perda em baixas frequências. Além disso, as alterações de  $G'$  observadas para diferentes cargas foram utilizadas para avaliação do nível das interações carga/matriz, onde maiores valores de  $G'$  representam maior interação. Em maiores frequências (acima de 100 rad/s) os pesquisadores reportaram menor influencia da concentração de cargas e os

valores de  $G'$  e  $G''$  apresentaram convergência indicando maior influência da matriz [77].

Beatrice et al. (2021) avaliou a influencia da incorporação de hidroxiapatita em matriz PCL e verificou redução dos módulos de armazenamento e perda em baixas frequências. Os resultados de redução dos módulos em baixas frequências foram associados à baixa interação matriz/carga [78]

Mazzanti e Mollica (2020) realizaram revisão bibliográfica sobre incorporação de farinha de madeira em compósitos poliméricos. Os pesquisadores reportaram que a incorporação de cargas resulta em comportamento de aumento dos módulos de armazenamento e perda, principalmente em baixas frequências. Além disso, os pesquisadores reportaram que em baixas frequências as propriedades reológicas são dominadas pelo comportamento de interação das cargas, enquanto em altas frequências elas apresentam maior dependência da matriz polimérica [79].

Soatthiyanon, Aumnate e Srikulkit (2020) avaliaram os efeitos da incorporação de três diferentes fibras naturais em PBS, através de avaliação de suas propriedades reológicas. Os autores verificaram aumento de  $G'$  com incorporação das fibras naturais de celulose, porém para fibras de Kenaf (*Hibiscus cannabinus*) foi observado redução do módulo de armazenamento ( $G'$ ), os pesquisadores associaram a redução de  $G'$  para fibras de Kenaf a má dispersão e adesão das fibras a matriz PBS [70].

O aumento dos valores de  $G'(\omega)$  em baixas frequências, como observado para a formulação contendo 40% de carga, indica que os compósitos apresentam comportamento viscoelástico mais pronunciado, porém a componente viscosa permanece prevalecendo sobre o comportamento do material. Além disso, o comportamento de aumento dos módulos ( $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$ ), pode indicar possível existência de interação entre grupos polares pertencentes aos finais de cadeias da matriz PBS e aqueles presentes na superfície das partículas de PCAC, conforme dados reportados anteriormente em literatura [77-79].

Resultados similares para o comportamento reológico foram reportados por Zhou et al (2019) em pesquisa que avaliou as propriedades de compósitos PBS/talco para aplicação em FFF. Os pesquisadores reportaram aumentos de  $G'$  e  $G''$ , principalmente em baixas frequências, com incorporação de até 40% em

massa da carga. Os resultados mostraram melhoria de propriedades das peças impressas, associadas ao aumento das propriedades elásticas dos materiais desenvolvidos em comparação com a utilização da matriz PBS pura [62].

Sanchez et al (2019) avaliaram o comportamento reológico de PLA e ABS comercialmente disponíveis e utilizados para o processo de FFF. Os pesquisadores reportaram os dados de  $G'$  e  $G''$  obtidos para frequências entre 0,1 e 1000 (rad/s). Os resultados mostraram valores de módulos para o ABS compreendidos entre  $10^2$  e  $10^5$  (Pa), para a faixa de frequências citada [57].

A análise de reometria para o compósito contendo 40% de carga mostra resultados de mesma ordem de grandeza em relação aos valores reportados por Sanchez et al (2019), ou seja,  $G'$  e  $G''$  apresentam valores compreendidos entre  $10^2$  e  $10^5$  (Pa), obtidos para a mesma faixa de frequências. Os resultados indicam que reologicamente seria possível a realização do processo de impressão dos compósitos propostos.

A literatura mostra que para a obtenção de boa qualidade de impressão deve haver um equilíbrio entre elasticidade e viscosidade do material a ser impresso. O material deve possuir viscosidade suficiente para manter a integridade do material extrudado, porém, deve apresentar propriedades viscoelásticas adequadas para manter a forma das camadas depositadas após o relaxamento molecular na saída do bico de impressão [78].

Além dos dados referentes aos módulos de armazenamento e perda, as análises de reometria permitem a obtenção da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) dos materiais, embora essa não seja uma medida direta da viscosidade, é possível estimar o comportamento do material e realizar comparativo com dados presentes em literatura.

Mazzanti e Mollica (2020), em revisão bibliográfica sobre incorporação de farinha de madeira em compósitos poliméricos, reportaram comportamento típico de aumento da viscosidade com a incorporação das cargas em baixas frequências [79].

Zhou et al (2019) avaliaram a viscosidade complexa de compósitos PBS/talco para aplicação em FFF. As análises foram realizadas via reometria rotacional em temperatura de 150°C e os resultados mostraram ser possível a impressão dos compósitos com viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) variando entre  $10^2$  e

$10^4$  (Pa.s), os pesquisadores realizaram as avaliações em frequências entre 0,01 e 100 (rad/s) [62].

Ou-Yang, Guo e Xu (2018) reportaram resultados semelhantes com a avaliação de blendas PBS/PLA, onde foram observados valores de  $(\eta^*)$  da ordem de  $10^3$  (Pa.s) para formulações 60/40 em fração mássica. Os pesquisadores reportaram que a formulação 60/40 apresentou os melhores resultados em relação à qualidade de impressão [61].

A Figura 6.6 mostra os resultados de viscosidade complexa obtidos para as formulações propostas e avaliadas via reometria rotacional. Observa-se que os valores de  $(\eta^*)$  estão compreendidos entre  $10^2$  e  $10^4$  (Pa.s) e apresentam boa correlação com os valores reportados por Zhou et al. (2019) para compósitos PBS/talco e por Ou-Yang, Guo e Xu (2018) para blendas PBS/PLA.

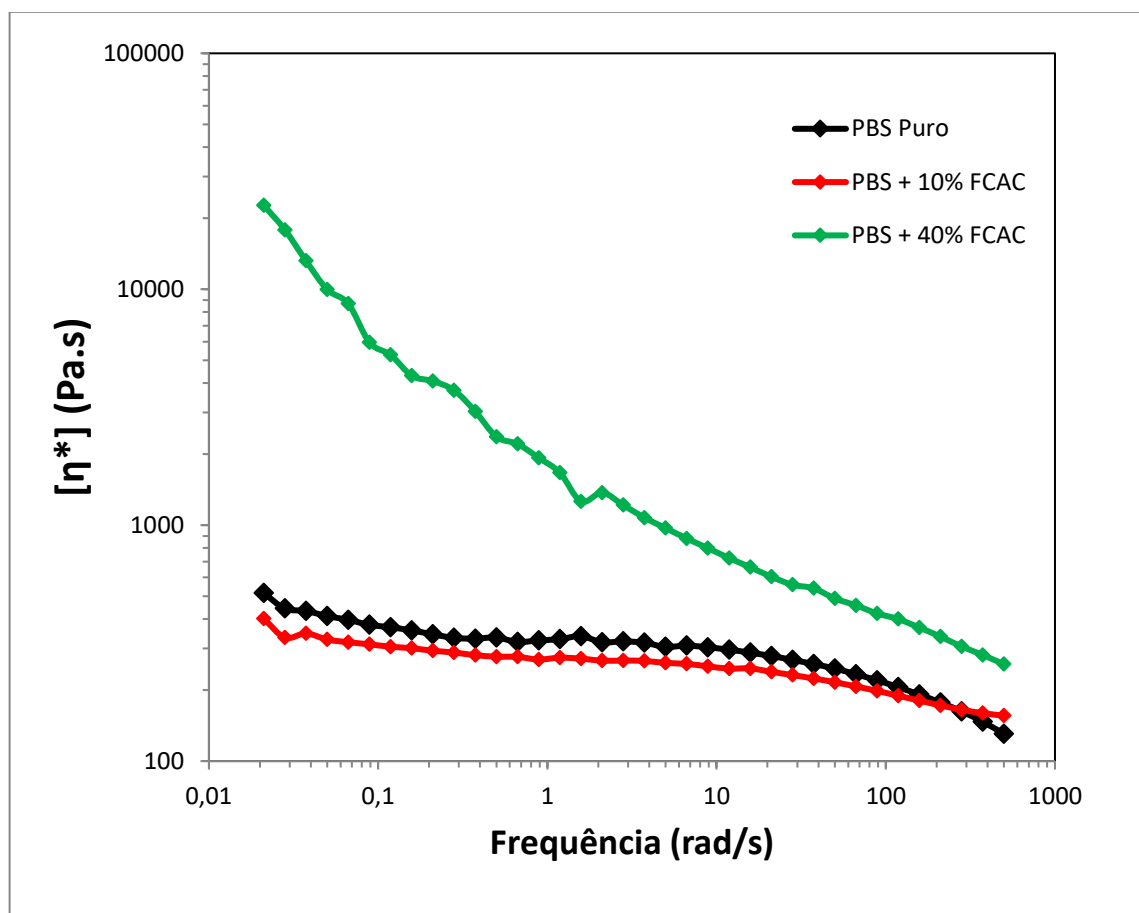


Figura 6.6 - Viscosidade complexa em função da taxa de cisalhamento a 160°C.

Com base nos resultados apresentados para o estudo preliminar realizado, onde foi possível observar indicativos de boa processabilidade e propriedades

reológicas adequadas ao processo de FFF, nesta etapa não houve restrições para as formulações propostas para extrusão dos filamentos compósitos. Pode-se esperar que as alterações da resposta elástica dos compósitos PBS/PCAC possibilite melhoria do processo de impressão em comparação com a utilização da matriz PBS pura. No entanto, conforme reportado na literatura, avaliação apenas da viscoelasticidade não é suficiente para garantir que o processo de impressão seja realizado de maneira satisfatória, pois outras propriedades também podem influenciar o processo, como por exemplo, a cinética de cristalização [23].

### **6.3 Produção e avaliação dos filamentos**

Os filamentos foram produzidos via processamento por extrusão através de matriz com diâmetro de 1,75 mm. Foi possível a realização do processo de extrusão dos filamentos de forma contínua para a matriz PBS pura e para os compósitos contendo 10%, 20% e 30% de PCAC. Já a extrusão do filamento contendo 40% de carga apresentou instabilidade de fluxo, não sendo possível atingir regime permanente e, conseqüentemente, ocorrendo ruptura constante do filamento durante o processo de extrusão, não sendo possível a obtenção de filamento contínuo com dimensões adequadas para a impressão 3D. A Figura 6.7 mostra imagens dos filamentos produzidos e a Tabela 6.2 apresenta o diâmetro médio obtido.



Figura 6.7 – Imagens dos filamentos produzidos: (a) PBS Puro, (b) PBS +10% PCAC, (c) PBS + 20% PCAC e (d) PBS + 30% PCAC..

Tabela 6.2: Dimensional dos filamentos produzidos.

Composição do filamento	Diâmetro dos filamentos
PBS Puro	(1,57 ± 0,13) mm
PBS + 10% PCAC	(1,75 ± 0,07) mm
PBS + 20% PCAC	(1,79 ± 0,06) mm
PBS + 30% PCAC	(1,83 ± 0,14) mm
PBS + 40% PCAC	Não foi possível realizar extrusão contínua do filamento

Utilizando a regra das misturas para materiais compósitos, conforme equação 5.1, é possível determinar teoricamente a densidade dos filamentos produzidos e a fração volumétrica das cargas presentes em cada uma das formulações [80].

$$\rho_c = \rho_f V_f + \rho_m V_m \quad (5.1)$$

onde  $\rho_c$  corresponde a densidade do compósito,  $\rho_f$  é a densidade da carga utilizada,  $V_f$  é a fração volumétrica da carga,  $\rho_m$  densidade da matriz e  $V_m$  representa a fração volumétrica da matriz polimérica. A densidade das PCAC apresenta valor de 1,50 g/cm<sup>3</sup> conforme descrito em 5.2, enquanto a matriz PBS

apresenta densidade de 1,25 g/cm<sup>3</sup> conforme especificado pelo fabricante da matriz.

As frações volumétricas ( $\Phi_f$ ) de PCAC foram determinadas através da equação 5.2, onde  $W_f$  é a fração mássica da carga,  $W_m$  é a fração mássica da matriz PBS.

$$\Phi_f = \frac{\frac{W_f}{\rho_f}}{\frac{W_f}{\rho_f} + \frac{W_m}{\rho_m}} \quad (5.2)$$

A Tabela 6.3 mostra os dados de frações volumétricas e densidades teóricas para as formulações e filamentos produzidos.

*Tabela 6.3: Frações volumétricas e densidades teóricas dos materiais.*

<b>Composição do filamento</b>	<b>Fração volumétrica da matriz (PBS)</b>	<b>Fração volumétrica da carga (PCAC)</b>	<b>Densidade teórica dos compósitos (g/cm<sup>3</sup>)</b>
PBS Puro	1	0	1,250
PBS + 10% PCAC	0,915	0,085	1,272
PBS + 20% PCAC	0,828	0,172	1,294
PBS + 30% PCAC	0,737	0,263	1,317
PBS + 40% PCAC	0,644	0,356	1,341

Como esperado, os materiais compósitos produzidos apresentaram maiores valores de densidade em comparação a matriz PBS pura, sendo o aumento de 6,79% para a formulação contendo 40% de PCAC. As densidades teóricas dos compósitos, não foram observadas nos corpos de prova impressos e injetados, conforme será abordado na seção 6.3.

Após processo de extrusão foram realizadas avaliações das características superficiais dos filamentos via microscopia óptica. As imagens obtidas para os filamentos com aumento de 15X podem ser observadas na Figura 6.8. As superfícies dos filamentos contendo até 20% de PCAC apresentam rugosidade superficial relativamente baixa, porém a formulação contendo 30% de carga apresenta perfil de elevada rugosidade, conforme observado na Figura 6.8 (a), (c), (e) e (g). O aumento da rugosidade superficial dos filamentos pode influenciar o

processo de impressão e dificultar a alimentação no cabeçote de impressão, podendo resultar em instabilidades no fluxo de material.

Os filamentos de PBS Puro e contendo 10% de PCAC apresentam deformidades em seu perfil circular conforme pode ser observado na Figura 6.8 (b) e (d). Os filamentos contendo 20% e 30% de carga apresentam melhor retenção de forma, porém possuem elevado grau de porosidade ((f) e (h)).

Conforme relatado em literatura, o PBS apresenta baixa resistência do estado fundido o que pode ser associado às deformações apresentadas durante o processo de extrusão dos filamentos. No entanto, a incorporação de PCAC em percentuais acima de 20%, aparentemente pode contribuir para a retenção de forma e estabilidade dimensional dos filamentos. Os resultados observados estão em conformidade com os dados obtidos via reometria, utilizados para análise preliminar das formulações, onde foram observadas variações das propriedades viscoelásticas com a incorporação da carga que podem auxiliar a retenção de forma dos filamentos.



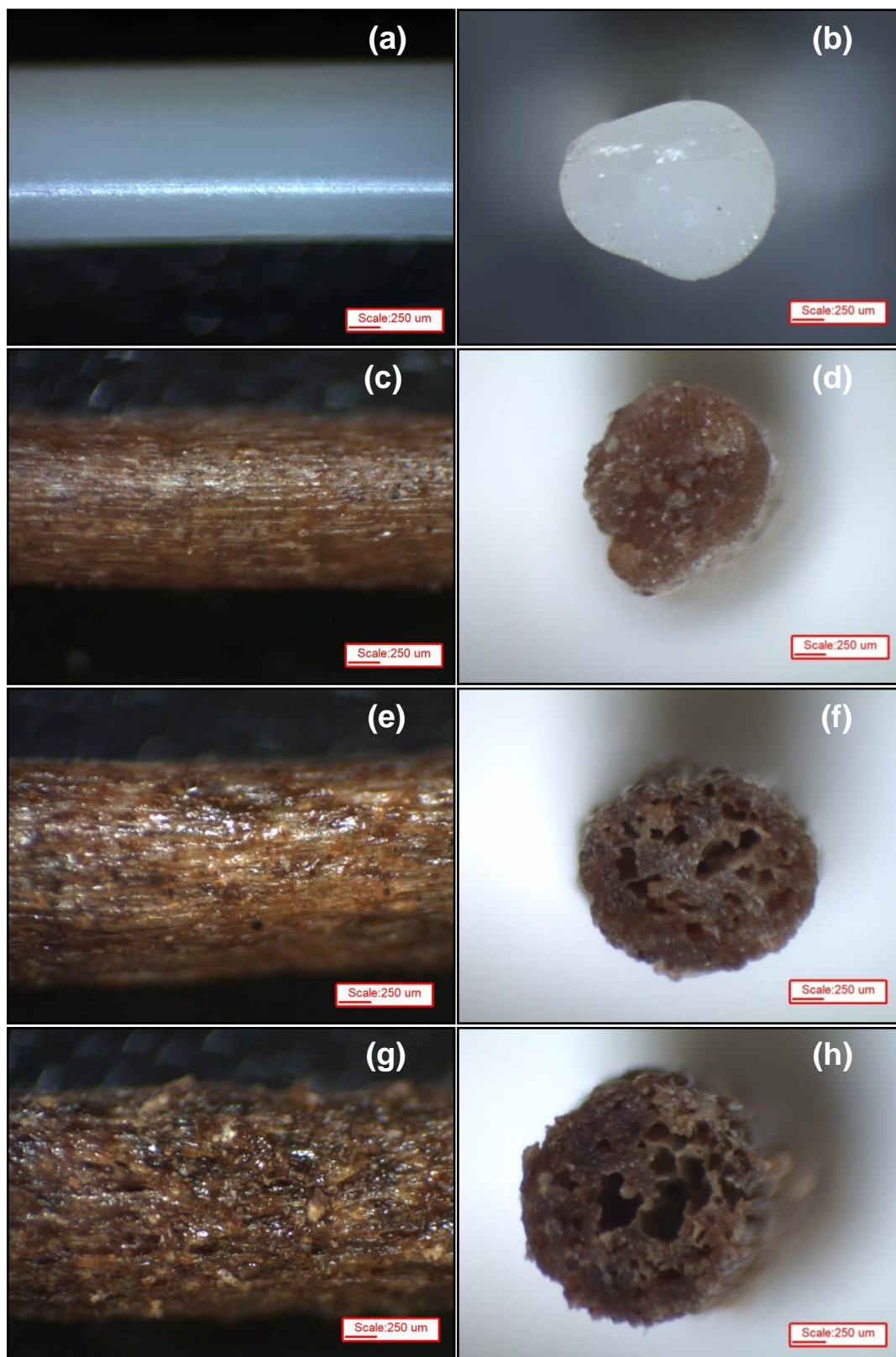


Figura 6.8 – Morfologia dos filamentos produzidos: (a) Superfície e (b) Seção transversal de PBS Puro, (c) Superfície e (d) Seção transversal PBS +10% PCAC, (e) Superfície e (f) Seção transversal PBS +20% PCAC, (g) Superfície e (h) Seção transversal PBS +30% PCAC.

A Figura 6.9 mostra imagens de MEV da secção transversal dos filamentos produzidos. Para o filamento de PBS puro é possível observar uma superfície com ausência de porosidades e imperfeições, já para as formulações contendo PCAC observa-se aumento da porosidade com a incorporação da carga. Além disso, é possível verificar o aumento de PCAC ao longo da seção transversal (indicadas pelas setas vermelhas) com o aumento da concentração, indicando uma boa dispersão através do processo de extrusão. No entanto, devido à carga natural não possuir perfil regular, apresentar elevada variação dimensional e baixo contraste em função de sua composição química, a identificação da dispersão ao longo da matriz via MEV é dificultada, não sendo possível uma identificação por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

A porosidade observada para os filamentos contendo 20% e 30% da carga natural pode ter sido gerada pela eliminação de voláteis, durante o processamento, advinda de possível processo de degradação da matriz ou da carga durante a extrusão ou ainda pode estar associada à presença de água estrutural presente na carga. A presença de água pode desencadear processo de degradação hidrolítica da matriz PBS. Outras possíveis causas para o surgimento das porosidades podem ser a má compactação devido a não obtenção de regime permanente durante a etapa de extrusão, além da possível volatilização de gases durante o processamento, uma vez que o equipamento utilizado não possui degasagem.

Os resultados obtidos mostram não ser possível o processamento de filamentos compósitos PBS/PCAC contendo frações mássicas acima de 40% ou frações volumétricas superiores a 0,356 da carga natural. Como a impressão via FFF necessita ser realizada com a utilização de filamentos contínuos, a formulação contendo 40% de PCAC foi considerada inadequada para o processo de impressão e descartada para a continuidade do trabalho.

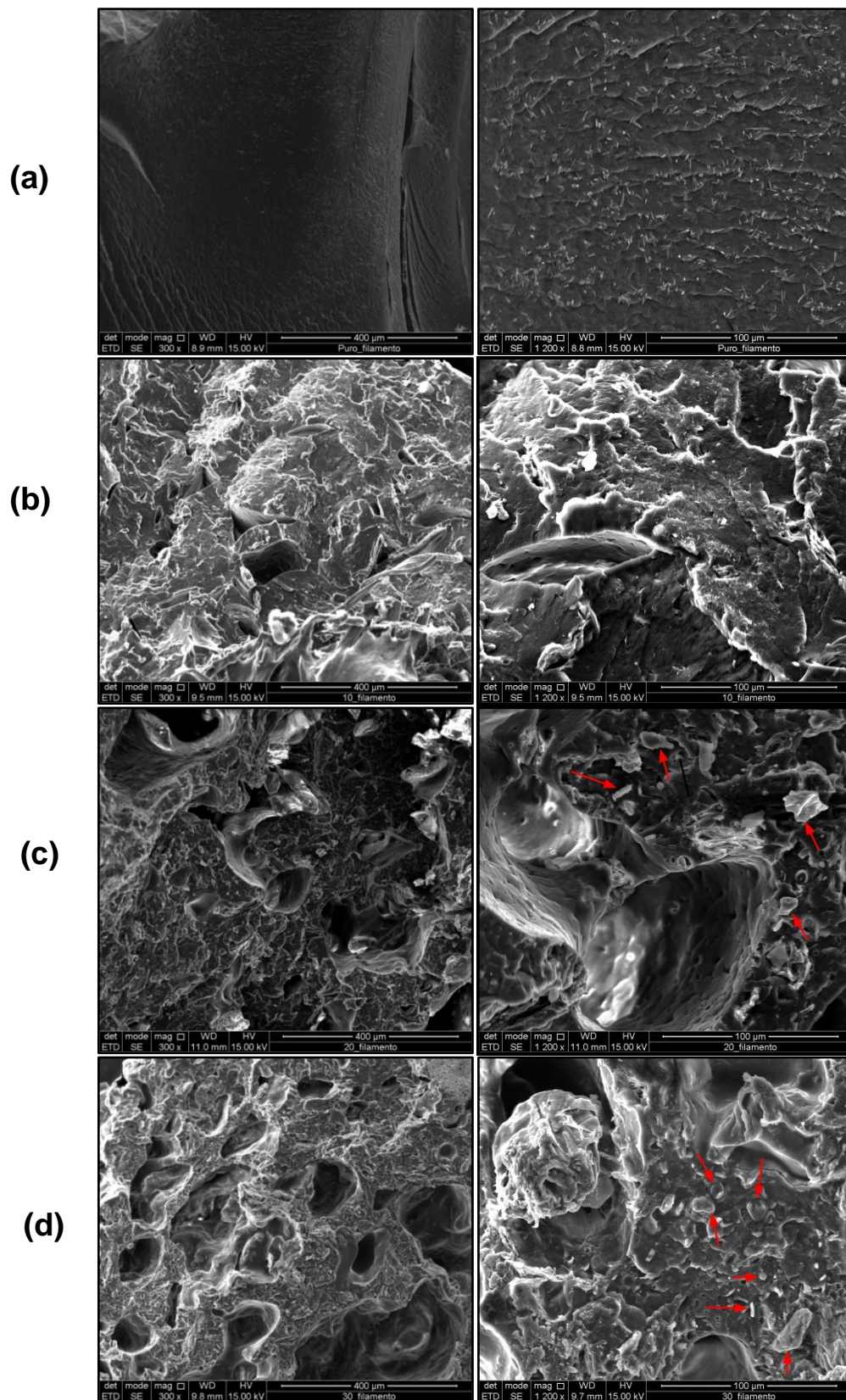


Figura 6.9 – Imagens de MEV da seção transversal dos filamentos produzidos: (a) PBS Puro, (b) PBS+10% PCAC, (c) PBS+20% PCAC e (d) PBS+30% PCAC.

#### 6.4 Caracterização térmica dos filamentos (TGA)

A carga natural PCAC foi avaliada via TGA após processo de secagem em estufa a 80°C por período de 16 horas, mesmo procedimento utilizado para secagem da carga pré-processamento via extrusão dos filamentos. A análise teve como objetivo verificar se o procedimento de secagem foi eficiente para remoção da umidade tipicamente presente em cargas naturais. Os filamentos PBS/PCAC também foram avaliados em relação a sua estabilidade térmica via TGA, após processamento por extrusão. As figuras 6.10 e 6.11 mostram as curvas TG e DTG obtidas para a carga e filamentos.

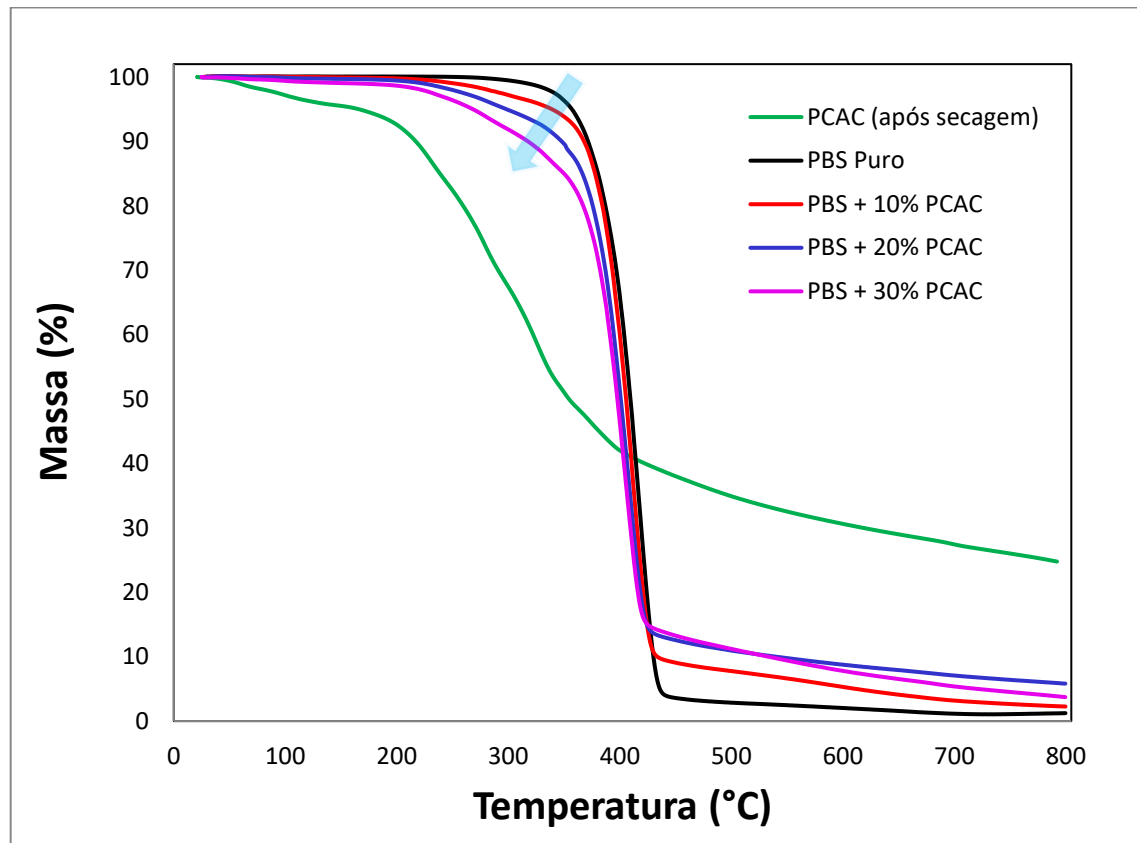


Figura 6.10 - Curvas de termogravimetria.

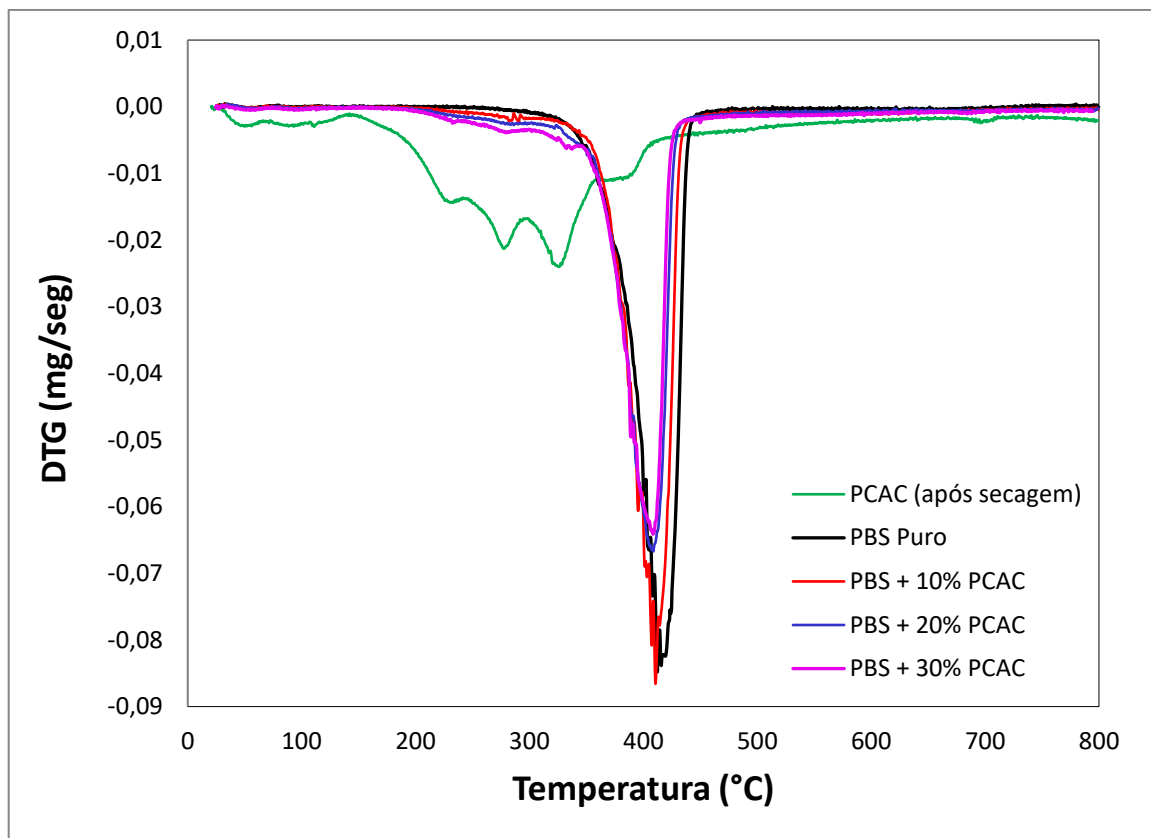


Figura 6.11- Curvas de DTG.

A análise termogravimétrica da carga natural apresenta comportamento de perda de massa em diferentes estágios. É possível observar uma perda de massa inicial de 4,2% em temperatura de até 130°C que pode ser associada à presença de umidade, mesmo após processo de secagem. Com o aumento da temperatura é possível observar perda de massa de forma contínua ao longo do processo de aquecimento com temperatura inicial em cerca de 150°C prosseguindo até 800°C, representando uma perda de massa de 75,4%, que pode ser atribuído à decomposição dos componentes lignocelulósicos, e resíduo final de 24,6%.

Puglia et al. (2016) avaliaram a estabilidade térmica de cascas de amêndoas de cacau micronizadas e verificaram perfil similar de perda de massa através de curvas DTG. Os pesquisadores reportaram a presença de cinco picos de perda de massa, sendo o primeiro em 58°C associado à presença de água, picos em 161°C, 215°C e 260°C associados a degradação térmica de pectina e hemicelulose e o último pico em 313°C referente a degradação da celulose [40].

Tran et al. (2017) também avaliou a estabilidade térmica de cascas de amêndoas de cacau via TGA. Os pesquisadores observaram um perfil de perda

de massa em diferentes estágios. Foram observados picos em 260°C e 305°C, o pico em 260°C foi associado à degradação térmica de hemicelulose, enquanto o pico em 305°C foi relacionado a pirólise de lignina e celulose [39].

A curva DTG mostra claramente o perfil de perda de massa em vários estágios para a carga natural. As perdas de massa observadas podem ser associadas aos diferentes componentes presentes na carga lignocelulósica. Os picos observados em 230°C e 278°C podem ser associados à degradação de pectina e hemicelulose, enquanto o pico em 326°C pode ser associado a degradação de lignina e celulose.

A Tabela 6.4 apresenta os dados obtidos para temperatura de início de perda de massa ( $T_{onset}$ ), temperatura final ( $T_{endset}$ ), pico de perda de massa ( $T_{max}$ ), variação de massa ( $\Delta_m$ ) e teor de resíduos obtidos em temperatura de 800°C para os filamentos produzidos.

*Tabela 6.4: Resultados de TGA para os filamentos.*

<b>Filamentos</b>	$T_{onset}$	$T_{endset}$	$T_{max}$ (°C)	$\Delta_m$ (%)	<b>Resíduo (%)</b>
PBS Puro	387,3	431,6	408,6	96,6	1,23
PBS + 10% PCAC	384,9	424,2	403,2	90,6	2,27
PBS + 20% PCAC	374,7	421,5	397,0	87,5	5,83
PBS + 30% PCAC	373,9	419,1	393,9	85,9	3,76
Carga Natural (PCAC)	---	---	---	---	24,6

Os resultados de  $T_{onset}$  e  $T_{endset}$  mostram uma tendência de redução da estabilidade térmica dos compósitos com a incorporação da carga natural. O pico de  $T_{max}$  também apresenta redução da temperatura com a incorporação da carga natural. As perdas de massa da carga natural ocorrem em temperaturas sobrepostas com a decomposição térmica da matriz PBS resultando em pequenas variações nos dados de  $T_{onset}$ ,  $T_{endset}$  e  $T_{max}$ . Porém, na Figura 6.10 é possível observar claramente, através da indicação com a seta azul, o perfil de redução da estabilidade térmica dos filamentos [39].

Nanni et al. (2021) avaliou a estabilidade térmica de compósitos PBS/talos de uva. Os resultados obtidos foram similares aos obtidos para os compósitos PBS/PCAC, ou seja, redução da estabilidade térmica em função do aumento da

concentração da carga natural. Os resultados foram verificados através do deslocamento das curvas de perda de massa e foram associados a menor resistência térmica das cargas [81].

Tran et al (2017) também avaliaram a estabilidade térmica de compósitos PCL/CAC para aplicação em FFF. Os pesquisadores reportaram perfil de menor estabilidade térmica dos compósitos em comparação a matriz PCL pura. Os resultados foram associados a menor temperatura de decomposição térmica dos compostos lignocelulósicos e com a presença de umidade incorporada a carga natural, o que resultaria em redução de estabilidade da matriz PCL [39].

Como já mencionado, a matriz PBS pode sofrer degradação por hidrólise, dessa forma, a presença de umidade incorporada a carga natural, mesmo após procedimento de secagem, pode indicar possível degradação da matriz PBS durante a etapa de produção dos filamentos. A degradação da matriz PBS pode ser associada ao perfil de elevada porosidade observado para os filamentos compósitos, porém essa afirmação requer uma maior investigação.

## **6.5 Caracterização reológica dos filamentos**

Durante o processo de impressão via FFF o comportamento reológico está diretamente relacionado com os parâmetros de impressão e com as características dos materiais empregados. Para realizar uma avaliação mais precisa da resposta dos materiais durante o processo de impressão é muito importante o conhecimento de suas propriedades reológicas. Assim, os filamentos produzidos foram avaliados através de suas propriedades reológicas dinâmicas e, em regime permanente de cisalhamento.

A Figura 6.12 mostra as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, obtidos em regime permanente de cisalhamento. Os resultados mostram um comportamento muito próximo a um fluido Newtoniano para os filamentos de PBS puro e contendo 10% de PCAC, é possível observar pouca variação de viscosidade com aumento da taxa de cisalhamento para essas formulações. As amostras contendo 20% e 30% de carga apresentam comportamento pseudoplástico, ou seja, redução da viscosidade com aumento da taxa de cisalhamento.

Os resultados obtidos em baixas taxas de cisalhamento, entre  $0,01$  e  $0,1 \text{ s}^{-1}$ , mostram que a viscosidade aumenta em até uma ordem de grandeza com o aumento da concentração de PCAC, sendo observados valores da ordem de  $10^2$  (Pa.s) para a matriz PBS pura e acima de  $10^3$  (Pa.s) para o filamento contendo 30% PCAC. O comportamento observado de alteração da viscosidade com a incorporação da carga pode ser associado a maior área superficial disponível para interações partículas/macromoléculas e partículas/partículas, resultando em maior restrição ao fluxo e aumento da viscosidade [78,79].

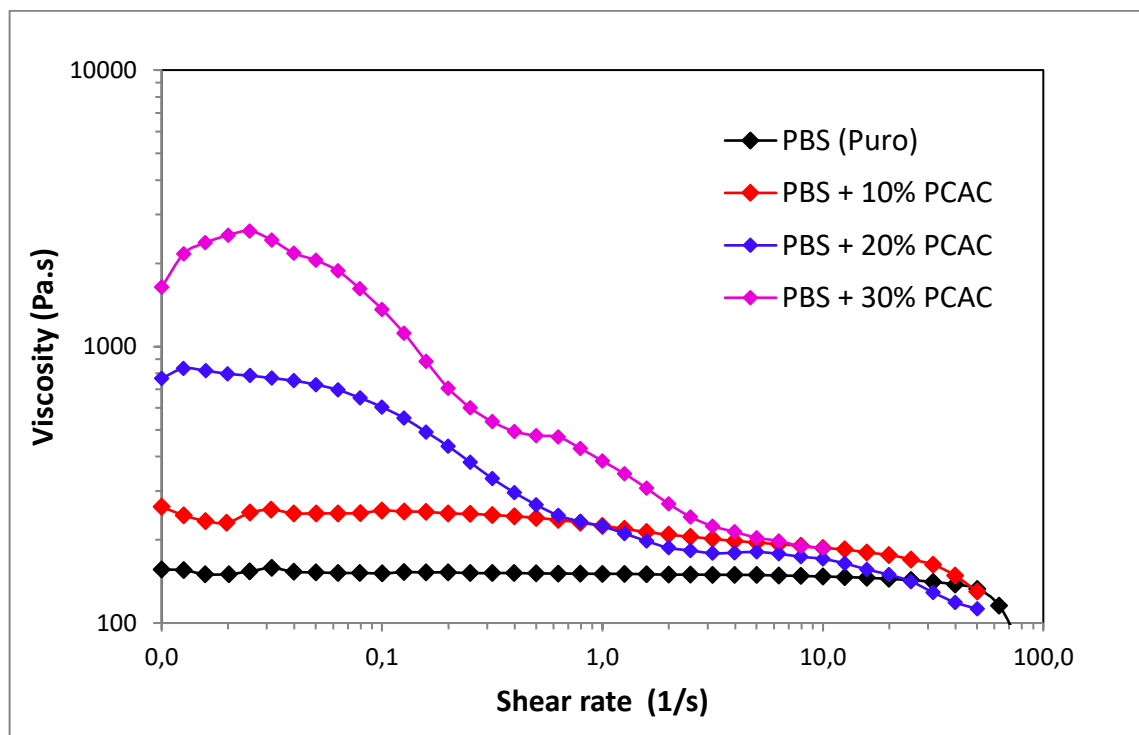


Figura 6.12 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento a  $160^{\circ}\text{C}$ .

Para a matriz PBS pura e para a formulação contendo 10% de carga não é possível observar variações significativas de viscosidade, inclusive em maiores taxas de cisalhamento. Como mencionado, os filamentos produzidos com concentrações de carga acima de 20% apresentaram elevada porosidade, que podem estar associadas a possível degradação da matriz e/ou da carga natural durante o processamento. Embora possa ocorrer uma possível degradação da matriz, o que resulta em redução da viscosidade, um aumento significativo desta propriedade foi observado com o aumento da concentração da carga, indicando que o comportamento de restrição ao fluxo, pela presença de PCAC, pode ser



predominante para o efeito de aumento da viscosidade. A avaliação da viscosidade em baixas taxas de cisalhamento ( $\eta_0$ ) pode fornecer importantes informações sobre o comportamento dos materiais após processo de extrusão e durante a etapa de deposição de camadas em FFF.

Cicala et al. (2018) avaliaram a viscosidade de amostras de PLA comercialmente disponíveis para aplicação em FFF. Os resultados mostraram que materiais com maiores viscosidades em baixas taxas cisalhamento apresentam melhor característica de retenção de forma e, conseqüentemente melhor qualidade de impressão. Os autores reportaram também que as amostras apresentam valores de viscosidade comparáveis para taxas de cisalhamento superiores a  $10^3$  (1/s) [61].

Os resultados de viscosidade em baixas taxas de cisalhamento mostram um claro aumento da viscosidade em função do aumento da concentração de PCAC incorporadas a matriz PBS. Para a matriz PBS pura é possível observar valor de viscosidade de 156 (Pa.s) para menores taxas de cisalhamento, enquanto para o compósito contendo 30% de carga o valor de viscosidade é de 1640 (Pa.s) para a mesma taxa de cisalhamento.. De acordo com os dados apresentados em literatura, o aumento da viscosidade em baixas taxas, conforme observado para as composições contendo 20% e 30% de PCAC, pode beneficiar o processo de impressão baseado em extrusão, pois pode incrementar a retenção de forma e integridade das camadas após extrusão no bico da impressora. No entanto, um aumento muito grande da viscosidade pode resultar em problemas relacionados a fluxo descontínuo de material e entupimento do bico durante a impressão [21,54].

A Figura 6.13 mostra os gráficos de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$ , que permitem avaliar as variações de propriedades viscoelásticas dos filamentos produzidos.

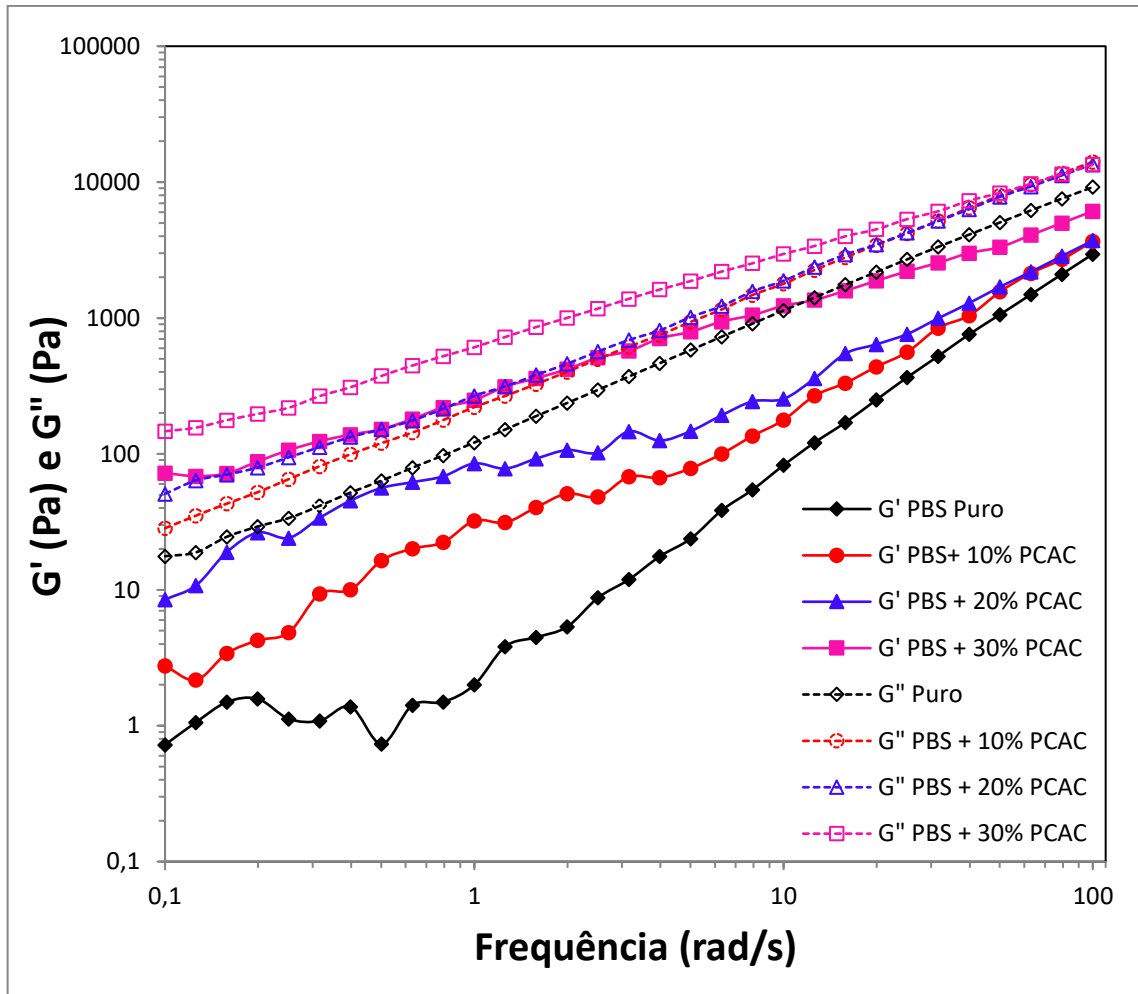


Figura 6.13 - Propriedades reológicas dinâmicas, módulo de armazenamento ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ) em função da frequência (rad/s).

Os valores dos módulos de armazenamento  $G'(\omega)$  e, perda  $G''(\omega)$ , aumentam com o aumento da frequência para todas as amostras. As curvas apresentam comportamento típico de materiais termoplásticos na zona terminal. O aumento dos valores de módulo para altas frequências é associado ao menor tempo para que as moléculas possam apresentar relaxamento [79,76].

Os valores de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  apresentam aumento com a incorporação de PCAC para todas as formulações e os resultados mostram que a incorporação de PCAC resulta em maiores valores para os módulos na região de baixa frequência angular. As curvas mostram valores de  $G''(\omega)$  sempre maiores que  $G'(\omega)$ , em todo intervalo de frequências, indicando que os filamentos possuem comportamento próximo a um líquido viscoelástico ( $G''(\omega) > G'(\omega)$ ). Para altas frequências é observada uma tendência mais próxima a de um sólido viscoelástico, ou seja, ocorre uma redução da diferença entre os valores obtidos

para  $G'$  ( $\omega$ ) e  $G''$  ( $\omega$ ). Porém, não se observa a transição (*crossover*) de comportamento de um líquido viscoelástico para o comportamento de sólido viscoelástico, nas faixas de frequência avaliadas. Os resultados indicam uma melhora da resposta elástica dos compósitos em comparação ao comportamento da matriz PBS pura, que apresenta um comportamento viscoso mais pronunciado [57,79]. Os resultados observados estão em conformidade com aqueles obtidos durante a avaliação preliminar das formulações.

Como já mencionado em 5.3, o comportamento de aumento de  $G'$  em baixas frequências pode ser associado a interações matriz/carga, pode-se observar aumento dessa tendência com o aumento da concentração da carga, indicando possível interação. Embora os dados apresentem variações significativas, os resultados indicam uma tendência de redução da inclinação da zona terminal, indicando maior comportamento elástico dos compósitos com a incorporação da carga. A Figura 6.14 mostra as curvas de  $G'$  ( $\omega$ ) individualmente para uma visualização mais clara dos resultados.

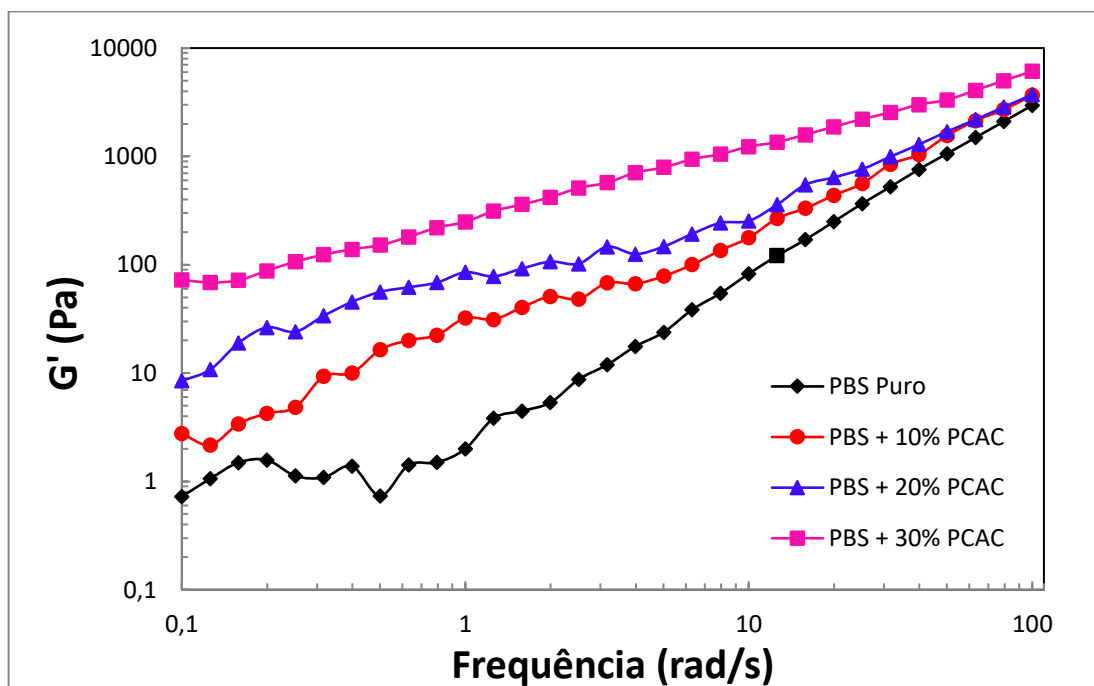


Figura 6.14 - Módulo de armazenamento ( $G'$ ) e função da frequência (rad/s).

Portanto, considerando que a matriz PBS apresenta baixa resistência no estado fundido, o que é associado a problemas durante o processo de impressão via FFF e, com base nos resultados apresentados, pode-se esperar que a

melhoria da resposta elástica e a maior viscosidade ( $\eta_0$ ) dos compósitos PBS/PCAC, que pode auxiliar a retenção de forma, resultem em melhor processo de impressão e qualidade das peças impressas em comparação com a utilização da matriz PBS pura.

## 6.6 Conformação dos corpos de prova

Os filamentos produzidos foram utilizados para a realização do processo de impressão via FFF. Inicialmente o filamento puro foi processado em temperatura de 160°C no cabeçote de impressão, porém não foi possível a realização do processo de impressão para os compósitos, devido a constantes entupimentos do bico e falhas durante o processo. Este comportamento pode ser associado ao aumento da viscosidade devido à restrição ao fluxo de material fundido, resultante da incorporação de PCAC a matriz PBS. Assim, a temperatura para realização das impressões precisou ser ajustada para 190°C para possibilitar o processo de impressão dos filamentos contendo cargas.

FALLON, MCKNIGHT e BORTNER (2019) destacaram que as falhas de entupimento no bico podem ser derivadas de duas fontes principais, uma física devido ao bloqueio criado pela carga na região do bico de impressão ou associada à resistência excessiva ao fluxo devido à natureza viscosa do material (alta viscosidade) [82].

Os testes iniciais de impressão foram realizados em temperatura de 25°C para a mesa de impressão, porém foi observado constante descolamento e elevada distorção das peças impressas, principalmente para os filamentos produzidos com PBS puro. A temperatura da mesa de impressão foi ajustada para temperatura de 100°C, acima da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) observada para a matriz PBS e assim, os problemas relacionados ao descolamento e distorção foram reduzidos.

A Figura 6.15 ilustra o comportamento de descolamento e distorção observado durante impressão dos corpos de prova. Isto pode ser explicado através da elevada contração volumétrica associada ao processo de cristalização da matriz PBS. Os resultados referentes à cristalinidade dos compósitos e da matriz PBS serão discutidos em maiores detalhes na seção 6.10.

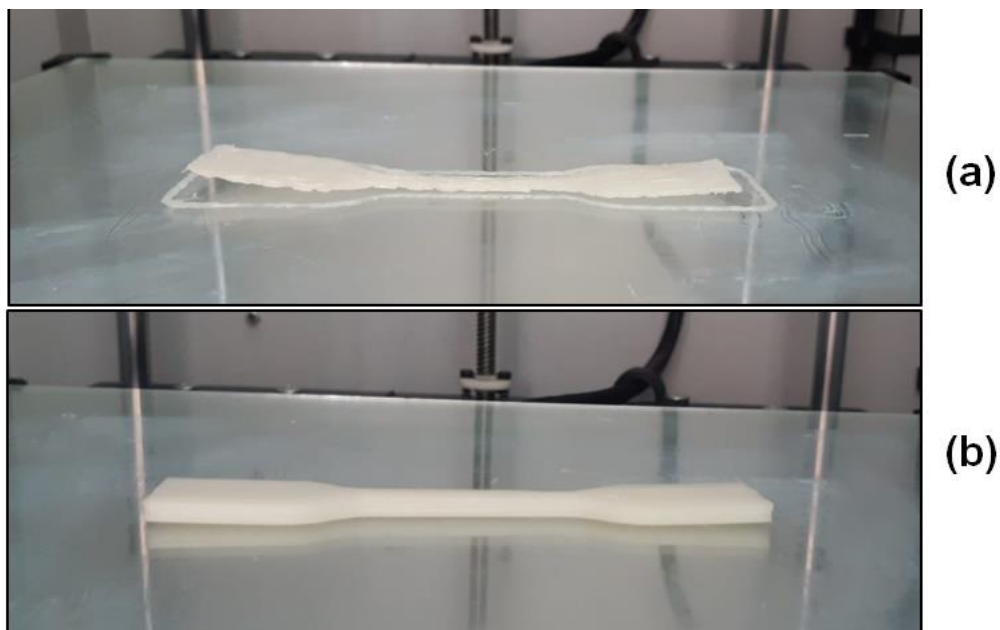


Figura 6.15 - Imagens do processo de impressão: (a) mesa a 60°C e (b) mesa a 100°C.

Resultados similares foram reportados por Candal et al. (2019), os pesquisadores avaliaram o comportamento de contração da matriz PBS através de experimento de PVT e relacionaram com o processo de FFF. Os pesquisadores reportaram valores de contração volumétrica da ordem de 8,6% para temperaturas entre 100°C e 25°C. A elevada contração volumétrica foi associada a distorções (*warp*) das peças impressas pelos pesquisadores [23].

Como reportado em literatura, peças produzidas via FFF com matriz PBS apresentam distorções e variações dimensionais como resultado de sua baixa resistência no estado fundido e elevada contração volumétrica [23,24]. Durante o processo de impressão com filamento PBS puro foi possível verificar tais efeitos, porém a incorporação de PCAC resultou em melhorias das características dimensionais e redução das contrações e empenamentos das peças impressas. A Figura 6.16 mostra imagens de corpos de prova obtidos via FFF.

Embora não existam dados relacionados ao processo de impressão para compósitos PBS/cargas naturais em literatura, o comportamento observado está em conformidade com os dados referentes à incorporação de cargas naturais em outras matrizes poliméricas. Em geral, a adição de cargas naturais resulta em menor distorção e empenamento de peças pós-impressão [21,55].

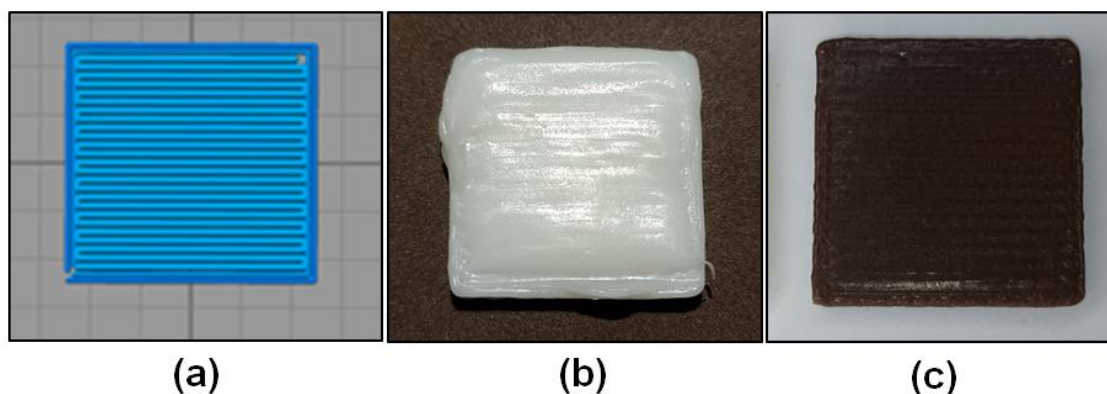


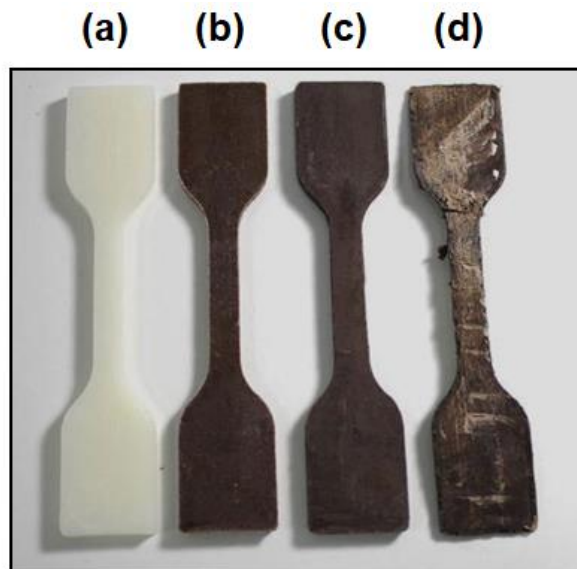
Figura 6.16 – Imagens de corpos de prova impressos: (a) Desenho esperado, (b) PBS Puro e (c) PBS + 20% PCAC.

É importante destacar que um dos grandes diferenciais relacionados a impressão via FFF, refere-se à facilidade de ajuste das configurações de impressão utilizadas. Para o processo de impressão dos materiais compósitos e da matriz PBS pura foi necessária realização de diversos ajustes das configurações de modo a possibilitar o processo de impressão. As configurações de impressão utilizadas e configuradas através do software Simplify 3D e imagens dos corpos de prova obtidos durante o processo de ajuste das configurações são descritas no apêndice B.

O processo de impressão foi realizado de maneira satisfatória para filamentos contendo até 20% de PCAC, porém para os filamentos contendo 30% de PCAC foram observadas constantes falhas de fluxo, resultando em peças impressas de baixa qualidade, conforme pode ser observado na Figura 6.17. O comportamento de falhas de fluxo observado para os filamentos contendo 30% de PCAC pode ser associado à sua elevada viscosidade, a instabilidade dimensional do filamento (diâmetro elevado do filamento), perfil de rugosidade superficial e ao elevado nível de porosidade interna dos filamentos, tais características tornaram o processo de impressão não viável para essa formulação.

Resultados similares foram reportados por TRAN et al. (2017) em pesquisa que avaliou a produção de compósitos PCL/cascas de amêndoas de cacau. Foram observados elevado perfil de rugosidade superficial dos filamentos e entupimentos do bico de impressão com o aumento da concentração da carga natural em valores superiores a 30% em fração mássica [39].

Mazzanti, Malagutti e Mollica (2019) reportaram, em revisão bibliográfica sobre incorporação de cargas naturais em matrizes poliméricas para FFF, que raramente é possível realizar incorporação de cargas naturais com valores excedendo 20 a 30% para aplicação em processo de impressão com utilização dessa técnica.



*Figura 6.17 – Imagens dos corpos de prova impressos: (a) PBS Puro, (b) PBS +10% PCAC, (c) PBS +20% PCAC e (d) PBS +30% PCAC.*

Para possibilitar comparação de resultados entre as técnicas de moldagem por injeção e impressão via FFF, também foram preparados corpos de prova injetados após moagem dos filamentos compósitos. A Figura 6.18 apresenta imagem dos corpos de prova injetados.

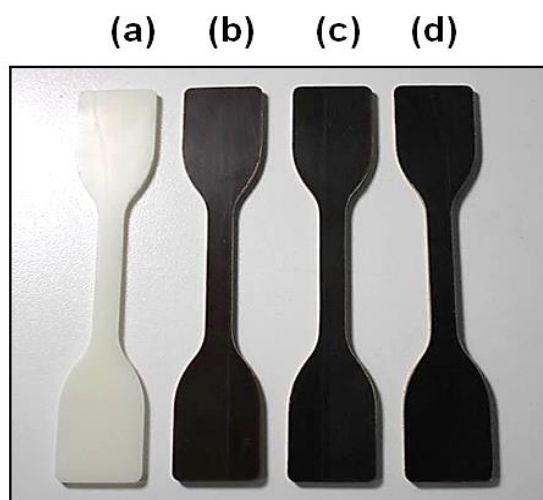


Figura 6.18 – Imagens dos corpos de prova injetados: (a) PBS puro, (b) PBS +10% PCAC, (c) PBS +20% PCAC e (d) PBS +30% PCAC.

## 6.7 Qualidade de impressão

A avaliação da qualidade de impressão dos corpos de prova foi realizada com a utilização de corpos de prova com dimensões de 25 mm x 25 mm x 3 mm. A Figura 6.19 mostra imagens da superfície (*Top*) de corpos de prova impressos a 190°C.

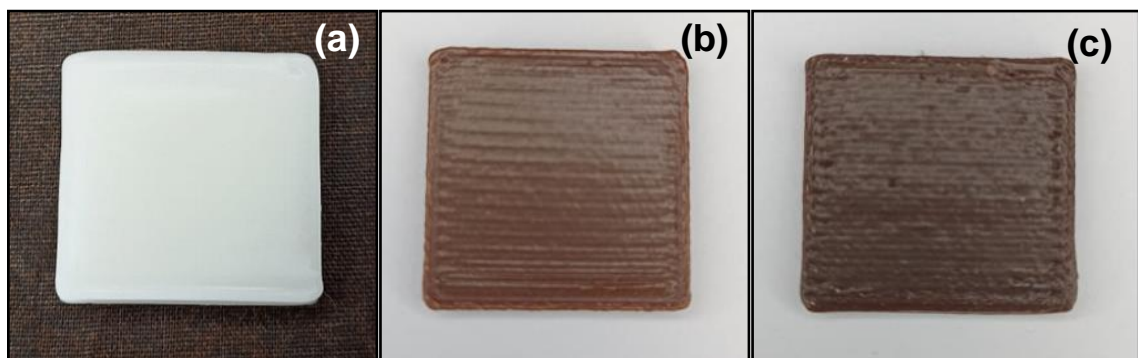


Figura 6.19 – Imagens da superfície (*Top*) dos corpos de prova impressos: (a) PBS Puro, (b) PBS + 10% PCAC e (c) PBS + 20% PCAC.

Na Figura 6.19 é possível observar uma melhor resolução das camadas de impressão com a incorporação de PCAC. A melhoria da resolução de camadas impressas fica ainda mais evidente através de avaliação via microscopia óptica. A Figura 6.20 mostra imagens dos corpos de prova impressos com filamento PBS Puro, a Figura 6.21 mostra imagens dos corpos de prova impressos com filamento PBS + 10% PCAC e a Figura 6.22 mostra imagens dos corpos de prova impressos com filamento PBS + 20% PCAC.

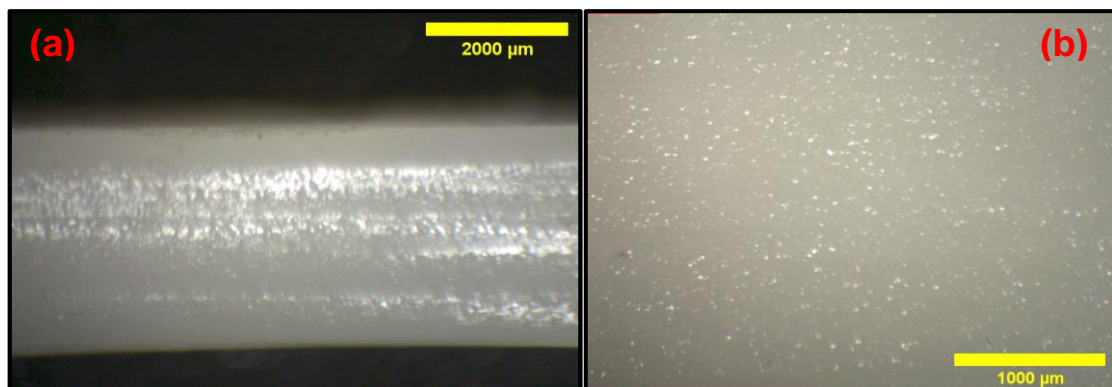




Figura 6.20 – Imagens dos corpos de prova impressos com filamento PBS Puro: (a) Espessura de camadas com aumento de 7X (lateral do CP) e (b) Superfície (top) dos corpos de prova com aumento de 40X.

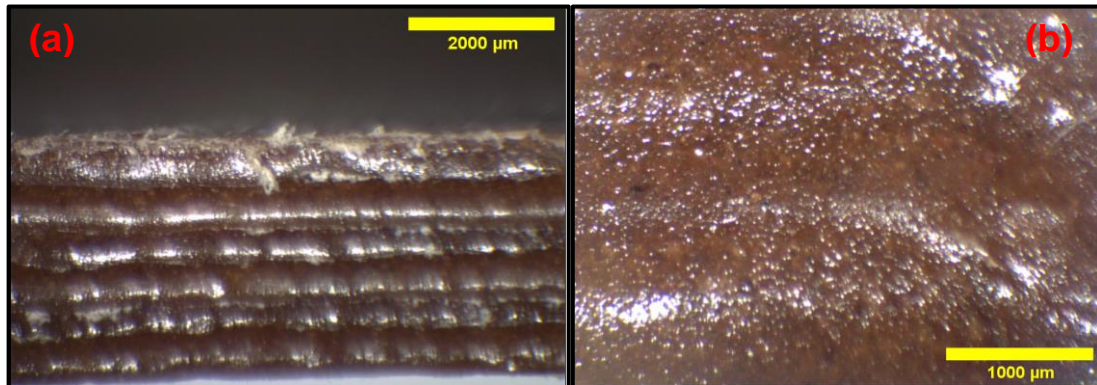


Figura 6.21 – Imagens dos corpos de prova impressos com filamento PBS + 10% PCAC: (a) Espessura de camadas com aumento de 7X (lateral do CP) e (b) Superfície (top) dos corpos de prova com aumento de 40X.

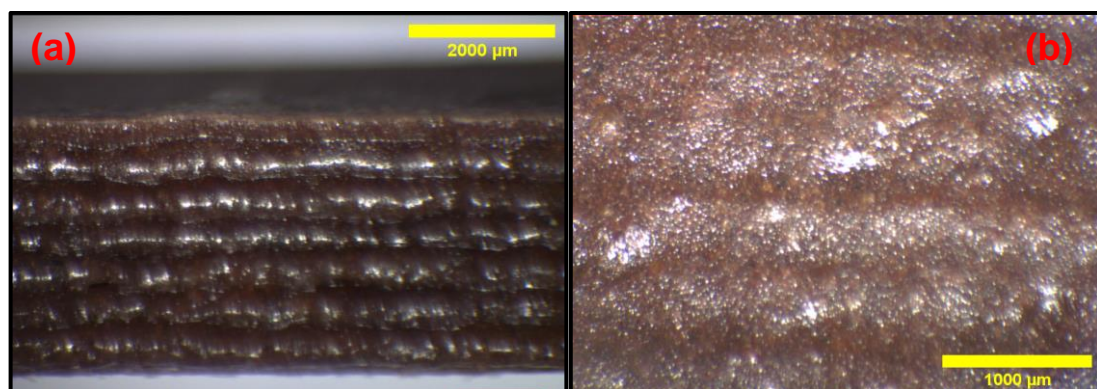


Figura 6.22 – Imagens dos corpos de prova impressos com filamento PBS + 20% PCAC: (a) Espessura de camadas com aumento de 7X (lateral do CP) e (b) Superfície (top) dos corpos de prova com aumento de 40X.

A Tabela 6.5 mostra os valores de espessura de camadas, espessura e largura das peças determinado conforme especificado em 5.14.

Tabela 6.5: Resultados de avaliação da qualidade de impressão.

Filamentos	Espessura de camadas ( $\mu\text{m}$ )	Espessura da peça ( $\mu\text{m}$ )	Largura (mm)
Padrão	500	3000	25,00
PBS Puro	Não foi possível determinar	$(3001 \pm 42)$	$(25,87 \pm 0,18)$
PBS + 10% PCAC	$(514 \pm 62)$	$(3082 \pm 66)$	$(25,14 \pm 0,03)$
PBS + 20% PCAC	$(498 \pm 69)$	$(3395 \pm 70)$	$(25,16 \pm 0,06)$

Com base nas imagens apresentadas para o perfil de impressão, fica evidente a obtenção de melhor retenção de forma das camadas impressas para os filamentos contendo PCAC, em comparação com o filamento PBS puro. A resolução das camadas impressas pode ser observada através das imagens da lateral dos corpos de prova, onde a formulação PBS + 20% PCAC apresenta a melhor resolução. Não foi possível determinar com precisão a espessura de camadas para os corpos de prova obtidos a partir da matriz PBS pura. Os corpos de prova impressos apresentaram perfis similares de espessura para as camadas, 514  $\mu\text{m}$  para o filamento contendo 10% de PCAC e 498  $\mu\text{m}$  para 20% de PCAC. O comportamento de melhor resolução das camadas impressas pode ser associado aos resultados de reologia, onde foi observado aumento do comportamento elástico e maior viscosidade ( $\eta_0$ ) para os compósitos, que favoreceria a retenção de forma para as camadas impressas [57,61].

Os melhores resultados em relação à retenção de forma e integridade das camadas depositada foram obtidos com os compósitos contendo 20% de PCAC. Embora essa formulação apresente uma maior variação de espessura final das peças. Os dados de viscosidade reportados no item 6.5 mostram que a formulação possui a maior viscosidade em baixas taxas de cisalhamento, entre as amostras que foram impressas. Os resultados mostram conformidade com o previsto em literatura em relação à retenção de forma e integridade de camadas pós-impressão [23,59].

As medidas de largura das peças impressas utilizando o filamento PBS puro mostram elevada variabilidade dimensional, em torno de 3,5%. Enquanto as peças impressas com compósitos apresentaram variação dimensional da ordem 0,6%. Os resultados estão em conformidade com os dados reportados anteriormente em literatura para o PBS, onde foram observadas distorções de peças impressas com utilização da matriz PBS pura, enquanto a adição de cargas pode ajudar a controlar a distorção das peças impressas [23,62].

Observando as imagens de superfície dos corpos de prova (*top*), é possível visualizar maior alteração da rugosidade superficial com incorporação da carga, porém não é possível identificar com clareza o perfil de camadas depositadas no topo dos corpos de prova. Embora, os resultados mostrem alteração do comportamento reológico, o perfil das camadas impressas ainda apresenta forte

influência da baixa resistência no estado fundido da matriz PBS, resultando em baixa capacidade de resolução de camadas para peças impressas. Além disso, o aumento da temperatura de impressão para 190°C reduz a viscosidade dos materiais e dificulta a retenção de forma, porém favorece o processo de adesão entre camadas.

É importante destacar que a retenção de forma das camadas impressas depende tanto das características reológicas quanto das características de fluxo térmico do processo de impressão. Dessa forma, outras propriedades podem influenciar o processo após deposição de camadas, entre elas podem ser destacadas a taxa de resfriamento, cristalinidade da matriz e contração volumétrica durante o processo de resfriamento [59].

Em geral, uma boa qualidade de impressão para o processo de FFF está relacionada com a resolução das camadas depositadas, pois uma melhor resolução de camadas permite a construção de peças com maiores níveis de detalhes. Nesse estudo, o objetivo foi verificar a possibilidade de impressão da matriz PBS pura e dos filamentos compósitos. Portanto, foram utilizadas as mesmas condições de impressão para todos os materiais, independente de suas características. É importante destacar que o processo de impressão via FFF permite ajuste de muitas variáveis com capacidade de alterar o perfil das camadas impressas. No entanto, o estudo dos parâmetros ideais de processamento para cada um dos materiais não fez parte do escopo desse trabalho.

## **6.8 Análise de morfologia e dispersão de cargas**

Os corpos de prova impressos e injetados foram avaliados em relação a morfologia e a dispersão de cargas. As figuras Figura 6.23 e Figura 6.24 mostram imagens do perfil de seção transversal de corpos de prova impressos e injetados obtidas via MEV, após fratura criogênica. Assim como para os filamentos, as imagens não permitem uma distinção clara entre a carga natural e matriz PBS, porém é possível observar alteração de aspecto com incorporação da carga. Nas imagens, não é possível identificar nenhum tipo de segregação ou aglomeração de partículas indicando uma boa dispersão ao longo da seção transversal.

Os corpos de prova impressos com filamento PBS puro apresentam perfil uniforme sem existência de poros ou falhas, porém, a presença de poros se torna

pronunciada com aumento da incorporação da carga. Como já mencionado, foram observados indícios de degradação da matriz PBS durante a etapa de processamento dos filamentos. Portanto, o perfil de porosidade exibido para os corpos de prova pode estar associado a possíveis efeitos de degradação por hidrólise da matriz PBS ou a volatilização de gases durante a etapa de extrusão dos filamentos, resultando em não compactação adequada de fundido dentro do *hotend* ou continuidade do processo degradativo. Sendo a hipótese de não compactação do fundido viável, uma vez que, a seção transversal dos corpos de prova injetados, moldados com elevada pressão, não apresentaram porosidade, conforme mostra a Figura 6.24.

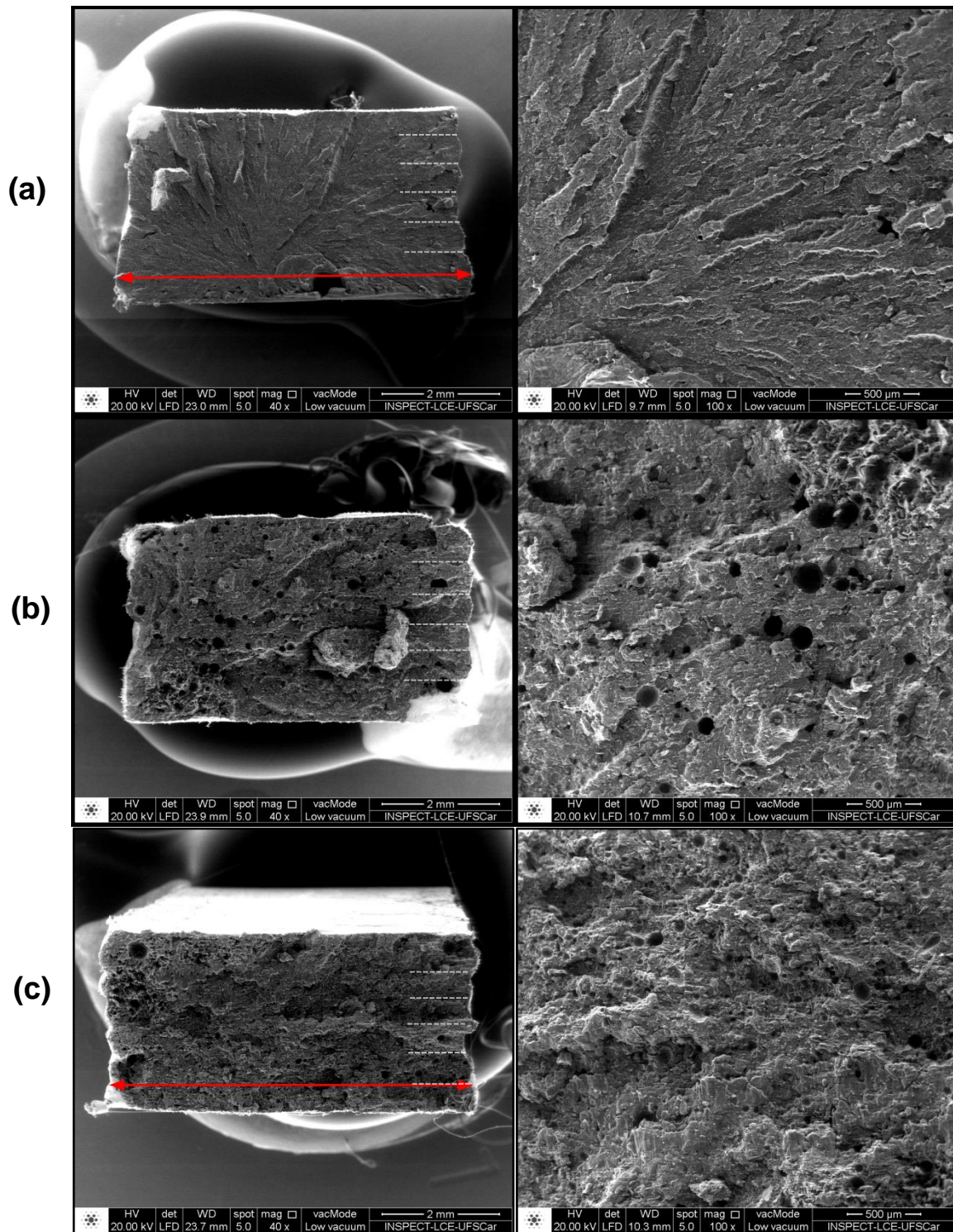


Figura 6.23 - Imagens da seção transversal de corpos de prova impressos: (a) PBS puro, (b) PBS +10% PCAC e (c) PBS +20% de PCAC. As linhas tracejadas são guias para os olhos das camadas sobrepostas.

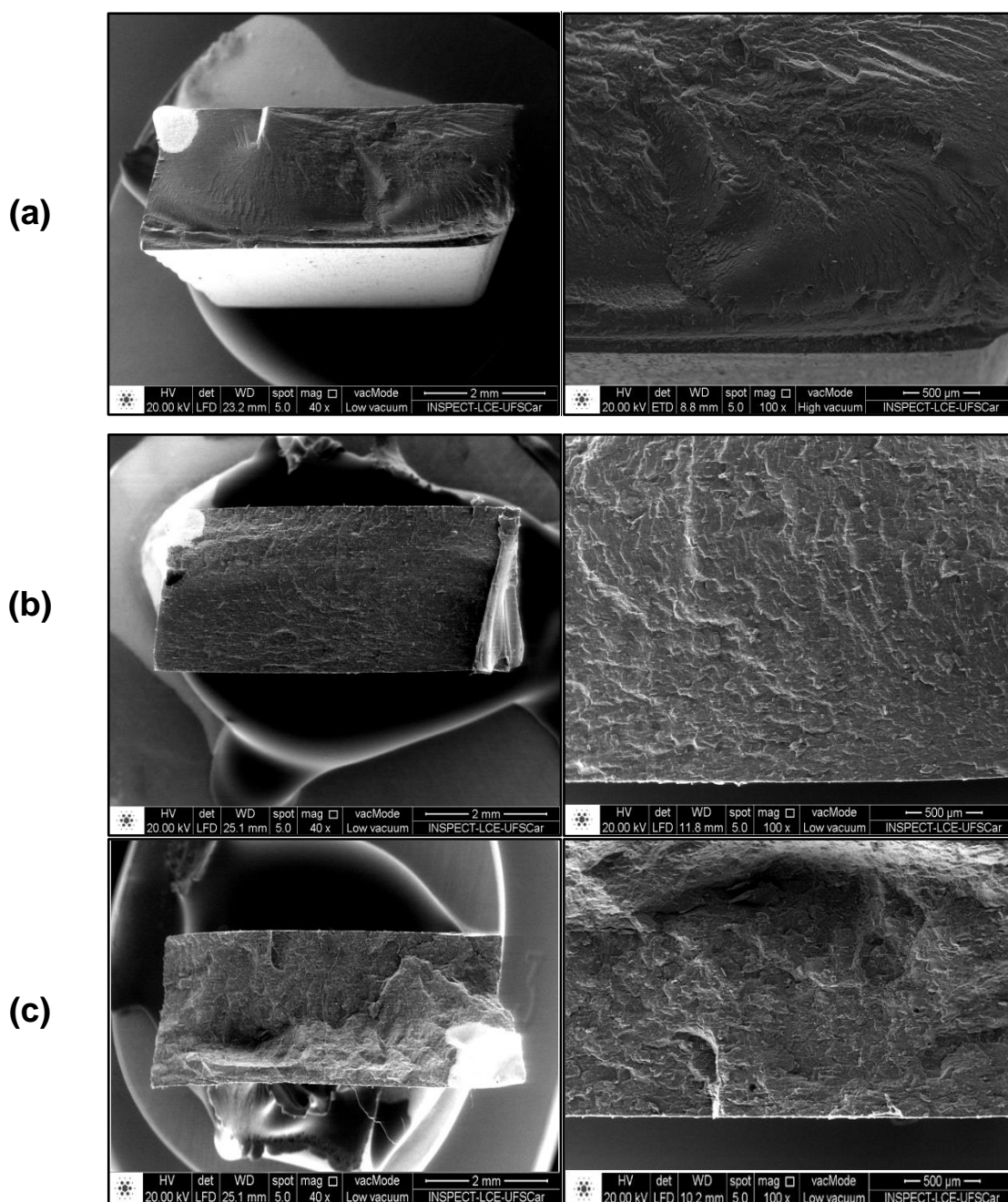


Figura 6.24 - Imagens da seção transversal de corpos de prova injetados: (a) PBS puro, (b) PBS + 10% PCAC e (c) PBS + 20% de PCAC.

As imagens dos perfis para os corpos de prova impressos mostram que a impressão com filamento PBS puro apresenta deformação da região inferior do corpo de prova (*bottom*), conforme indicado em vermelho na Figura 6.23 (a). Porém, na Figura 6.23 (c) é possível observar que a incorporação da carga natural resulta em uma melhor capacidade de retenção de forma para o perfil impresso. As linhas brancas tracejadas são guias relativas às camadas impressas ao longo

do perfil da seção transversal. É importante destacar que os corpos de prova foram impressos com preenchimento de 100% e com sobreposição de camadas para minimizar os efeitos do surgimento de vazios ao longo do perfil de seção transversal das amostras. Assim, o perfil de impressão utilizado associado à baixa resistência no estado fundido da matriz PBS e ao fluxo térmico entre camadas impressas, podem contribuir para que as camadas não sejam claramente observadas ao longo da seção transversal, [59].

Das et al. (2021) destacam que a temperatura da mesa de impressão pode ser utilizada para melhorar o processo de sinterização/adeseão durante a impressão. A temperatura da mesa pode transmitir energia térmica de modo a proporcionar a difusão de cadeias poliméricas entre as camadas. Porém, a utilização de temperatura muito elevada pode levar a perda de estabilidade mecânica das camadas depositadas, podendo resultar em menor resolução das camadas impressas. A baixa viscosidade também auxilia a difusão entre camadas adjacentes, uma vez que as cadeias poliméricas têm mobilidade molecular suficiente para se difundir e se emaranhar na interface. Dessa forma, a temperatura da mesa de impressão de 100°C e a temperatura de impressão de 190°C, podem ter contribuído para a redução da capacidade de suporte das camadas depositadas, além das características intrínsecas da matriz PBS [59].

Comportamento similar foi observado por Ou-Yang, Guo e Xu (2018), em blendas PBS/PLA aplicadas em FFF, onde formulações contendo maiores concentrações da matriz PBS apresentaram menor capacidade de retenção de forma para as camadas impressas. Os pesquisadores associaram o perfil de redução da resolução das camadas ao comportamento de baixa resistência do fundido da matriz PBS [24].

A incorporação de cargas a matriz PBS, apesar de proporcionar alterações das propriedades reológicas que favorecem o processo de impressão, mostram que as características dos compósitos, aliadas aos parâmetros de processo adotados, não permitiram obtenção de impressos com alta resolução de camadas. Embora, as amostras impressas não apresentem uma clara definição de camadas, a impressão das peças em relação a seu perfil final foi realizada de maneira satisfatória, conforme observado nas seções 6.6 e 6.7.

## 6.9 Termogravimetria (TGA)

Os compósitos PBS/PCAC foram avaliados em relação a sua estabilidade térmica após conformação. A Figura 6.25 mostra as curvas de termogravimetria obtidas para corpos de prova impressos e injetados.

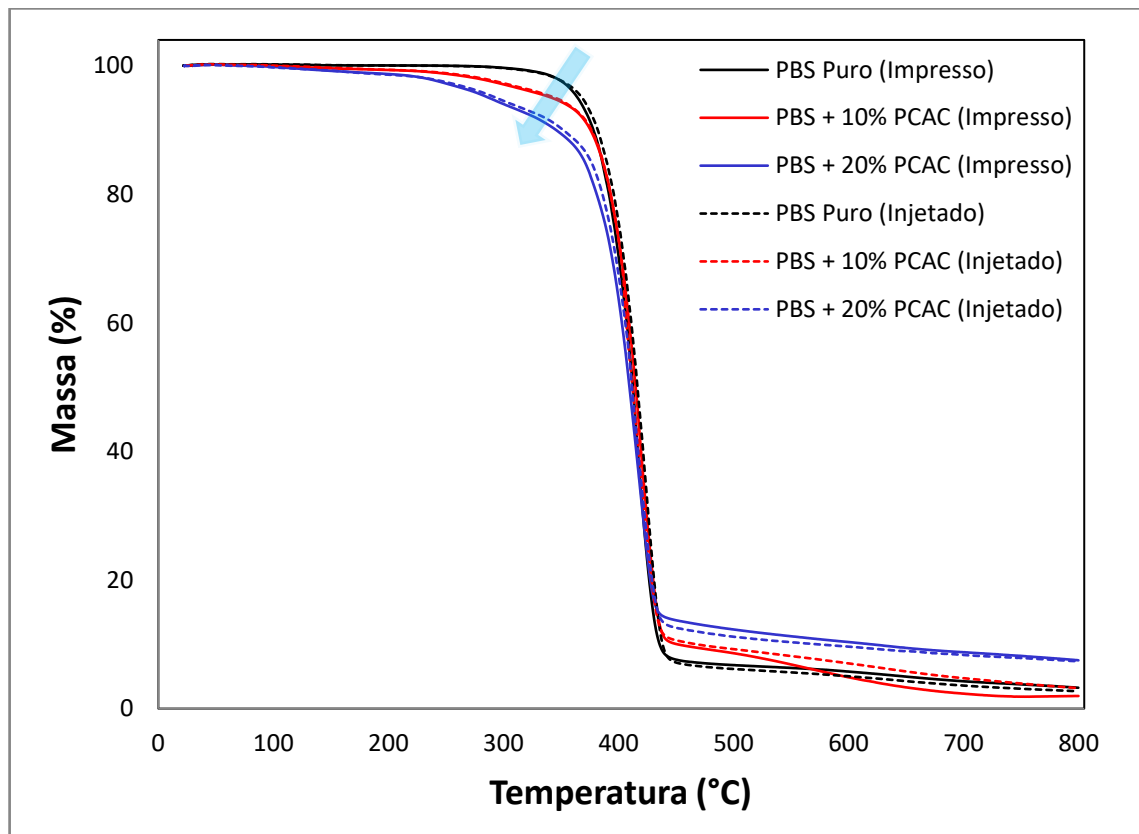


Figura 6.25 - Curvas de termogravimetria.

A Tabela 6.6 apresenta os dados obtidos para as propriedades de temperatura para perda de 5% de massa ( $T_{5\%}$ ), temperatura de início de perda de massa ( $T_{onset}$ ), temperatura final ( $T_{endset}$ ), pico de perda de massa ( $T_{max}$ ), variação de massa ( $\Delta_m$ ) e teor de resíduos obtidos em temperatura de 800°C.



Tabela 6.6: Resultados de TGA para amostras impressas e injetadas.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_{5\%}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{onset}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{endset}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{max}</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta m</math> (%)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
PBS Puro (impresso)	365,0	391,7	430,0	410,7	93,3	3,3
PBS + 10% PCAC (impresso)	341,8	393,6	432,9	412,4	90,7	2,0
PBS + 20% PCAC (impresso)	287,3	382,4	430,6	405,6	86,4	7,5
PBS Puro (injetado)	368,4	395,1	436,4	414,8	93,9	2,7
PBS + 10% PCAC (injetado)	344,9	389,3	424,7	409,4	90,1	3,2
PBS + 20% PCAC (injetado)	293,6	386,7	429,4	408,9	87,4	7,4

É possível observar que ocorre redução da estabilidade térmica dos compósitos com incorporação de PCAC através do deslocamento do processo de decomposição térmica, conforme destacado pela seta azul na Figura 6.25. Embora o processo seja nítido, a avaliação de  $T_{onset}$  não permite uma avaliação clara, pois a decomposição dos componentes lignocelulósicos da carga natural ocorrem em temperaturas sobrepostas com o início da decomposição da matriz PBS, conforme já reportado [39]. A Figura 6.26 mostra as curvas derivadas (DTG) que permitem uma avaliação mais precisa do comportamento, as curvas foram deslocadas para uma visualização mais clara dos resultados.

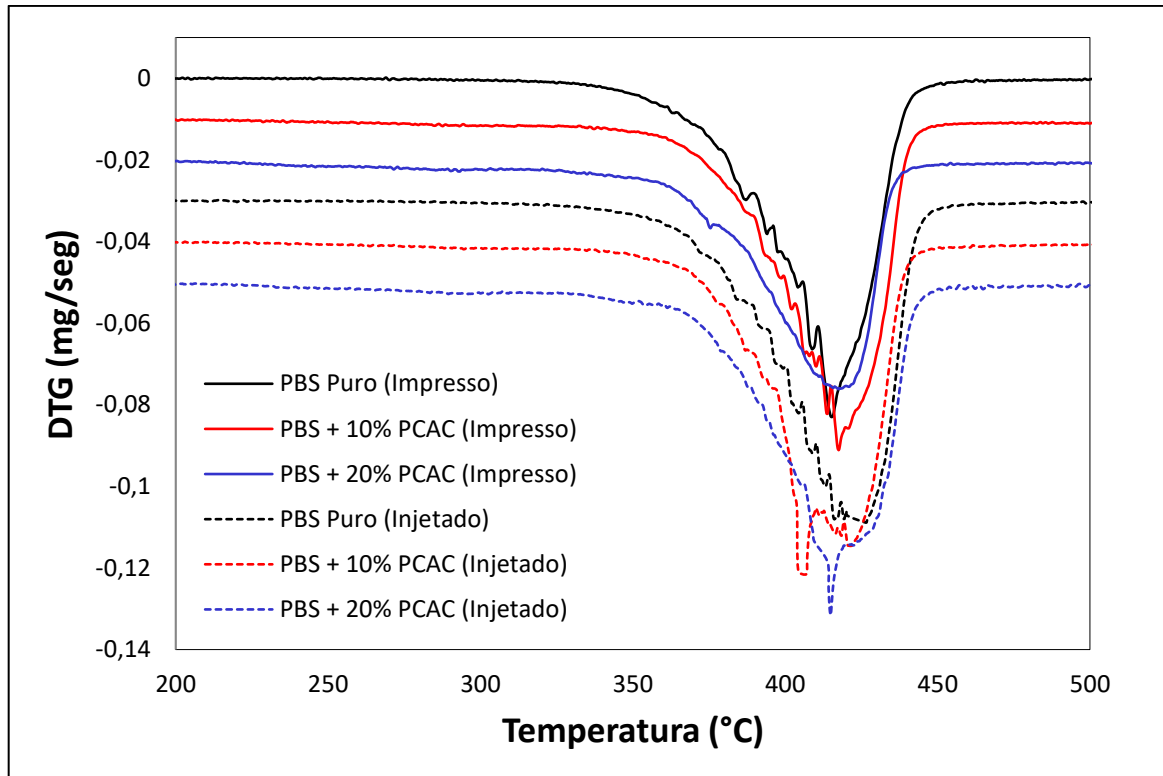


Figura 6.26 - Curvas derivadas de termogravimetria (DTG).

As curvas DTG mostram comportamento de decomposição térmica em único estágio para todas as composições. Porém, é possível observar um leve deslocamento entre as curvas na faixa de temperatura entre 250 e 350°C, imediatamente anterior a  $T_{onset}$  para a matriz PBS pura. Para uma avaliação mais precisa do processo, a Figura 6.27 apresenta a curva derivada com ampliação da faixa entre 150 e 400°C.

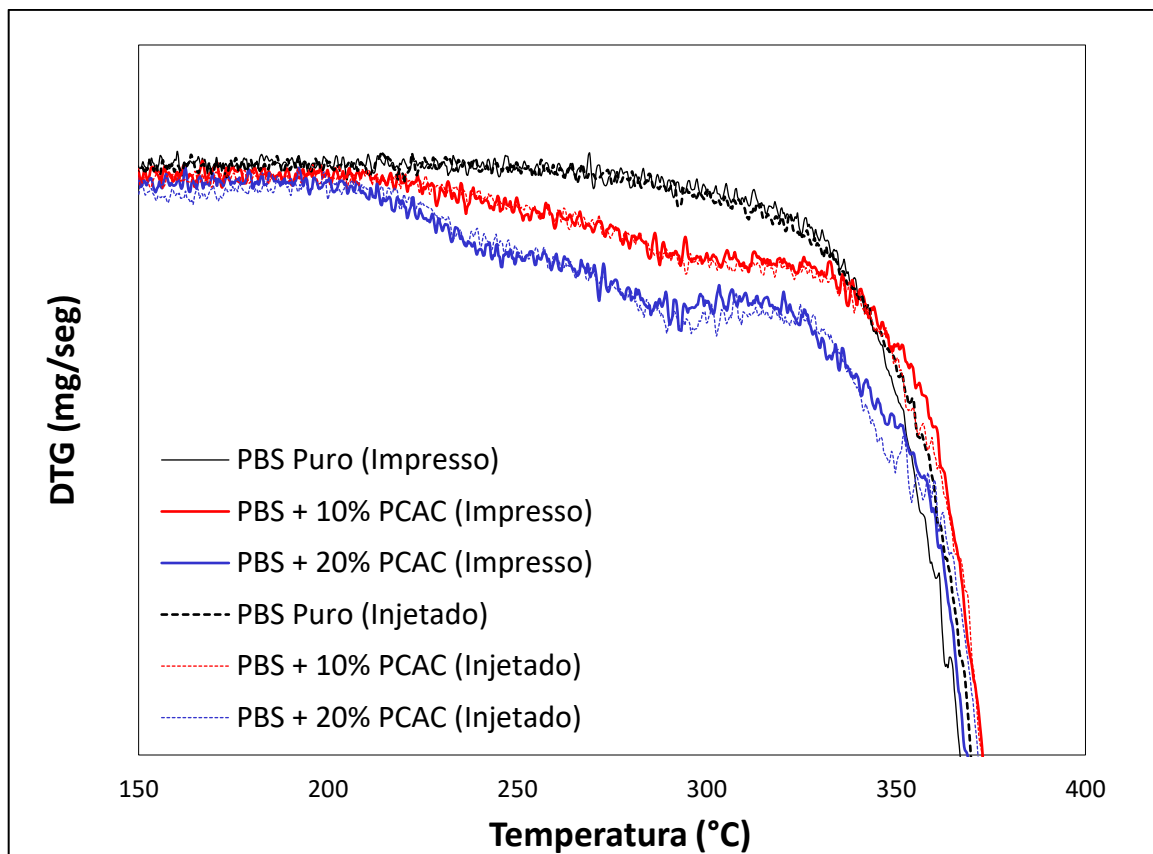


Figura 6.27 - Curvas DTG ampliadas entre 150 e 400°C.

Com base na Figura 6.27 é possível observar que o processo de decomposição é deslocado com aumento de concentração da carga natural. O aumento da decomposição em função da temperatura pode ser associado com a presença da carga natural que apresenta decomposição térmica em temperaturas inferiores em relação a matriz PBS. Os resultados mostram que a estabilidade térmica dos compósitos é muito similar independente da técnica de processamento utilizada, as curvas de perda de massa para as amostras impressas e injetadas apresentam perfis praticamente idênticos, quando comparadas amostras de mesma composição.

Na literatura a utilização do parâmetro  $T_{5\%}$  é comumente utilizado para indicar a temperatura de perda da estabilidade térmica para compósitos baseados em cargas naturais. Com base nesse parâmetro pode-se verificar que os compósitos impressos e injetados apresentam estabilidade térmica em temperatura de até 280°C. O comportamento observado indica que as formas de processamento não implicam em alterações significativas de estabilidade térmica

e que as formulações possuem estabilidade dentro da faixa de temperatura utilizada para impressão e moldagem por injeção [65,83,81].

### 6.10 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A cristalinidade dos compósitos foi avaliada com a finalidade de determinar a influencia do processamento e das cargas sobre a cristalização da matriz PBS. Para avaliação da cristalinidade das peças impressas e injetadas, a transição exotérmica tipicamente observada para o PBS não foi considerada como um processo de cristalização a frio e, portanto, não considerada no cálculo da cristalinidade [64,62,69,70].

A Figura 6.28 mostra as curvas DSC obtidas durante o 1° aquecimento para as amostras impressas e injetadas e a Tabela 6.7 apresenta um resumo dos resultados obtido. Apenas as regiões das curvas onde ocorrem as transições térmicas foram reportadas para melhor observação do comportamento.

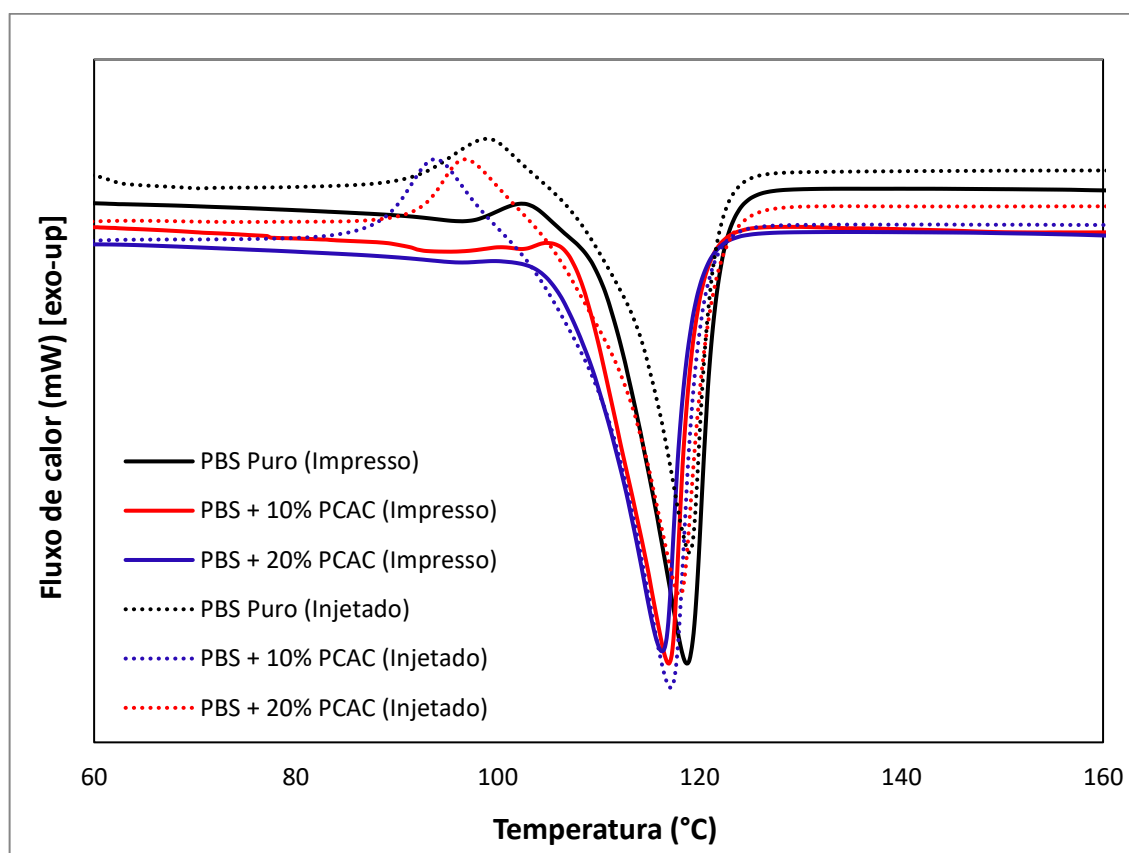


Figura 6.28 - Curvas de DSC obtidas durante o 1° aquecimento para os corpos de prova impressos e injetados.

As curvas de DSC para as amostras injetadas apresentam claro surgimento de transição exotérmica imediatamente anterior ao início da fusão cristalina, enquanto para as amostras impressas o surgimento da transição exotérmica é observado em menor intensidade apenas para a amostra de PBS puro. As amostras contendo 10% e 20% de PCAC não apresentam claramente o surgimento da transição exotérmica. Como reportado em literatura, o pico exotérmico observado pode ser associado ao processo de recristalização da matriz PBS.

Wang; Zhou e Li (2007) avaliaram os efeitos da cristalização isotérmica em temperaturas entre 70 e 100°C sobre a matriz PBS via DSC. Os resultados mostraram que o pico de recristalização (exotérmico) não foi observado para amostras cristalizadas em temperaturas mais altas e o comportamento foi associado à formação de cristais mais estáveis durante a cristalização em temperaturas acima de 90°C. Dessa forma, o processo de recristalização sob aquecimento seria mais difícil de ocorrer devido à formação prévia de cristais estáveis [84].

Considerando as características de fluxo térmico durante o resfriamento de amostras impressas e a temperatura utilizada para a mesa de impressão de 100°C, é possível associar a redução do surgimento da transição exotérmica (recristalização) com as características do processo. O perfil de fluxo térmico entre camadas pode favorecer e resultar em exposição das peças impressas a períodos prolongados em maiores temperaturas, podendo assim resultar na formação de cristais mais estáveis termicamente e dificultar o surgimento do pico exotérmico durante o aquecimento (recristalização). Além disso, a presença das cargas naturais também pode ter influenciado o processo de recristalização devido à redução de mobilidade das cadeias poliméricas da matriz PBS.

Os resultados mostram redução da entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) com a incorporação da carga, porém, é possível observar uma tendência de aumento da cristalinidade com o aumento da concentração da carga, indicando que a carga pode atuar como agente nucleante heterogêneo para a matriz PBS.

Resultados similares foram reportados por Calabia et al. (2013) com incorporação de fibras de algodão a matriz PBS via moldagem por compressão. Os autores reportaram aumento da cristalinidade dos compósitos em composições contendo até 40% em massa da carga natural e associaram o aumento da cristalinidade ao efeito nucleante heterogêneo da carga natural sobre a matriz [50].

Liminana et al (2018) avaliaram os efeitos da incorporação de cascas de amêndoas, micronizadas com tamanho médio de partículas de 150  $\mu\text{m}$ , em matriz PBS com a utilização de frações mássicas de até 50%. Os resultados obtidos para corpos de prova moldados por injeção mostraram redução da entalpia de fusão para todas as formulações, porém um leve aumento da cristalinidade foi observado para todas as composições. Os pesquisadores também associaram o aumento da cristalinidade com o efeito nucleante heterogêneo da carga natural [65].

*Tabela 6.7: Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão cristalina ( $\Delta H_m$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) obtidos durante o 1° aquecimento a 10°C/min.*

<b>Amostra</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J/g)</b>	<b><math>X_c</math> (%)</b>
PBS Puro (impresso)	114,3	55,6	50,4
PBS + 10% PCAC (impresso)	112,5	53,8	54,2
PBS + 20% PCAC (impresso)	111,8	52,0	58,9
PBS Puro (injetado)	114,5	72,7	65,9
PBS + 10% PCAC (injetado)	112,6	67,9	68,4
PBS + 20% PCAC (injetado)	113,5	63,2	71,7

Os resultados obtidos mostram que as amostras impressas e injetadas apresentam diferenças de cristalinidade. As amostras injetadas apresentam valores de cristalinidade e entalpias de cristalização sempre superiores quando comparadas com as amostras impressas de mesma composição. Outra questão a ser considerada em relação às características de recristalização e cristalização das amostras impressas e injetadas refere-se à influência da orientação molecular típica das técnicas de conformação utilizadas. As técnicas de moldagem por injeção e FFF apresentam diferentes níveis de taxa de cisalhamento e deformações alongacionais durante sua realização, podendo resultar nas

diferenças de comportamento observadas. Não foram encontrados na literatura artigos que avaliassem a cristalinidade de compósitos PBS/cargas naturais aplicados em processos de moldagem por injeção e impressão via FFF conjuntamente para comparação com os resultados obtidos.

A Figura 6.29 mostra as curvas de DSC e a Tabela 6.8 mostra um resumo dos resultados obtidos durante o resfriamento das amostras impressas e injetadas.

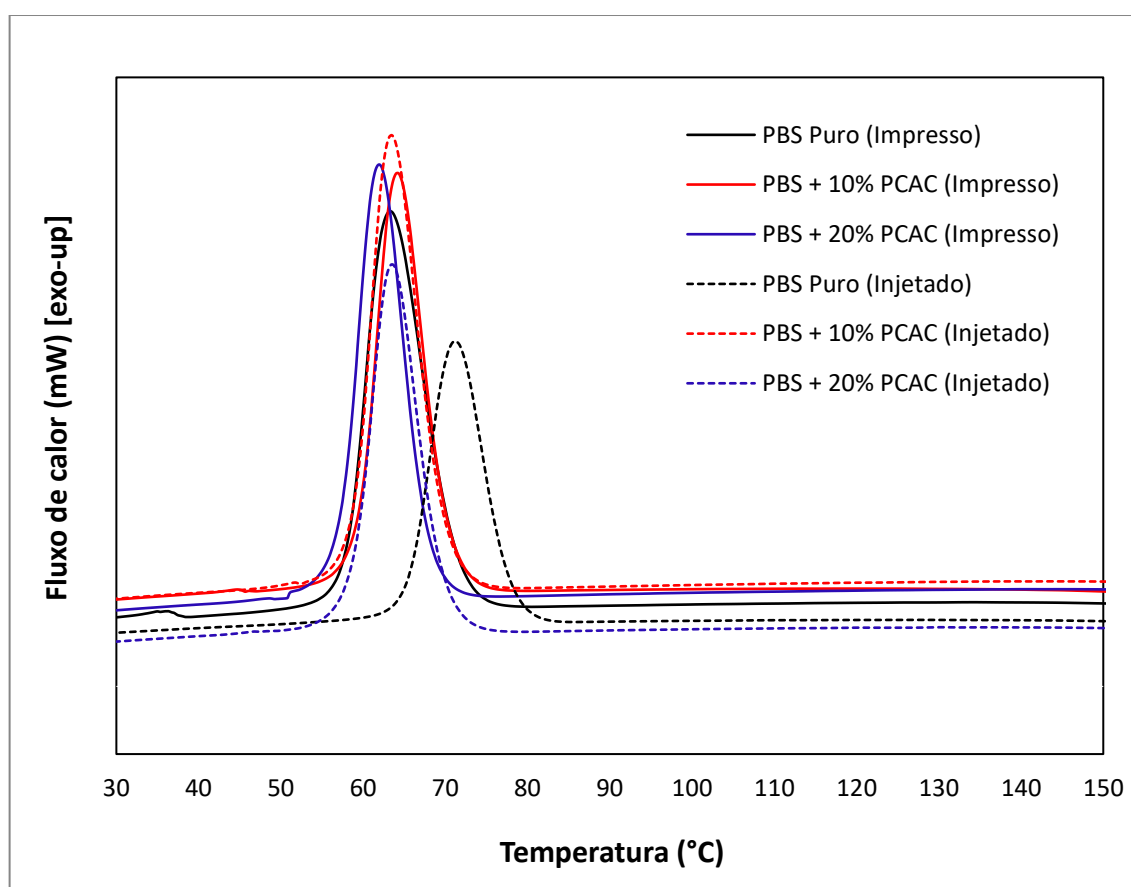


Figura 6.29 - Curvas de DSC obtidas durante o resfriamento para os corpos de prova impressos e injetados.

O comportamento de cristalização obtido para as amostras durante o resfriamento apresenta perfil bastante similar, com exceção ao comportamento observado para a amostra de PBS pura moldada por injeção. A amostra pura moldada por injeção apresenta pico de cristalização em temperatura mais elevada, em comparação com os resultados obtidos para as demais amostras que apresentam pico de cristalização em temperaturas entre 66,6°C e 68,7°C.

O comportamento observado para o resfriamento indica que a carga natural não apresenta efeito significativo sobre a cristalização da matriz PBS, pois não se observa alterações significativas da  $T_c$ .

*Tabela 6.8: Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) obtidos durante o resfriamento a 10°C/min.*

<b>Amostra</b>	<b><math>T_c</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_c</math> (J/g)</b>
PBS Puro (impresso)	67,9	67,3
PBS + 10% PCAC (impresso)	68,7	66,7
PBS + 20% PCAC (impresso)	66,6	61,3
PBS Puro (injetado)	75,6	71,0
PBS + 10% PCAC (injetado)	68,1	64,4
PBS + 20% PCAC (injetado)	68,0	58,7

O processo de cristalização da matriz PBS explica o comportamento observado durante a etapa de impressão dos corpos de prova, onde foi possível observar descolamentos e distorções das peças impressas. Como a matriz PBS apresenta temperatura de cristalização próxima a 68°C, a utilização de temperaturas inferiores para a mesa de impressão pode favorecer o processo de cristalização, resultando em contração volumétrica excessiva dos corpos de prova e, conseqüentemente, resultar em descolamento e distorção das peças impressas. A utilização da temperatura de 100°C para a mesa de impressão, acima da temperatura de cristalização dos materiais, favorece o processo de impressão reduzindo a cristalização.

A realização do 2º ciclo de aquecimento permite avaliarmos os efeitos das cargas sobre a matriz PBS, independentemente das condições de processamento utilizadas ou da metodologia de processamento, pois elimina o histórico térmico preliminar e permite avaliação do comportamento em condição quiescente (sem fluxo) [85].

A Figura 6.30 mostra as curvas DSC obtidas durante o 2º aquecimento e a Tabela 6.9 mostra um resumo dos resultados.



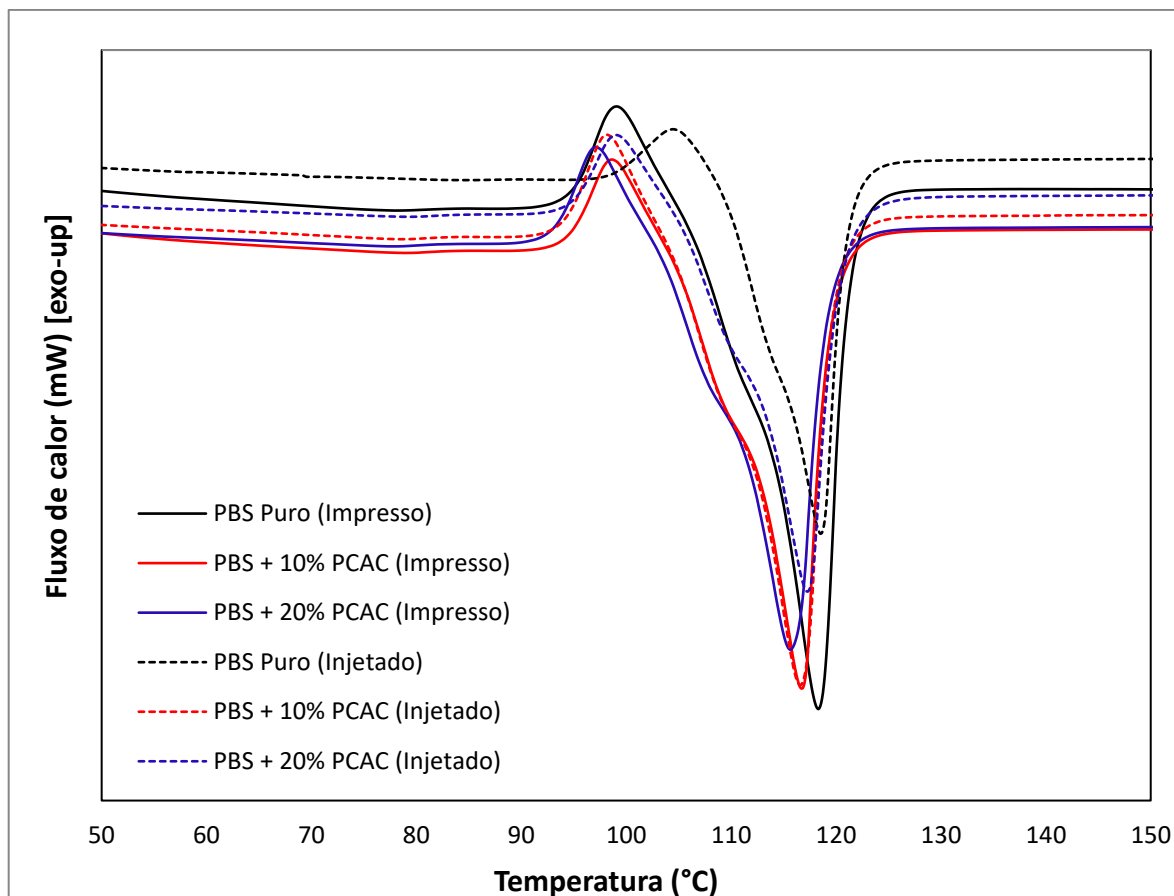


Figura 6.30 - Curvas de DSC obtidas durante o 2º aquecimento para os corpos de prova impressos e injetados.

Tabela 6.9: Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão cristalina ( $\Delta H_m$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) obtidos durante o 2º aquecimento a 10°C/min.

Amostra	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
PBS Puro (impresso)	113,8	71,1	64,4
PBS + 10% PCAC (impresso)	112,1	67,7	68,2
PBS + 20% PCAC (impresso)	111,1	62,6	70,9
PBS Puro (injetado)	114,0	68,5	62,1
PBS + 10% PCAC (injetado)	112,1	66,2	66,7
PBS + 20% PCAC (injetado)	112,8	60,3	68,4

Durante o 2º aquecimento as amostras apresentam temperaturas de fusão muito próximas compreendidas entre 111°C e 114°C, enquanto o grau de cristalinidade apresenta valores entre 62,1% e 70,9%. Os resultados indicam que a presença das cargas naturais não implica em variações significativas de cristalinidade. Embora seja observado um pequeno aumento da cristalinidade com

o aumento da concentração da carga, os resultados mostram que o efeito de nucleação das cargas é muito pequeno sobre a cristalinidade final, na ausência de fluxo. Além do efeito de nucleação, é importante destacar que cargas podem atuar também como barreira para o crescimento dos cristais durante o processo de cristalização reduzindo seu efeito [83].

Nanni et al. (2021) avaliou a cristalinidade de compósitos PBS/Talos de uva, com e sem agentes de acoplamento, e verificou que a carga lignocelulósica não apresentou efeitos significativos sobre a cristalinidade dos compósitos. Os autores associaram a não alteração da cristalinidade com o tamanho elevado das partículas utilizadas (entre 63 e 212  $\mu\text{m}$ ), considerando que partículas com tamanhos reduzidos podem atuar como agentes nucleantes mais eficientemente [81].

Soatthiyanon, Aumnate e Srikulkit (2020) também avaliaram os efeitos da incorporação de três diferentes fibras naturais em PBS através de análises de DSC. Os pesquisadores verificaram redução da cristalinidade dos compósitos com a incorporação de fibras naturais de celulose, porém para fibras de Kenaf (*Hibiscus cannabinus*) foi observado aumento da cristalinidade [70].

De acordo com os dados reportados em literatura, o comportamento resultante da incorporação de cargas naturais a matriz PBS apresenta significativas diferenças em função da carga utilizada. Para os compósitos produzidos nesse trabalho, a incorporação de PCAC não resultou em aumentos significativos de cristalinidade, porém para a realização de afirmações mais precisas sobre o comportamento observado seria necessário estudo detalhado dessa característica. A pequena alteração da cristalinidade indica que não deve haver mudanças significativas das propriedades mecânicas e de biodegradação em função dessa propriedade para corpos de prova impressos e injetados [86].

Os resultados indicam que as pequenas diferenças observadas para a cristalinidade, entre corpos de prova impressos e injetados obtidas durante o 1º aquecimento, podem ser associadas ao histórico térmico de processamento. Todas as formulações apresentam valores de cristalinidade muito semelhantes durante o 2º aquecimento, indicando pouca influência da incorporação de PCAC sobre a cristalinidade.

Embora os resultados apresentem pequena influência da carga natural sobre a cristalinidade dos compósitos, os corpos de prova impressos mostraram melhoria da estabilidade dimensional, em comparação com os resultados obtidos para a matriz PBS pura, conforme resultados apresentados na seção 6.7.

Os resultados estão em conformidade com o anteriormente reportado por Mazzanti, Malagutti e Mollica (2019), os pesquisadores reportaram que a inserção de cargas naturais em poliolefinas contribui para a redução dos efeitos de contração e empenamento de peças impressas [21]. Embora não abordado anteriormente em literatura, comportamento semelhante foi observado para a matriz PBS com a incorporação de PCAC.

### 6.11 Caracterização física

A densidade aparente dos corpos de prova impressos e injetados foi determinada através de determinações de massa e volume dos corpos de prova. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.10 e comparados com as densidades teóricas anteriormente calculadas.

*Tabela 6.10: Densidade aparente dos corpos de prova.*

Composição do filamento	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )		
	Teórica	Impresso	Injetado
PBS Puro	1,250	1,261 ± 0,002	1,271 ± 0,003
PBS + 10% PCAC	1,272	1,197 ± 0,008	1,278 ± 0,002
PBS + 20% PCAC	1,294	1,207 ± 0,004	1,284 ± 0,003

Com base nos resultados observados, fica evidente a influência dos processos de impressão e injeção sobre as características dos corpos de prova produzidos. Os corpos de prova impressos apresentam valores de densidade inferiores aos observados para os corpos de prova injetados. Os resultados podem ser associados ao perfil poroso apresentado para os corpos de prova impressos conforme relatado em 6.8. A cristalinidade não deve apresentar influência significativa sobre a densidade dos compósitos, uma vez que não foram observadas variações significativas através das análises de DSC.

## 6.12 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos compósitos impressos e moldados por injeção foram avaliadas através de testes de resistência a tração e os comportamentos observados são mostrados na Figura 6.31. O gráfico obtido para a amostra de PBS pura moldada por injeção teve uma região comprimida para maior clareza em sua representação e possibilitar comparativo com as demais amostras. A Figura 6.32 mostra os resultados de deformação na ruptura, a Figura 6.33 mostra os dados de módulo de elasticidade e a Figura 6.34 apresenta os valores de máxima resistência à tração. A Tabela 6.11 mostra um resumo dos resultados de tração.

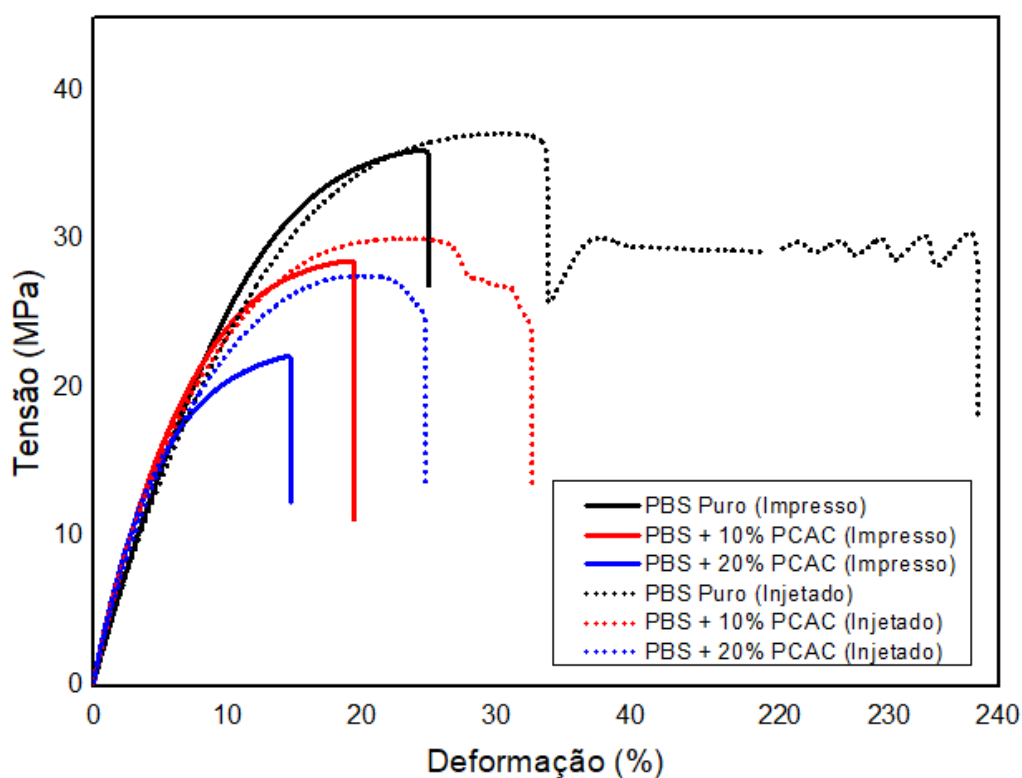


Figura 6.31 - Gráficos do comportamento tensão x deformação para as amostras impressas e injetadas.

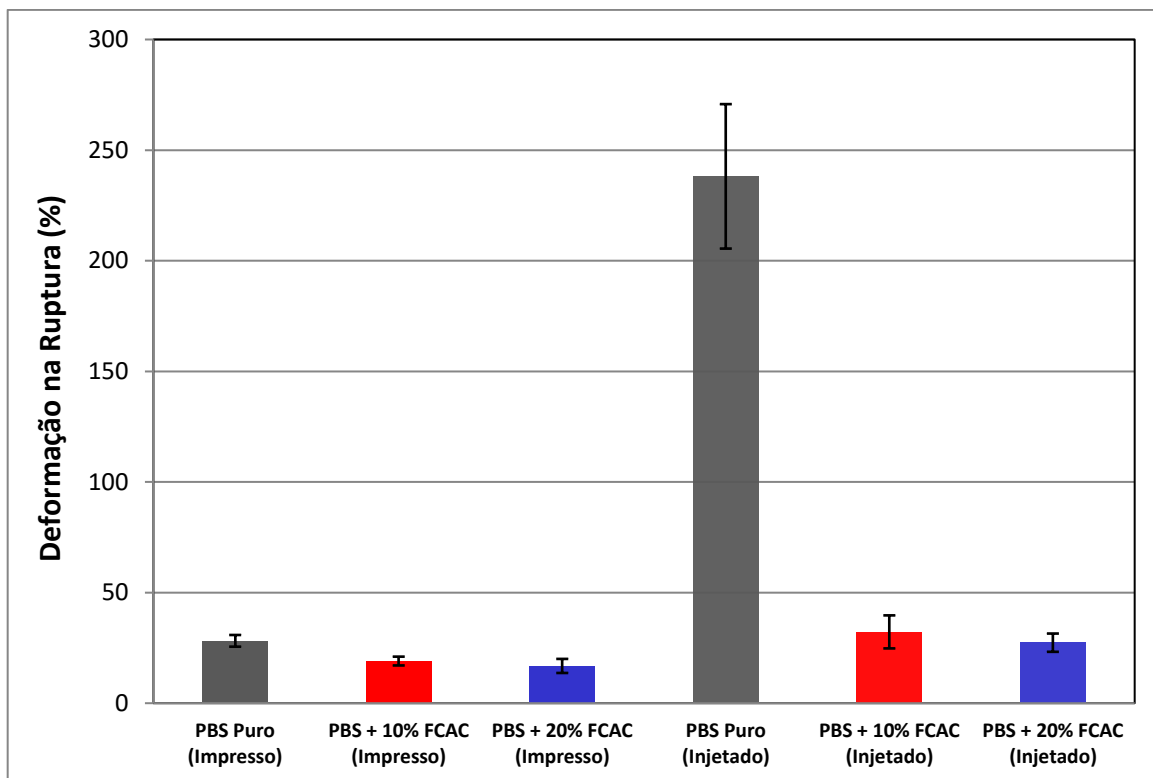


Figura 6.32 - Resultados de deformação na ruptura.

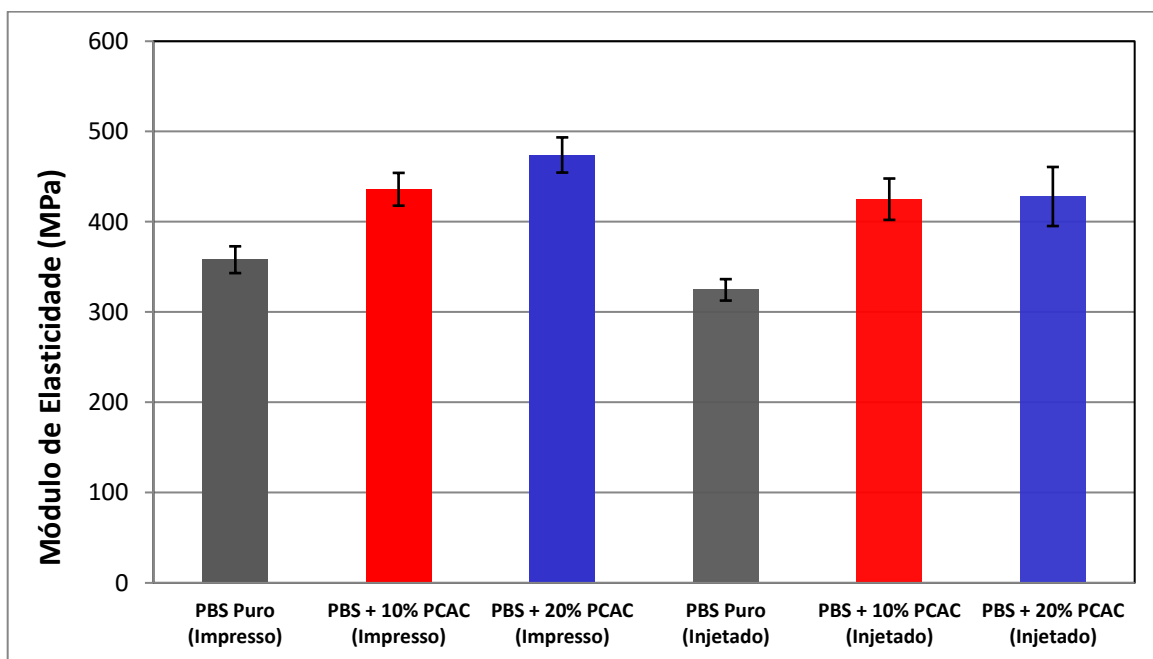


Figura 6.33 - Resultados de módulo de elasticidade.

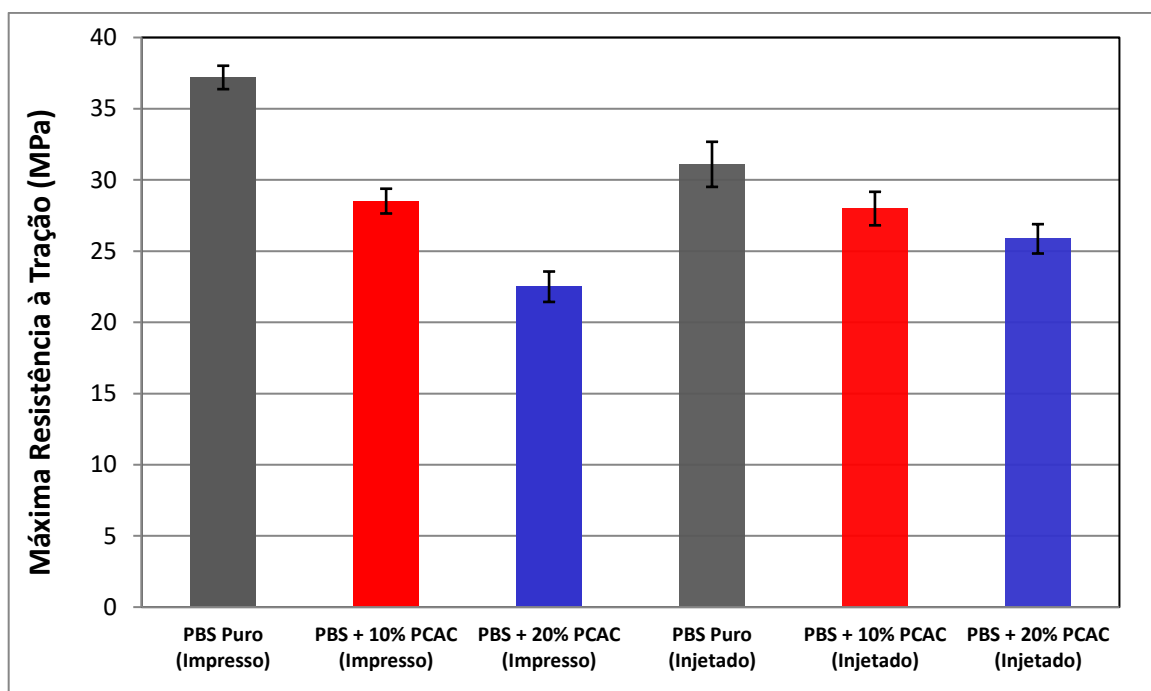


Figura 6.34 - Resultados de máxima resistência a tração

Tabela 6.11: Resumo dos resultados de tração.

Propriedade	Formulação	Média	Desvio padrão	CV (%)
Deformação na Ruptura (%)	PBS Puro (Impresso)	28,2	2,6	9,4
	PBS + 10% PCAC (Impresso)	19,1	2,0	10,4
	PBS + 20% PCAC (Impresso)	16,8	3,2	18,9
	PBS Puro (Injetado)	238,1	32,7	13,7
	PBS + 10% PCAC (Injetado)	32,2	7,5	23,2
	PBS + 20% PCAC (Injetado)	27,4	4,1	15,1
Módulo de Elasticidade (MPa)	PBS Puro (Impresso)	358	15	4,1
	PBS + 10% PCAC (Impresso)	436	18	4,2
	PBS + 20% PCAC (Impresso)	474	19	4,1
	PBS Puro (Injetado)	325	12	3,7
	PBS + 10% PCAC (Injetado)	425	23	5,4
	PBS + 20% PCAC (Injetado)	428	33	7,6
Máxima Resistência à Tração (MPa)	PBS Puro (Impresso)	37,2	0,8	2,2
	PBS + 10% PCAC (Impresso)	28,5	0,9	3,1
	PBS + 20% PCAC (Impresso)	22,5	1,1	4,7
	PBS Puro (Injetado)	31,1	1,6	5,1
	PBS + 10% PCAC (Injetado)	28,0	1,2	4,2
	PBS + 20% PCAC (Injetado)	25,9	1,0	4,0

Com base nos gráficos apresentados na Figura 6.31 e nos dados de deformação na ruptura, é possível observar que os corpos de prova apresentam uma tendência de redução da deformação com a incorporação da carga, a tendência é observada para corpos de prova impressos e injetados. A máxima resistência à tração apresenta a mesma característica de redução com o aumento da concentração da carga.

Comportamento similar foi obtido por Liminana et al. (2018) ao avaliar as propriedades mecânicas de compósitos PBS/cascas de amêndoas moldados por injeção. Os pesquisadores associaram os resultados ao comportamento típico da incorporação de cargas lignocelulósicas sem adição de agentes compatibilizantes em compósitos. A não utilização de agentes compatibilizantes, em geral, resulta em redução das propriedades mecânicas devido à baixa interação matriz/carga, resultando em menor alongamento e perda da resistência à tração [65]. Além da questão relativa à interação, a incorporação de cargas com baixa razão de aspecto pode implicar em não reforço da matriz polimérica. Outro fator a ser considerado para avaliação das propriedades mecânicas diz respeito a possível degradação da matriz PBS durante as etapas de processamento, fator que também pode resultar em perda de propriedades [80].

Os valores de módulo de elasticidade para as amostras de PBS puro apresentam muita similaridade com os valores reportados para o material disponíveis em literatura, na faixa entre 300 a 500 MPa, podendo variar com o grau de cristalinidade [43]. Os resultados também mostraram tendência de aumento do módulo com incorporação da carga, conforme comportamento previsto em literatura. O módulo de elasticidade apresenta pouca influência do processo de interação partícula/polímero, uma vez que esta propriedade é avaliada em baixas deformações nas quais geralmente não ocorrem fenômenos de solitação da interface partícula/matriz [80,81].

Comportamentos similares de aumento do módulo de elasticidade, com inserção de cargas naturais de baixa razão de aspecto, em matriz PBS foram reportados por Nanni et al. (2021), Liminana (2018) e Gowman et al. (2018). As pesquisas citadas também reportaram as mesmas tendências de redução da deformação na ruptura e menores resultados de máxima resistência à tração com a incorporação de cargas naturais [65,81,86].

Plastnieks et al. (2020) reportaram resultados semelhantes obtidos com a incorporação de celulose microcristalina (MCC) sobre as propriedades mecânicas da matriz PBS. Os resultados mostraram aumento do módulo de elasticidade e redução da resistência a tração e da deformação com adição de MCC sem tratamento, porém foi obtida melhora da resistência a tração com a utilização de agentes de acoplamento [29].

Rafiqah et al. (2021) destaca que a incorporação de cargas orgânicas ou inorgânicas podem modificar as propriedades mecânicas do PBS. Os pesquisadores reportaram que, em geral, ocorre aumento do módulo de elasticidade e redução do alongamento com aumento da concentração de cargas [30].

Os corpos de prova moldados por injeção apresentam característica de maior deformação quando comparados aos impressos, o comportamento é observado em todas as composições. A redução da capacidade de deformação pode ser associada ao perfil de elevada porosidade observado para os corpos de prova impressos, conforme mencionado previamente. Além disso, propriedades mecânicas de compósitos baseados em fibras naturais, em geral, apresentam menores propriedades mecânicas quando moldados via FFF em comparação ao processo de moldagem por injeção [52].

Wang et al. (2020) realizaram revisão bibliográfica relacionada a aplicação de materiais compósitos em MA. Os pesquisadores reportaram que a incorporação de cargas naturais geralmente resulta em menores propriedades mecânicas via FFF em comparação com peças moldadas por injeção [52].

### **6.13 Análise de rugosidade superficial**

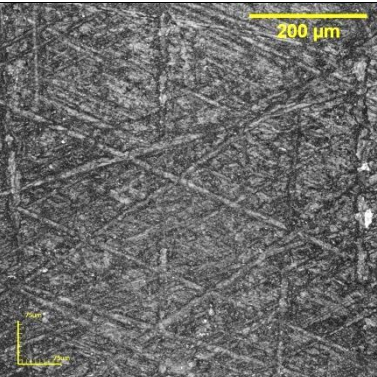
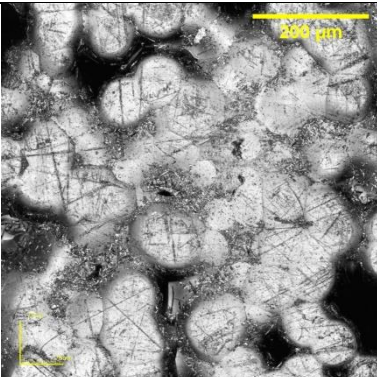
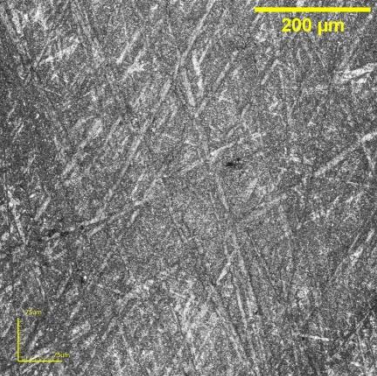
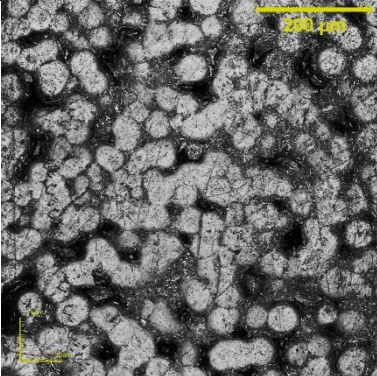
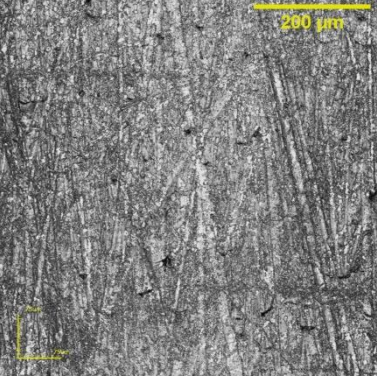
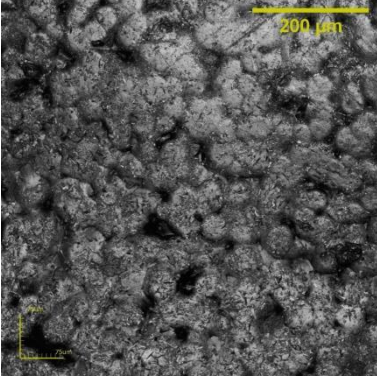
Como a rugosidade superficial pode influenciar o comportamento de biodegradação, através do processo de adesão de microrganismos na superfície das amostras, a análise teve como objetivo determinar a característica superficial disponível para essa adesão, considerando que o processo de adesão de microrganismos seja menor em superfícies menos rugosas (mais lisas).

Para avaliar a rugosidade superficial das amostras impressas e injetadas, foram realizadas análises via microscopia confocal com varredura a laser sobre a superfície dos corpos de prova. A rugosidade superficial das amostras foi avaliada



com varredura da superfície em um perfil linear para cada uma das composições analisadas. Para facilitar a comparação e observação da variação de rugosidade dos corpos de prova, na Tabela 6.12 são mostradas imagens da superfície, na Tabela 6.13 estão representados os perfis de rugosidade obtidos e a Tabela 6.14 mostra os dados numéricos de rugosidade superficial.

*Tabela 6.12: Imagens das superfícies dos corpos de prova impressos e injetados.*

Composição	Superfície injetada	Superfície impressa
PBS Puro		
PBS + 10% PCAC		
PBS + 20% PCAC		

As imagens obtidas mostram comportamento de aumento da rugosidade superficial das amostras impressas com aumento da concentração de PCAC. No entanto, o mesmo perfil não é observado para as amostras injetadas que

apresentam comportamentos similares de rugosidade independente da incorporação de PCAC. Os perfis de rugosidade superficial também mostram claramente a maior rugosidade superficial para as amostras impressas em comparação com amostras injetadas de mesma composição.

Tabela 6.13: Perfis de rugosidade superficial obtidos para cada composição.

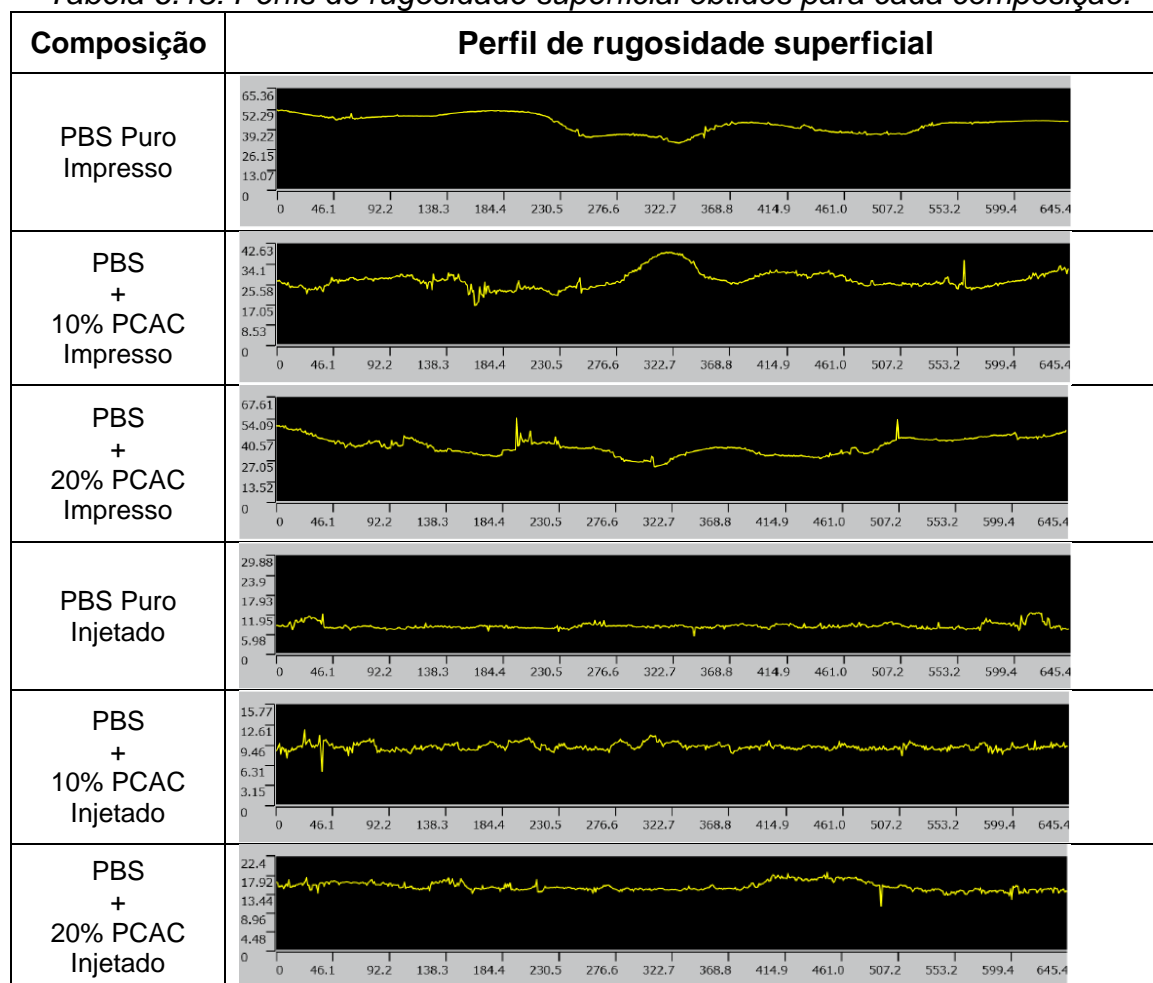


Tabela 6.14: Resultados obtidos para rugosidade superficial.

Composição	Rugosidade ( $\mu\text{m}$ )	
	Impresso	Injetado
PBS Puro	14,768	8,452
PBS + 10% PCAC	16,988	7,162
PBS + 20% PCAC	23,997	7,980

Os dados obtidos de rugosidade mostram variações da ordem de 24  $\mu\text{m}$  na superfície para a amostra impressa contendo 20% de PCAC. É possível observar menor rugosidade superficial para o processamento por injeção, que apresenta

variações de rugosidade da ordem de 8  $\mu\text{m}$ , em comparação a amostras impressas. Estes resultados já eram esperados devido ao processo de impressão 3D ser baseado em extrusão e deposição de camadas, o que favorece a rugosidade superficial, enquanto que a moldagem por injeção resulta em uma estrutura pele/núcleo, resultando em superfície menos rugosa do moldado.

A literatura referente ao processo de biodegradação em compósitos destaca que o contato biológico ocorre na interface material-ambiente, portanto, a área e as propriedades da superfície em exposição podem desempenhar papel determinante sobre a taxa de biodegradação. Superfícies com maior rugosidade, apresentando grupos funcionais hidrofílicos polares, como os presentes em cargas naturais, podem ser mais propensas ao processo de adesão de microrganismos quando comparadas a superfícies hidrofóbicas e inertes. Portanto, os resultados de rugosidade superficial mostram que o processo de adesão de microrganismos possivelmente deve ser facilitado em peças impressas, pois apresentam maior rugosidade superficial, enquanto amostras injetadas apresentam menores variações de rugosidade, mesmo após incorporação das cargas naturais [73].

#### **6.14 Teste de desintegração**


















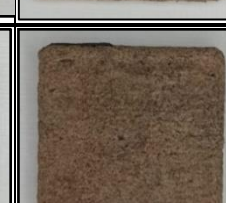
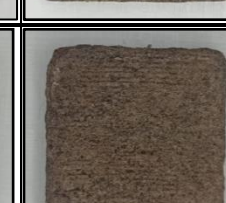


Os testes em solo foram realizados de forma a avaliar o processo de desintegração das amostras ao longo do período de exposição. De acordo com a norma ISO 16929, o processo de desintegração pode ser verificado através do tamanho dos fragmentos da amostra em avaliação.

A Tabela 6.15 e a Tabela 6.16 mostram imagens dos corpos de prova durante o processo de desintegração. As imagens mostram comportamentos muito semelhantes entre amostras impressas e injetadas de mesma composição. É possível observar efeitos significativos sobre a desintegração com a incorporação da carga natural, o processo é mais evidente sobre os compósitos PBS/carga natural.







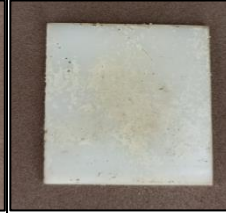














Brebu (2020) destaca que a incorporação de cargas naturais, por serem hidrofílicas e mais biodegradáveis, aumenta a adesão de microrganismos aos materiais compósitos e favorece a biodeterioração. Os compósitos podem apresentar em sua área superficial, na interface matriz/carga, pontos de acesso

para agentes biológicos (fungos e bactérias) ou químicos (umidade/oxigênio), resultando em maior exposição e degradação dos compósitos [73].

*Tabela 6.15: Imagens dos corpos de prova impressos após períodos de exposição em solo.*

Formulação	Original	28 dias	56 dias	84 dias	112 dias	140 dias	168 dias
PBS Puro (Impresso)							
PBS + 10% PCAC (Impresso)							
PBS + 20% PCAC (Impresso)							

*Tabela 6.16: Imagens dos corpos de prova injetados após períodos de exposição em solo.*

Formulação	Original	28 dias	56 dias	84 dias	112 dias	140 dias	168 dias
PBS Puro (Injetado)							
PBS + 10% PCAC (Injetado)							
PBS + 20% PCAC (Injetado)							

Para as amostras puras é possível observar uma variação superficial significativa após período de 140 dias, quando comparadas amostras impressas e injetadas. As amostras impressas apresentam uma superfície com maior alteração de aspecto e erosão superficial, em comparação com as amostras injetadas. O perfil observado pode ser associado a maior rugosidade superficial das amostras impressas que permitem uma maior adesão de microrganismos [73].

Os resultados obtidos após 168 dias de teste são mostrados na Figura 6.35 e na Tabela 6.17.

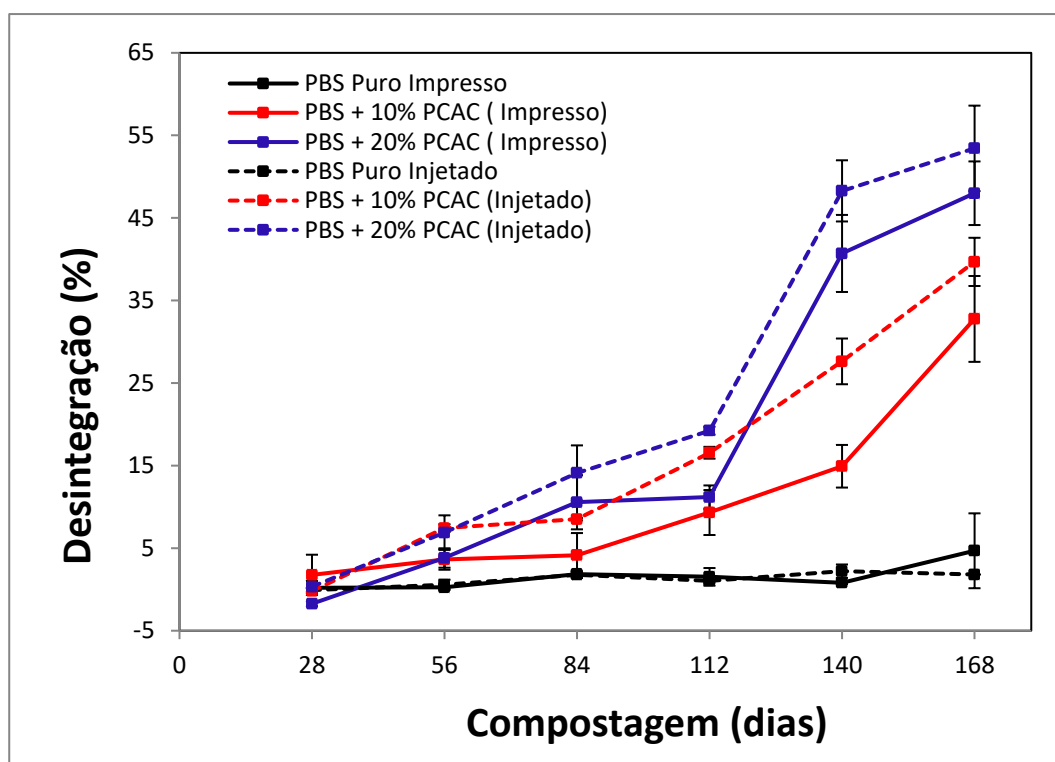


Figura 6.35 - Gráfico de desintegração x período de teste.

Tabela 6.17: Resultados finais obtidos para o teste de desintegração.

Composição	Desintegração após 168 dias (%)	
	Impresso	Injetado
PBS Puro Impresso	4,7	1,8
PBS + 10% PCAC	32,8	39,7
PBS + 20% PCAC	48,0	53,4

Os resultados mostram que o processo de desintegração ocorre em nível muito baixo até o período de 28 dias, onde é possível observar inclusive aumento de massa das amostras, possivelmente associado à adesão de microrganismos e fragmentos de solo sobre a superfície dos corpos de prova. Após período de 84 dias, é possível observar um aumento da taxa de desintegração para os compósitos, enquanto para as amostras puras não se observa aumento significativo da desintegração, mesmo após 168 dias de execução dos testes.

O processo observado está em acordo com o descrito em literatura para o processo de biodegradação, onde se observa uma menor taxa de biodegradação durante o período inicial (*fase lag*), em geral, essa é a etapa determinante para o processo de biodegradação [73].

As amostras de PBS puras apresentam níveis de desintegração muito baixos, mesmo após período de 168 dias, apresentando valores de 1,8% e 4,7% para as amostras injetadas e impressas, respectivamente. Conforme anteriormente reportado em literatura o PBS apresenta taxa de biodegradabilidade lenta em consequência de sua elevada cristalinidade [3,44].

Comportamento similar foi observado por Huang et al. (2018) com a avaliação de compósitos PBS/cascas de cana de açúcar. Os pesquisadores observaram aumento da perda de massa com incorporação da carga natural para os compósitos, enquanto amostras de PBS puras apresentaram pequena perda de massa (aproximadamente 2,5%) após 100 dias de avaliação em solo. Os pesquisadores associaram a maior perda de massa dos compósitos com a presença de grupos hidrofílicos nas fibras naturais que facilitariam o processo de absorção de água e hidrólise da matriz PBS [64].

Kim et al. (2006) também observou aumento da perda de massa com a incorporação de farinha de cascas de arroz em compósitos com matriz PBS. Os pesquisadores reportaram pequena perda de massa (cerca de 4%) para corpos de prova injetados com matriz PBS pura, após 80 dias de teste em solo [69].

Peñas et al. (2022) destacam que a presença de cargas em biocompósitos com matriz PBS tem sido amplamente estudada para modular a degradação em condições ambientais (biodegradação). Além disso, os pesquisadores reportam que, em geral, existe uma tendência que os biocompósitos baseados em PBS se degradem mais rapidamente do que o PBS puro [87]



Os resultados de cristalinidade, obtidos via DSC, mostraram pequena variação para amostras impressas e injetadas de mesma composição, mostrando que a cristalinidade não deve apresentar influência significativa sobre o processo de desintegração. Os resultados obtidos corroboram essa premissa, pois os compósitos impressos e injetados apresentam perfis similares de desintegração em todos os períodos de teste, quando consideradas amostras de mesma composição.

A incorporação de PCAC resultou em aumento da taxa de desintegração dos compósitos, independente da técnica de processamento utilizada para conformação, indicando que a presença da carga natural é determinante para a taxa de desintegração e, conseqüentemente, para o processo de biodegradação dos compósitos PBS/PCAC. Os resultados mostram a possibilidade de utilização de PCAC como modulador para a taxa de desintegração, e conseqüentemente para o processo de biodegradação da matriz PBS.



## 7 CONCLUSÕES

O trabalho teve como objetivo avaliar a possibilidade de produção de filamentos biodegradáveis baseados em matriz PBS e resíduos de cascas de amêndoas de cacau para aplicação em FFF. Foram produzidos filamentos contendo até 30% de PCAC via extrusão, porém, foi possível realizar impressão de filamentos contendo até 20% em fração mássica (fração volumétrica de 0,172) da carga natural. Diante dos resultados obtidos é possível concluir que foi possível realizar a produção de filamentos compósitos biodegradáveis para aplicação em FFF, com a utilização dos materiais propostos.

Os resultados de propriedades reológicas mostraram melhoria das características dos materiais para aplicação em FFF. Os dados mostram aumento da viscosidade em baixas taxas de cisalhamento e, também melhoria das propriedades elásticas, verificadas através dos valores de  $G'$  e  $G''$ , dos filamentos compósitos em comparação com matriz PBS pura.

A qualidade de impressão dos corpos de prova impressos foi melhorada com a incorporação de PCAC, mostrando ser possível melhorar as propriedades de retenção de forma e integridade das camadas impressas da matriz PBS com a incorporação da carga natural. Porém, os corpos de prova impressos não apresentaram resolução bem definida para as camadas impressas internas e de topo, mostrando que embora o comportamento reológico da matriz PBS tenha sido alterado, os materiais ainda apresentam baixa capacidade de produzir peças impressas com alta resolução de camadas.

A estabilidade térmica da matriz PBS foi reduzida com a incorporação da carga natural, porém os resultados mostram que as técnicas de processamento via moldagem por injeção e impressão 3D não afetam significativamente a estabilidade térmica dos materiais desenvolvidos. Foram observados valores para decomposição de 5% da massa ( $T_{5\%}$ ) em temperaturas superiores a 280°C para todas as formulações.

Os corpos de prova impressos apresentaram propriedades mecânicas relativamente inferiores às propriedades dos corpos de prova moldados por injeção. Os comportamentos observados para os ensaios de tração apresentaram diferenças significativas quando comparadas as duas técnicas de processamento. A incorporação de PCAC resultou em redução da máxima resistência à tração,

apresentando valores de 37,2 MPa para o PBS puro e 22,5 MPa para a formulação PBS + 20% de PCAC, para corpos de prova impressos. Para os corpos de prova injetados, os valores foram de 31,1 MPa para o PBS puro e 25,9 MPa para a formulação PBS + 20% PCAC. Foram observados maiores valores de módulo de elasticidade com a incorporação da carga natural para amostras impressas e injetadas. Para amostras impressas, o módulo de elasticidade apresentou valores de 358 MPa para amostra de PBS puro e 474 MPa para amostra PBS + 20% PCAC, enquanto valores de 325 MPa e 428 MPa foram observados para amostras injetadas, respectivamente.

A incorporação de PCAC a matriz PBS resultou em aumento da taxa de desintegração dos corpos de prova, porém foi observada que a técnica de processamento apresenta pouca influência sobre as características do processo de desintegração após deposição em solo. As amostras impressas e injetadas com matriz PBS pura apresentaram taxas de desintegração consideravelmente inferiores, quando comparadas com os compósitos PBS/PCAC. Foram observadas taxas de desintegração de 4,7% e 1,8% para as amostras de PBS puro moldadas via impressão e injeção, respectivamente. Enquanto valores de 48,0% e 53,4% foram obtidos para os compósitos contendo 20% processados via impressão e injeção. Dessa forma, foi possível concluir que a incorporação da carga natural resulta em aumento da taxa de desintegração da matriz PBS e, conseqüentemente, pode contribuir para acelerar o processo de biodegradação da matriz.

## 8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Usar a mesma metodologia utilizada neste trabalho para desenvolvimento de compósitos, porém utilizando agentes compatibilizantes para melhoria da interface matriz/carga.
- Realizar adequações para possibilitar a produção de filamentos contendo maiores concentrações da carga natural.
- Realizar estudo da possibilidade de produção de filamentos com diferentes diâmetros e avaliar a possibilidade de impressão.
- Realização de estudo sobre a influência dos níveis de preenchimento de peças impressas sobre o comportamento de desintegração.
- Testar a biodegradabilidade dos materiais produzidos em diferentes ambientes.
- Verificar a possibilidade de incorporação de outras cargas naturais para a produção de filamentos.



## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PICARD, M.; MOHANTY, A. J.; MANJUSRI, M. Recent advances in additive manufacturing of engineering thermoplastics: challenges and opportunities. **RSC Advances**, v. 10, 2020. p. 36058-36089. DOI: 10.1039/d0ra04857g.
- [2] JASIUK, I. ET AL. An overview on additive manufacturing of polymers. **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society**, v.70, n. 3, 25 Janeiro 2018. p. 275-283. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2730-y>.
- [3] SASIMOWSKI, E.; MAJEWSKI, Ł.; GROCHOWICZ, M. Efficiency of Twin-Screw Extrusion of Biodegradable Poly (Butylene Succinate)-Wheat Bran Blend. **Materials**, v. 14, 2021. p. 424. <https://doi.org/10.3390/ma14020424>.
- [4] ČOLNIK, M. ET AL. BIODEGRADABLE POLYMERS, CURRENTTRENDS OF RESEARCH AND THEIR APPLICATIONS, A REVIEW. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, 26, n. 4, Maio 2020. p. 401-418. <https://doi.org/10.2298/CICEQ191210018C>.
- [5] ZINI, E.; SCANDOLA, M. Green composites: an overview. **Polymer composites**, V. 32, n. 12, 2011. p. 1905-1915. DOI 10.1002/pc.21224.
- [6] CALEGARI, E. P.; OLIVEIRA, B. D. F. Compósitos a partir de materiais de fontes renováveis como alternativa para o desenvolvimento de produtos. **Sustentabilidade em debate**, Brasília, v. 7, n. 1, janeiro/abril 2016. p. 140-155. doi:10.18472/SustDeb.v7n1.2016.17623.
- [7] SANJAY, M. R. ET AL. Applications of natural fibers and its composites: An overview. **Natural Resources**, v. 7, n. 3, 11 Março 2016. p. 108-114. <http://dx.doi.org/10.4236/nr.2016.73011>.
- [8] VINOD, A. ET AL. Renewable and sustainable biobased materials: An assessment on biofibers, biofilms, biopolymers and biocomposites.

- Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 120978, 2020., 9 Março 2020. 120978.
- [9] ASSOCIAÇÃO DAS INDUSTRIAS PROCESSADORAS DE CACAU, A. <http://www.aipc.com.br>. **AIPC**. Disponível em: <<http://www.aipc.com.br/site/wp-content/uploads/2021/01/Moagem-JAN-DEZ20.pdf>>. Acesso em: 08 Maio 2021.
- [10] ROJO POVEDA, O. ET AL. Cocoa Bean Shell—A By-Product with Nutritional Properties and Biofunctional Potential. **Nutrients**, v. 12, n. 4, 17 Abril 2020. p. 1123. doi:10.3390/nu12041123.
- [11] PANAK BALENTIĆ, J. ET AL. Cocoa shell: A by-product with great potential for wide application. **Molecules**, v. 23, 09 Junho 2018. p. 1404. doi:10.3390/molecules23061404.
- [12] LAMM, M. E. ET AL. Material extrusion additive manufacturing of wood and lignocellulosic filled composites. **Polymers**, v.12, n. n.9, 2020. p.2115.
- [13] WASTI, S.; ADHIKARI, S. Use of Biomaterials for 3D Printing by Fused Deposition Modeling Technique: A Review. **Frontiers in Chemistry**, v.8, 07 Maio 2020. artigo 315. doi: 10.3389/fchem.2020.00315.
- [14] SILVA, P. C. ET AL. Manufatura aditiva: Revisão sistemática da literatura. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 6, n. 11, Novembro 2020. p. 84502-84515. DOI:10.34117/bjdv6n11-023, ISSN 2525-8761.
- [15] NGO, T. D. ET AL. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. **Composites Part B: Engineering**, v. 143, 15 Junho 2018. p. 172-196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>.
- [16] SABBATINI, B. ET AL. An Overview of Natural Polymers as Reinforcing Agents for 3D Printing. **ChemEngineering**, v. 5, 2021. p. 78. <https://doi.org/10.3390/chemengineering5040078>.
- [17] MOHAN, D. ET AL. Extending cellulose-based polymers application in additive manufacturing technology: A review of recent approaches.



- Polymers**, v.12, n.9, p. 1876, Agosto 2020..  
doi:10.3390/polym12091876.
- [18] NATH, S. D.; NILUFAR, S. An Overview of Additive Manufacturing of Polymers and Associated Composites. **Polymers**, v. 12, n. 11, p. 2719, Novembro 2020. doi:10.3390/polym12112719.
- [19] VAES, D.; VAN PUYVELDE, P. Semi-crystalline feedstock for filament-based 3D printing of polymers. **Progress in Polymer Science**, v.118, p.101411, Maio 2021.  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101411>
- [20] POPESCU, D. ET AL. FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review. **Polymer Testing**, v. 69, p. 157-166, 16 Maio 2018..  
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.05.020>.
- [21] MAZZANTI, V.; MALAGUTTI, L.; MOLLICA, F. FDM 3D printing of polymers containing natural fillers: A review of their mechanical properties. **Polymers**, v. 11, n. 7, p. 1094, 28 Junho 2019..  
doi:10.3390/polym11071094.
- [22] WANG, X. ET AL. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. **Composites Part B**, v. 110, p. 442-458, 16 Novembro 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.034>.
- [23] CANDAL, M. V. ET AL. Thermo-rheological effects on successful 3D printing of biodegradable polyesters. **Additive Manufacturing**, v.36, p.101408, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101408>.
- [24] OU-YANG, Q.; GUO, B.; XU, J. Preparation and characterization of poly (butylene succinate)/polylactide blends for fused deposition modeling 3D printing. **ACS omega**, v. 3, p. 14309-14317, 29 outubro 2018. DOI: 10.1021/acsomega.8b02549.
- [25] SANCHEZ-REXACH, E. ET AL. Sustainable materials and chemical processes for additive manufacturing. **Chemistry of Materials**, v.32, n. 17, p. 7105-7119, 2020.  
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02008>.

- [26] ACQUAVIA, M. A. ET AL. Natural Polymeric Materials: A Solution to Plastic Pollution from the Agro-Food Sector. **Polymers**, V. 13, p. 158, 04 Janeiro 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13010158>.
- [27] VERT, M. ET AL. Terminology For Biorelated Polymers And Applications (Iupac Recommendations 2012). In: Handbook of Biochemistry and Molecular Biology. **Pure Appl. Chem**, 2012. p. 377-410.
- [28] BARLETTA, M. ET AL. Poly (butylene succinate)(PBS): Materials, processing, and industrial applications. **Progress in Polymer Science**, 2022. p.101579. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101579>.
- [29] PLATNIEKS, O. E. A. Bio-based poly (butylene succinate): Recent progress, challenges and future opportunities. **European Polymer Journal**, v.161, p.110855, 2021.
- [30] RAFIQAH, S. A. ET AL. A review on properties and application of bio-based poly (butylene succinate). **Polymers**, v.13, p. 1436, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13091436>.
- [31] **European bioplastics**. Disponivel em: <[https://docs.european-bioplastics.org/publications/EUBP\\_Facts\\_and\\_figures.pdf](https://docs.european-bioplastics.org/publications/EUBP_Facts_and_figures.pdf)>. Acesso em: 07 Abril 2021.
- [32] ZIA, K. M. ET AL. Recent developments and future prospects on bio-based polyesters derived from renewable resources: A review. **International journal of biological macromolecules**, v. 82, p. 1028-1040, 19 Outubro 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.10.040>.
- [33] ZHU, Y.; ROMAIN, C.; WILLIAMS, C. K. Sustainable polymers from renewable resources. **Nature**, v. 540, n. 7633, 15 Dezembro 2016. p. 354-362. doi:10.1038/nature21001.
- [34] TERAMOTO. N. Biomacromolecules, Biobased and Biodegradable. **Polymers**, v. 12, 16 Outubro 2020. p. 2386. doi:10.3390/polym12102386.

- [35] GARRISON, T. F.; MURAWSKI, A.; QUIRINO, R. L. Bio-based polymers with potential for biodegradability. **Polymers**, v. 8, 14 julho 2016. p. 262. doi:10.3390/polym8070262.
- [36] DA SILVA, F. A.; RABELO, D. O uso sustentável de polímeros. **Revista Processos Químicos**, v. 11, Jan/Jun 2017. p. 9-16. <https://doi.org/10.19142/rpq.v11i21.387> .
- [37] COSTA, C. Z. ET AL. Degradação microbiológica e enzimática de polímeros: uma revisão. **Química Nova**, v. 38, n. 2, 24 Outubro 2015. p. 259-267. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140293>.
- [38] SAEED, U.; NAWAZ, M.; AL-TURAIIF, H. Wood flour reinforced biodegradable PBS/PLA composites. **Journal of Composite Materials**, v. 52, n. 19, 2018. p. 2641-2650. DOI: 10.1177/0021998317752227.
- [39] TRAN, T. N. ET AL. Cocoa shell waste biofilaments for 3D printing applications. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 302, 17 Agosto 2017. p. 1700219. DOI: 10.1002/mame.201700219.
- [40] PUGLIA, D. ET AL. Tensile, thermal and morphological characterization of cocoa bean shells (CBS)/polycaprolactone-based composites. **Journal of Renewable Materials**, v.4, n. 3, Junho 2016. p. 199-205. DOI: 10.7569/JRM.2016.634102.
- [41] PAPADOPOULOU, E. L. ET AL. Sustainable active food packaging from poly (lactic acid) and cocoa bean shells. **ACS applied materials & interfaces**, v. 11, 02 Agosto 2019. p. 31317-31327. DOI: 10.1021/acscami.9b09755.
- [42] SU, S. ET AL. Polylactide (PLA) and its blends with poly (butylene succinate)(PBS): A brief review. **Polymers**, v. 11, n. 7, 2019, p. 1193. doi:10.3390/polym11071193.
- [43] MOCHANE, M. J. ET AL. A review on green composites based on natural fiber-reinforced polybutylene succinate (PBS). **Polymers**, v.13, n.8, p-1200, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13081200>.

- [44] ZHAO, J. H. ET AL. Biodegradation of poly (butylene succinate) in compost. **Journal of applied polymer science**, v. 97, Abril 2005. p. 2273-2278. DOI 10.1002/app.22009.
- [45] PAPASPYRIDES, C. D. ET AL. Feasibility of solid-State postpolymerization on fossil-and bio-based poly (butylene succinate) Including Polymer Upcycling Routes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, 05 maio 2016, p. 5832-5842. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00588.
- [46] HUANG, Y. ET AL. Composition dependence of the thermal behavior, morphology and properties of biodegradable PBS/PTMO segment block copolymer. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed**, v. 31, n. 1, fevereiro 2016, p. 219-226. DOI 10.1007/s11595-016-1355-2.
- [47] FOLINO, A. ET AL. Biodegradation of wasted bioplastics in natural and industrial environments: A review. **Sustainability**, v.12, 27 julho 2020, p. 6030. doi:10.3390/su12156030.
- [48] DING, M. ET AL. Study on the enzymatic degradation of aliphatic polyester – PBS and its copolymers. **Journal of applied polymer science**, v.124, n.4, 03 novembro 2011, p. 2902-2907. DOI 10.1002/app.35347.
- [49] LEE, S.-H.; WANG, S. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, v. 37, n. 1, p. 80-91, 2006. doi:10.1016/j.compositesa.2005.04.015.
- [50] CALABIA, B. P. ET AL. Biodegradable poly (butylene succinate) composites reinforced by cotton fiber with silane coupling agent. **Polymers**, v. 5, n. 1, 29 janeiro 2013, p. 128-141. doi:10.3390/polym5010128.
- [51] BADOUARD, C. ET AL. Exploring mechanical properties of fully compostable flax reinforced composite filaments for 3D printing

- applications. **Industrial Crops and Products**, v.135, 2019 p 246-250.  
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.04.049>
- [52] WANG, Y. ET AL. Overview of 3D additive manufacturing (AM) and corresponding AM composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v.139, 2020. p.106114.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106114>.
- [53] PETCHWATTANA, N. ET AL. 3D printing filaments prepared from modified poly (lactic acid)/teak wood flour composites: an investigation on the particle size effects and silane coupling agent compatibilisation. **Journal of Physical Science**, v. 30, n. 2, 25 Agosto 2019. p. 169-188.  
<https://doi.org/10.21315/jps2019.30.2.10>.
- [54] MACKAY, M. E. The importance of rheological behavior in the additive manufacturing technique material extrusion. **Journal of Rheology**, v. 62, n.6, 2018, p. 1549-1561. <https://doi.org/10.1122/1.5037687>.
- [55] STOOFF, D.; PICKERING, K. Sustainable composite fused deposition modelling filament using recycled pre-consumer polypropylene. **Composites Part B: Engineering**, v.135, 2018. p. 110-118.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106114>.
- [56] LE DUIGOU, A. ET AL. A review of 3D and 4D printing of natural fibre biocomposites. **Materials & Design**, junho, v. 194, 2020. p. 108911.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108911>.
- [57] SANCHEZ, L. C. ET AL. Rheological approach for an additive manufacturing printer based. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 105, 30 outubro 2019. p. 2403-2414.  
<https://doi.org/10.1007/s00170-019-04376-9>.
- [58] ELBADAWI, M. Polymeric additive manufacturing: the necessity and utility of rheology. **Polymer Rheology**, v. 10, 2018.  
<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.77074>.
- [59] DAS, A. ET AL. Importance of polymer rheology on material extrusion additive manufacturing: Correlating process physics to print properties.

- ACS Applied Polymer Materials**, v.3, n.3, 2021. p.1218-1249.  
<https://dx.doi.org/10.1021/acsapm.0c01228>.
- [60] QAHTANI, M. ET AL. Experimental design of sustainable 3D-printed poly (lactic acid)/biobased poly (butylene succinate) blends via fused deposition modeling. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, 15 julho 2019. p. 14460-14470. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b01830.
- [61] CICALA, G. ET AL. Polylactide (PLA) filaments a biobased solution for additive manufacturing: Correlating rheology and thermomechanical properties with printing quality. **Materials**, v. 11, n. 7, 11 Julho 2018, p. 1191. doi:10.3390/ma11071191.
- [62] ZHOU, Y. ET AL. Preparation and rheological and mechanical properties of poly (butylene succinate)/talc composites for material extrusion additive manufacturing. **Macromolecular Materials and Engineering**, V.304, n.7, 2019. DOI: 10.1002/mame.201900021.
- [63] CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artiber editora, v.24, 2002.
- [64] HUANG, Z. ET AL. Biodegradability studies of poly (butylene succinate) composites filled with sugarcane rind fiber. **Polymer Testing**, v. 66, 2018, p.319-326.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.02.003>.
- [65] LIMINANA, P. ET AL. The effect of varying almond shell flour (ASF) loading in composites with poly (butylene succinate (PBS) matrix compatibilized with maleinized linseed oil (MLO. **Materials**, V.11, 2018, p. 2179. doi:10.3390/ma11112179.
- [66] ALIOTTA, L. ET AL. A Brief Review of Poly (Butylene Succinate)(PBS) and Its Main Copolymers: Synthesis, Blends, Composites, Biodegradability, and Applications. **Polymers**, v.14, 2022, p. 844.  
<https://doi.org/10.3390/polym14040844>.
- [67] YASUNIWA, M.; SATOU, T. Multiple melting behavior of poly (butylene succinate). I. Thermal analysis of melt-crystallized samples. **Journal**

- of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v.40, 2002, p. 2411-2420. <https://doi.org/10.1002/polb.10298>.
- [68] CHEN, S. ET AL. The effect of polytetrafluoroethylene particle size on the properties of biodegradable poly (butylene succinate)-based composites. **Scientific Reports**, v.11, n.1, 2021, p. 1-14. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86307-x>.
- [69] KIM, H.S. ET AL. Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly (butylene succinate) bio-composites in natural and compost soil. **Polymer degradation and stability**, v. 91, n. 5, maio 2006, p. 1117-1127. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.002.
- [70] SOATTHIYANON, N; AUMNATE, C; SRIKULKIT, K. Rheological, tensile, and thermal properties of poly (butylene succinate) composites filled with two types of cellulose (kenaf cellulose fiber and commercial cellulose). **Polymer Composites**, v.41, n.7, 2020, p. 2777-2791. DOI: 10.1002/pc.25575.
- [71] YANG, H.-S.; YOON, J.-S.; KIM, M.-N. Dependence of biodegradability of plastics in compost on the shape of specimens. **Polymer degradation and stability**, v. 87, n.1, janeiro 2005. p. 131-135. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.07.016.
- [72] RUGGERO, F.; GORI, R.; LUBELLO, C. Methodologies to assess biodegradation of bioplastics during aerobic composting and anaerobic digestion: A review. **Waste Management & Research**, v. 37, n. 10, 2019. p. 959-975. <https://doi.org/10.1177/0734242X19854127>.
- [73] BREBU, M. Environmental degradation of plastic composites with natural fillers—a review. **Polymers**, v.12, 2020, p.166. doi:10.3390/polym12010166.
- [74] AZEVEDO, J. B. ET AL. Avaliação da Biodegradação em Compósitos com Fibras Naturais através de Perda de Massa e Produção de CO<sub>2</sub>. **Revista Virtual de Química**, v. 8, 2016, p. 1115-1129. DOI: 10.21577/1984-6835.20160080.
- [75] [HTTP://WWW.BRAZILCOA.COM.BR/SITE/](http://www.brazilcoa.com.br/site/).

- [76] BRETAS, R. E.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. 2ª Edição. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005. ISBN 978-85-7600-048-8.
- [77] BEK, M. ET AL. Rheological behaviour of highly filled materials for injection moulding and additive manufacturing: effect of particle material and loading. **Applied Sciences**, 2020, p. 7993. doi:10.3390/app10227993.
- [78] BEATRICE, C. A. G. ET AL. Engineering printable composites of poly ( $\epsilon$ -polycaprolactone)/ $\beta$ -tricalcium phosphate for biomedical applications. **Polymer Composites**, v. 42, 2021, p. 1198-1213. DOI: 10.1002/pc.25893.
- [79] MAZZANTI, V.; MOLLICA, F. A review of wood polymer composites rheology and its implications for processing. **Polymers**, v.12, 2020, p. 2304. <https://doi.org/10.3390/polym12102304>.
- [80] CHAWLA, K. K. **Composite materials: science and engineering**. [S.l.]: Springer Science & Business Medi, 2012.
- [81] NANNI, A. ET AL. Functionalization and use of grape stalks as poly (butylene succinate)(PBS) reinforcing fillers. **Waste Management**, v. 126, 2021, p. 538-548. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.03.050>
- [82] FALLON, J. J.; MCKNIGHT, S. H.; BORTNER, M. J. Highly loaded fiber filled polymers for material extrusion: A review of current understanding. **Additive Manufacturing**, v.30, 2019. p.100810. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100810>.
- [83] PLATNIEKS, O. ET AL. Highly loaded cellulose/poly (butylene succinate) sustainable composites for woody-like advanced materials application. **Molecules**, 2019. p. 121. doi:10.3390/molecules25010121.
- [84] WANG, X.; ZHOU, J.; LI, L. Multiple melting behavior of poly (butylene succinate). **European Polymer Journal**, v.43, 2007. p. 3163-3170. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.05.013.
- [85] TAKAHASHI, M. C. COMPATIBILIZAÇÃO QUÍMICA EM COMPÓSITOS DE PLA REFORÇADOS COM FIBRAS DE SISAL.

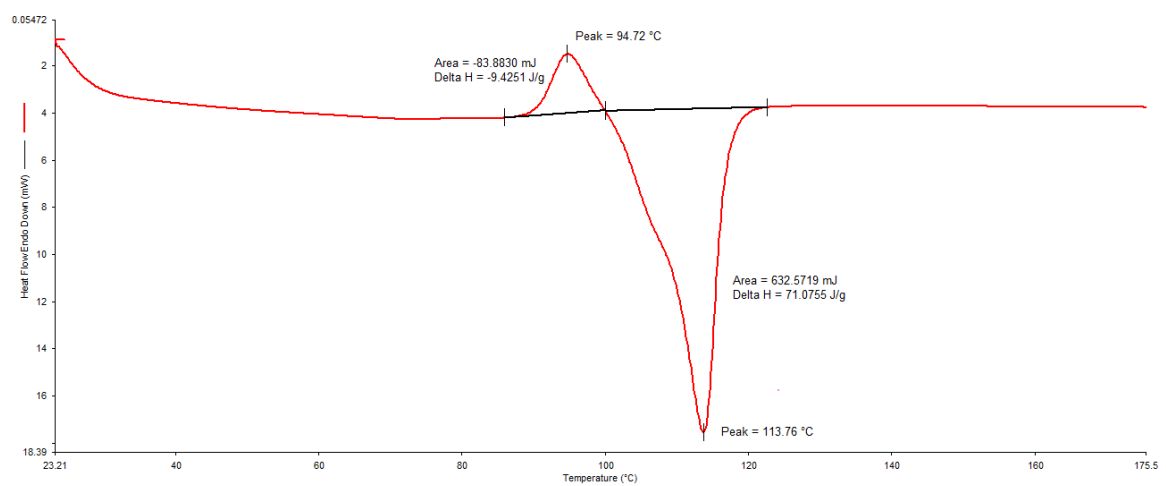
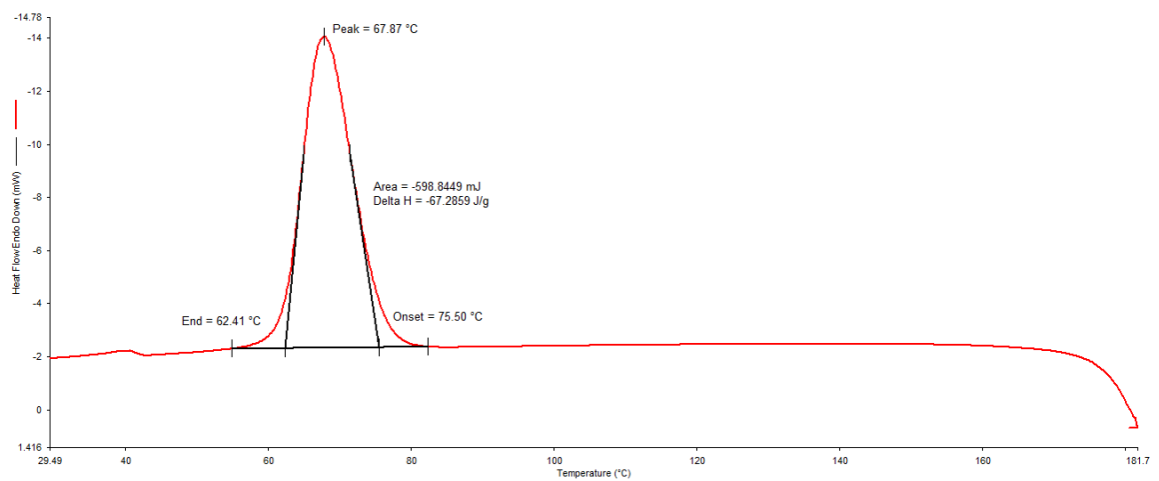
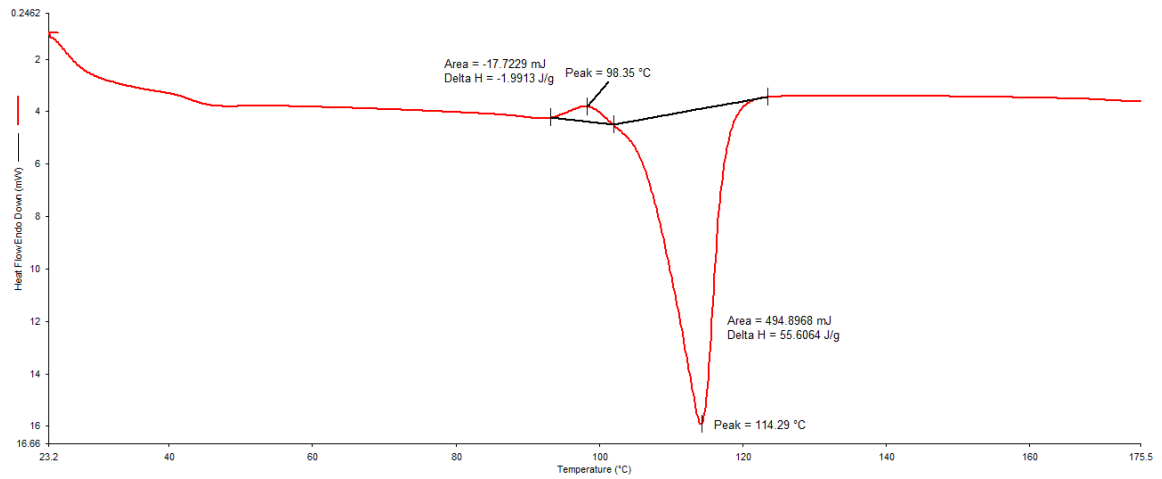


- UFSCAR**, 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/10692>. Acesso em: 22 novembro 2022.
- [86] GOWMAN, A. ET AL. Bio-poly (butylene succinate) and its composites with grape pomace: Mechanical performance and thermal properties. **ACS omega**, v. 3, n.11, 2018, p. 15205-15216. DOI: 10.1021/acsomega.8b01675.
- [87] PEÑAS, M. I. ET AL. A Review on Current Strategies for the Modulation of Thermomechanical, Barrier, and Biodegradation Properties of Poly (Butylene Succinate)(PBS) and Its Random Copolymers. **Polymers**, v.14, 2022. p.1025. <https://doi.org/10.3390/polym14051025>.
- [88] LIU, L. ET AL. Biodegradability of poly (butylene succinate)(PBS) composite reinforced with jute fibre. **Polymer Degradation and Stability**, v.94, 2009. p. 90-94. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.013.

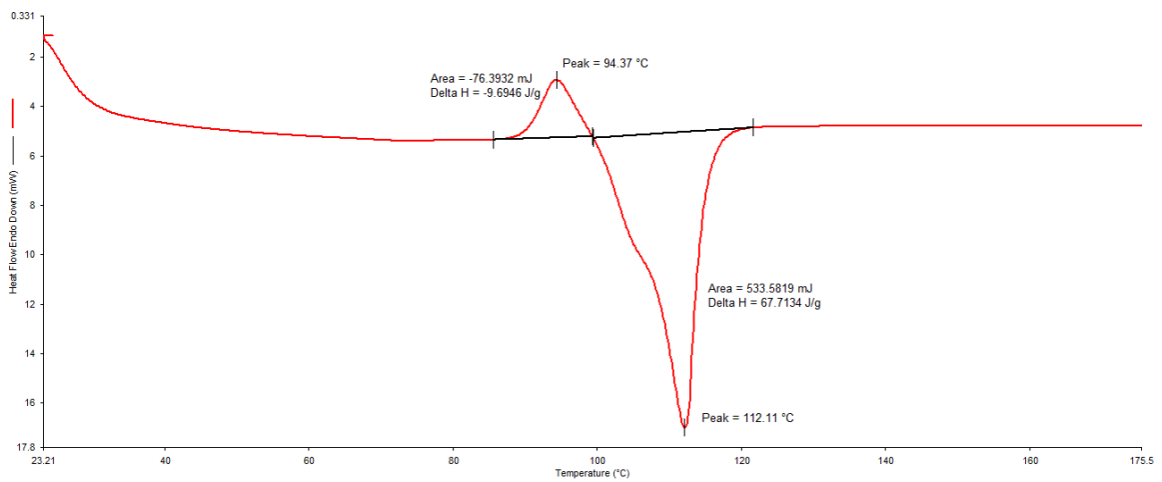
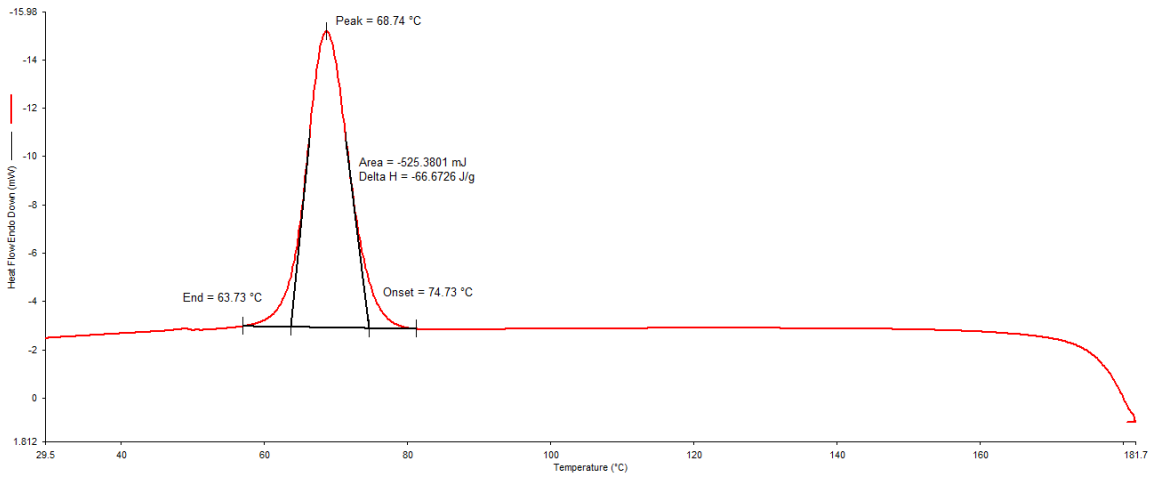
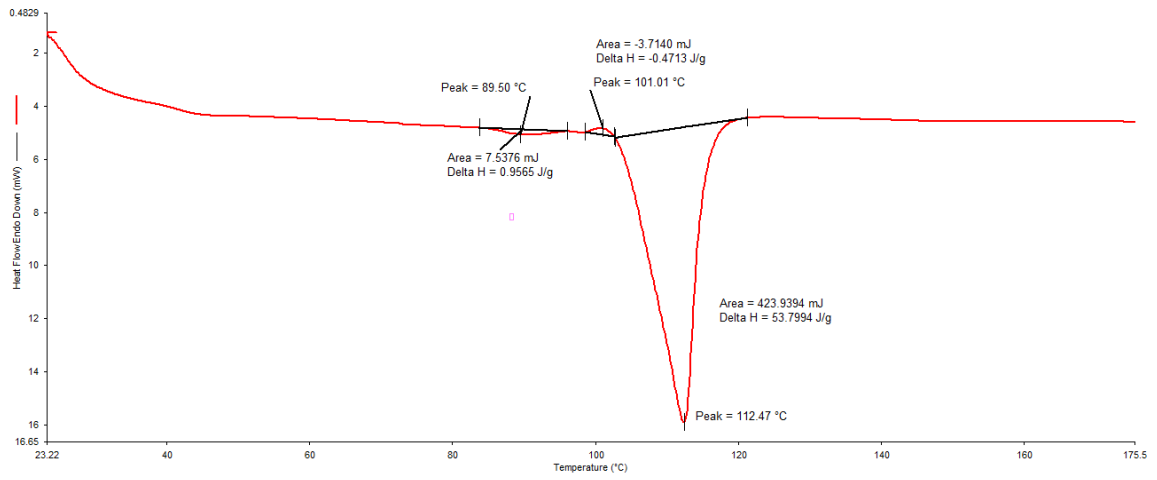


## APÊNDICE A

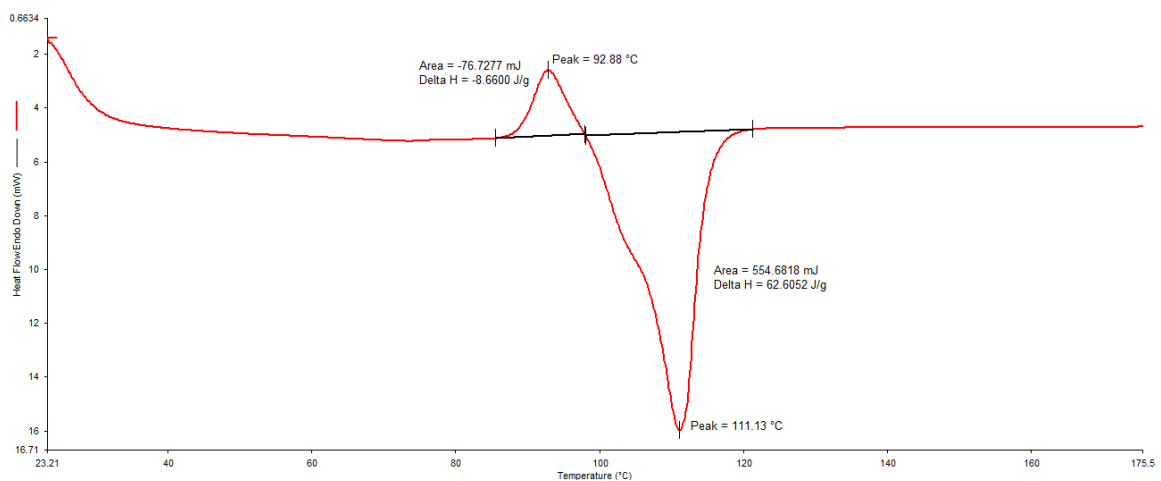
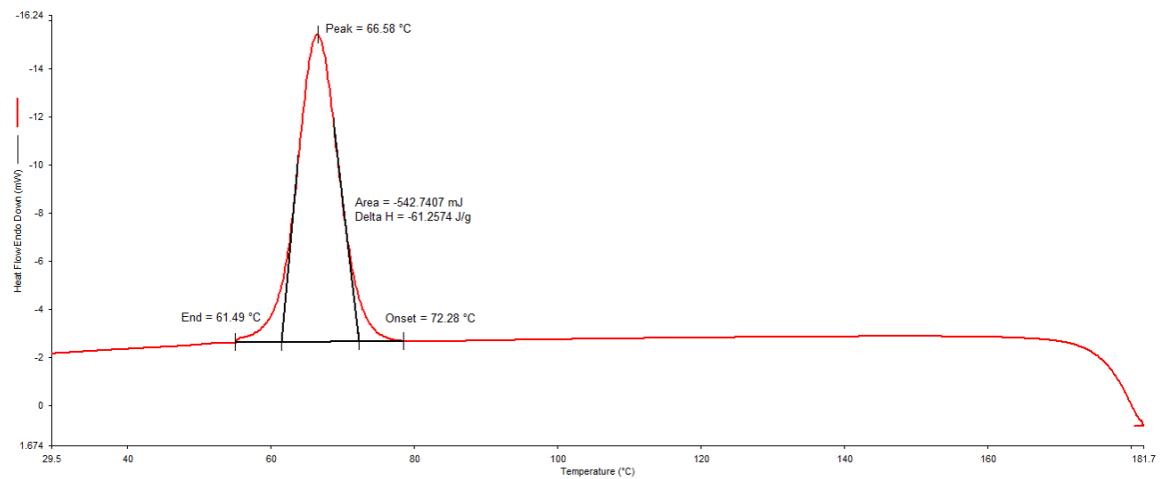
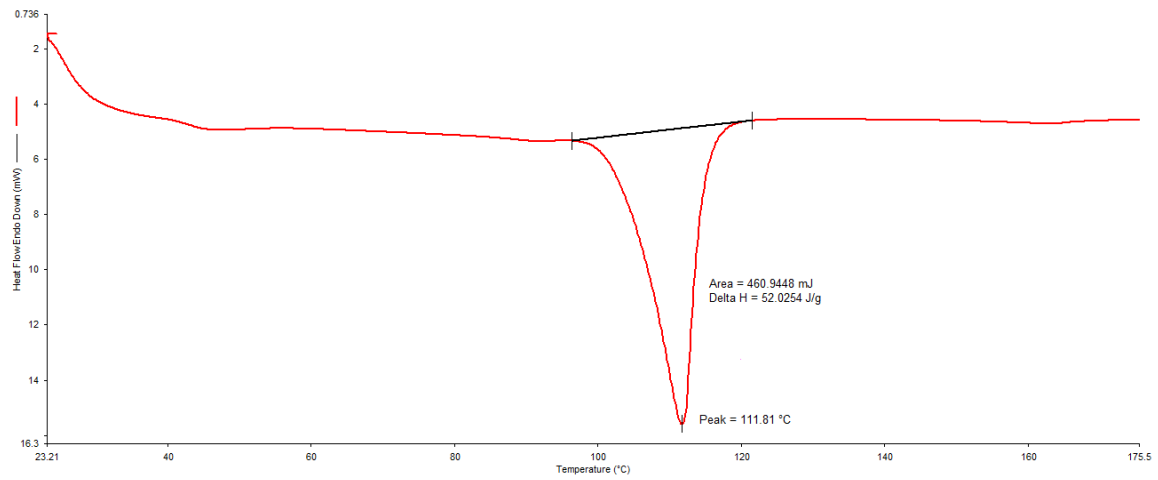
Gráficos de DSC com marcações para formulação PBS Puro impresso.



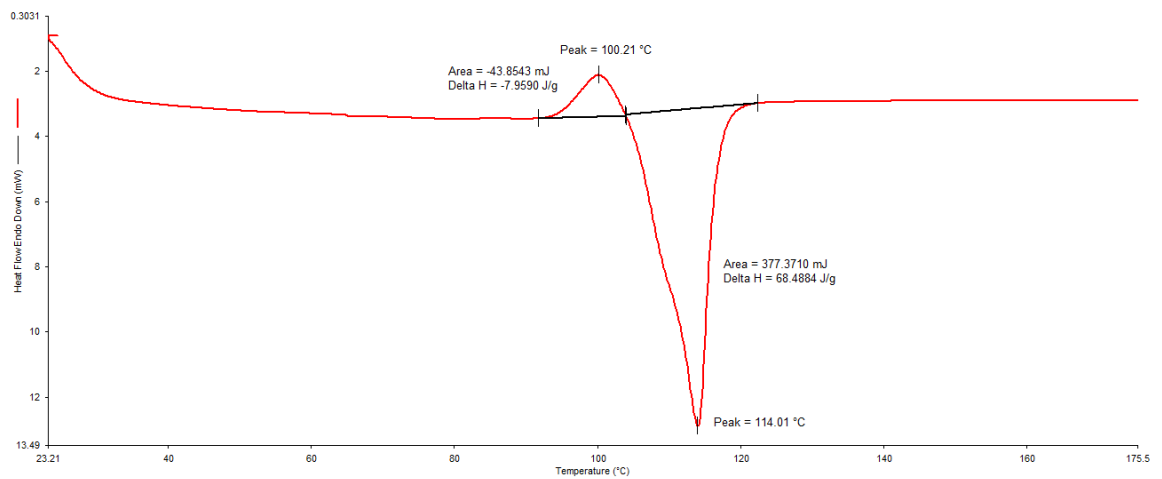
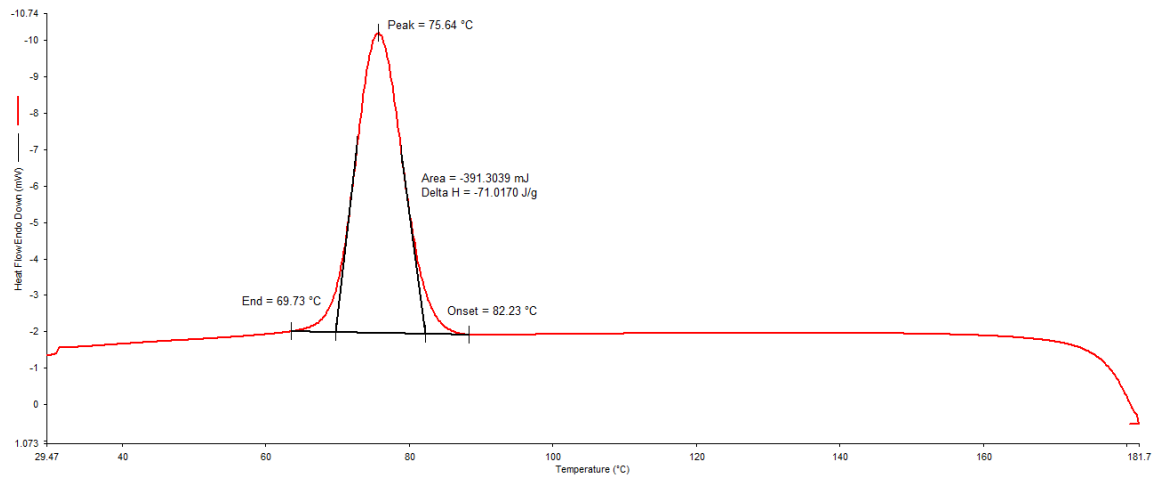
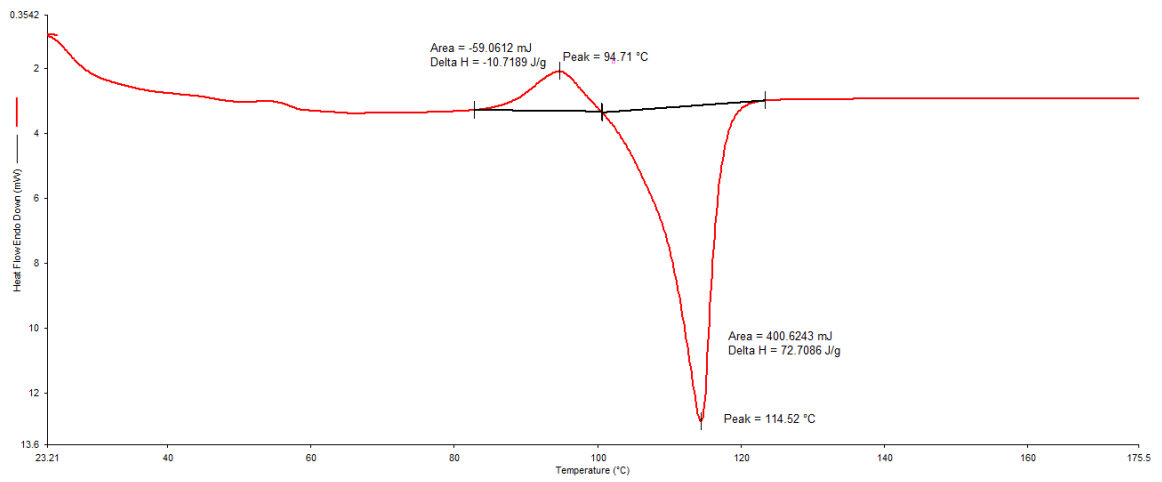
Gráficos de DSC com marcações para formulação PBS + 10% PCAC impresso.



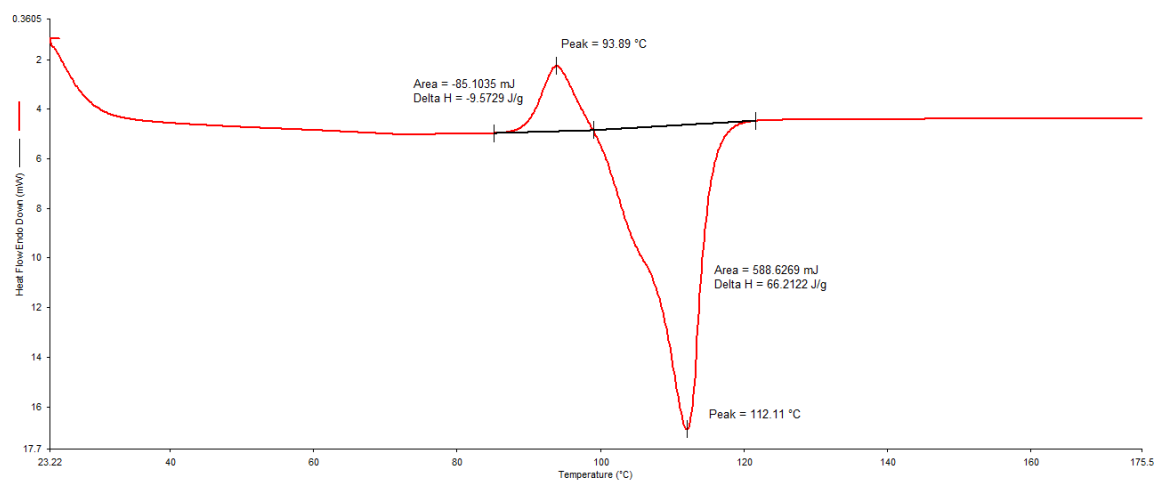
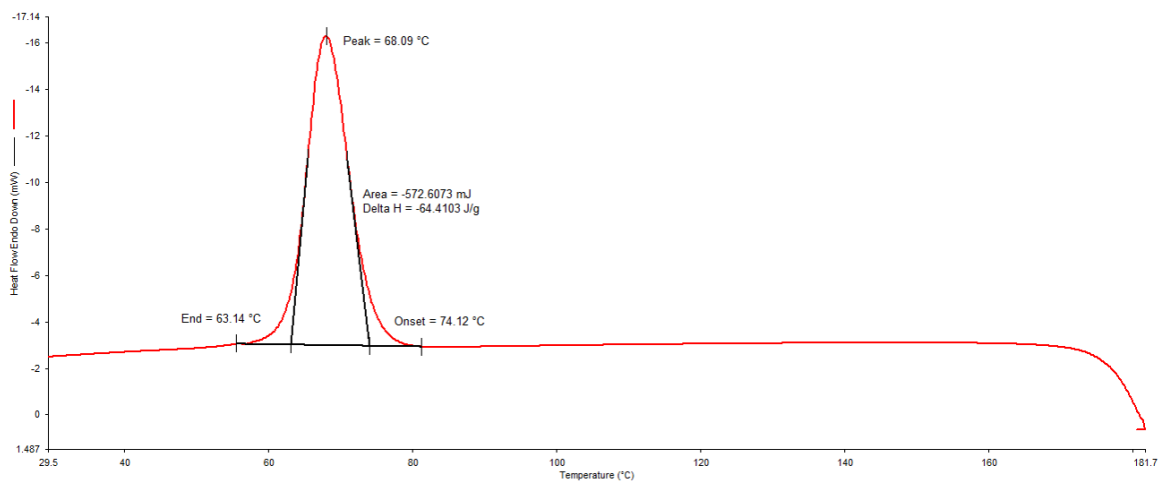
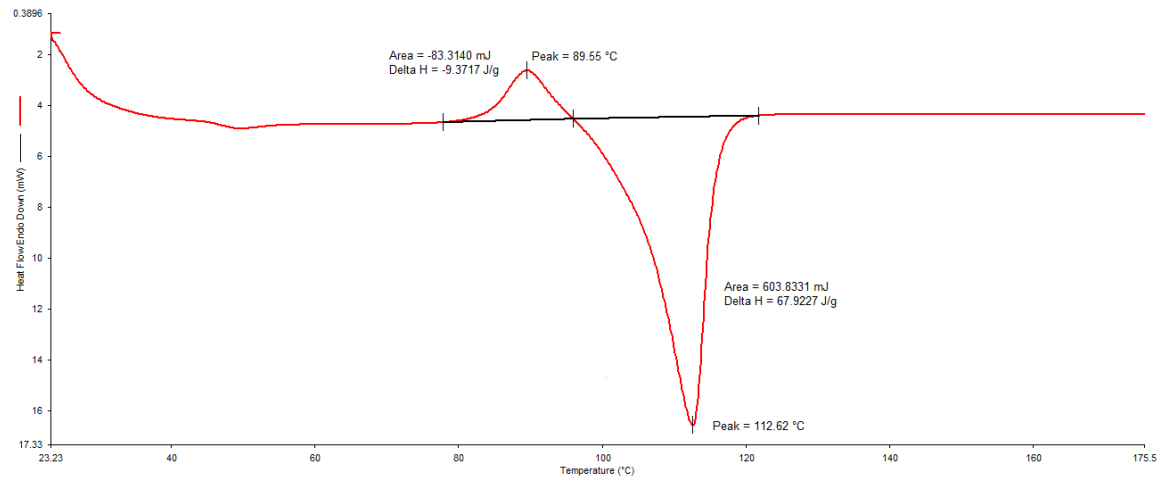
Gráficos de DSC com marcações para formulação PBS + 20% PCAC impresso.

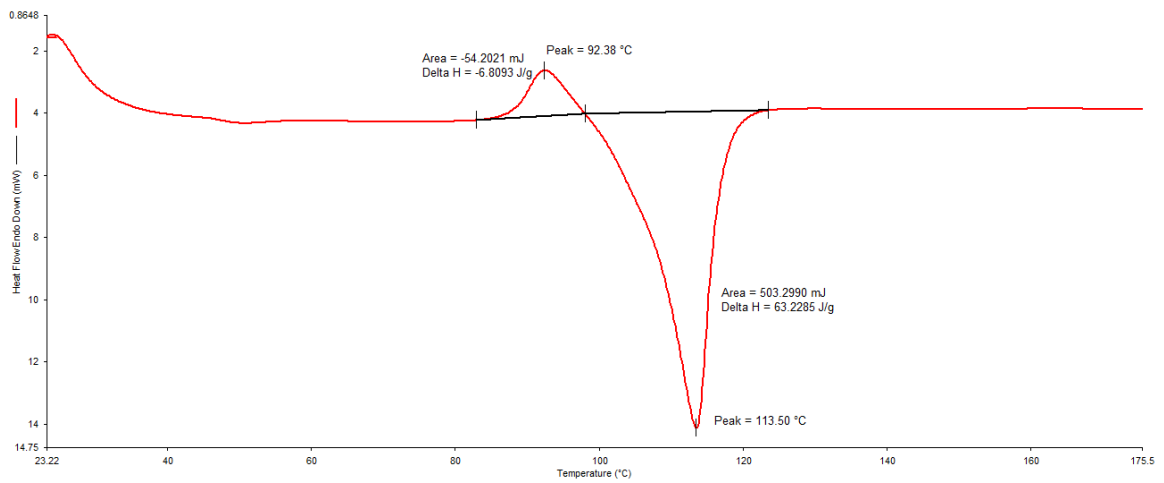


Gráficos de DSC com marcações para formulação PBS Puro injetado.

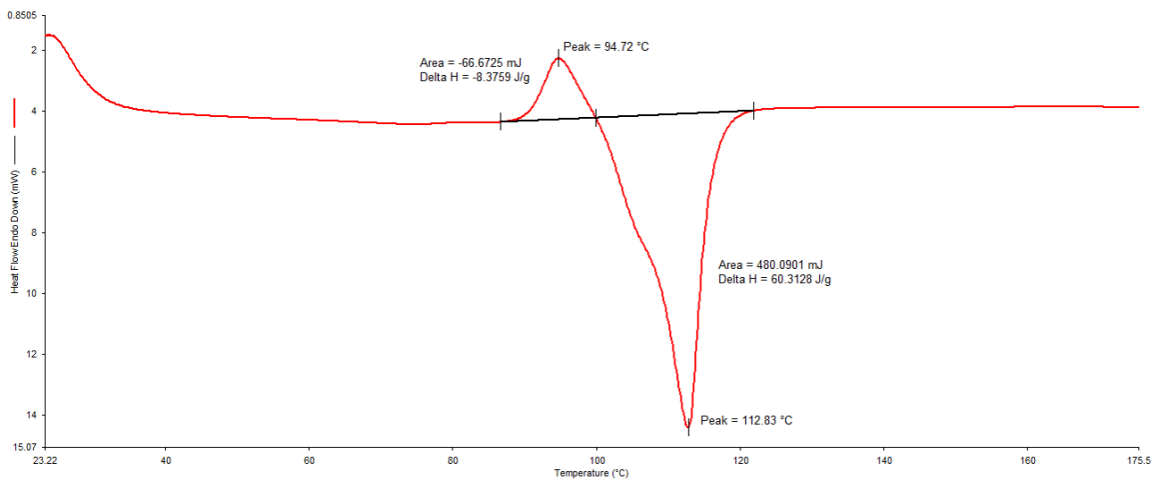
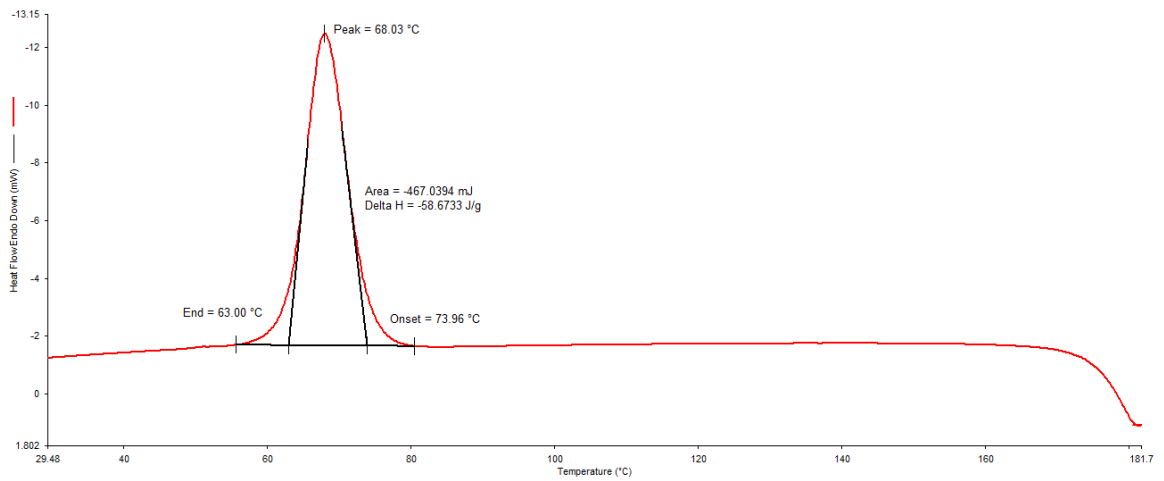


Gráficos de DSC com marcações para formulação PBS + 10% PCAC injetado.





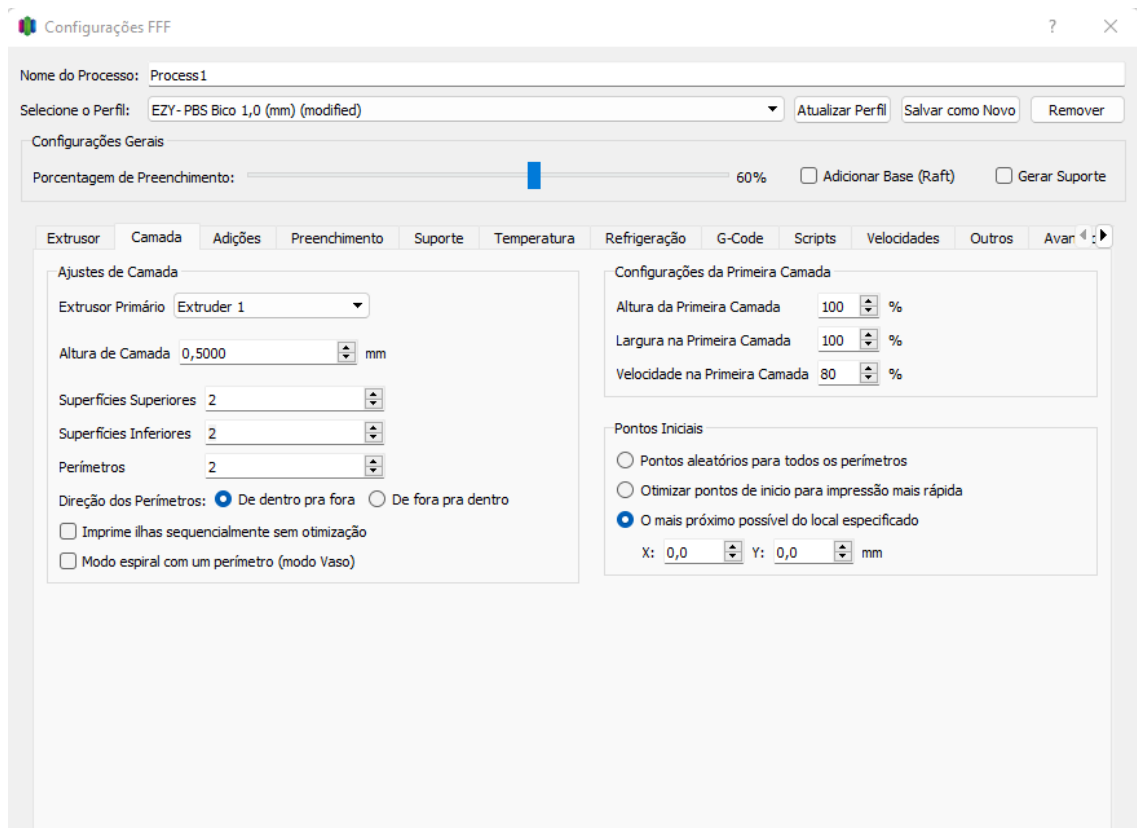
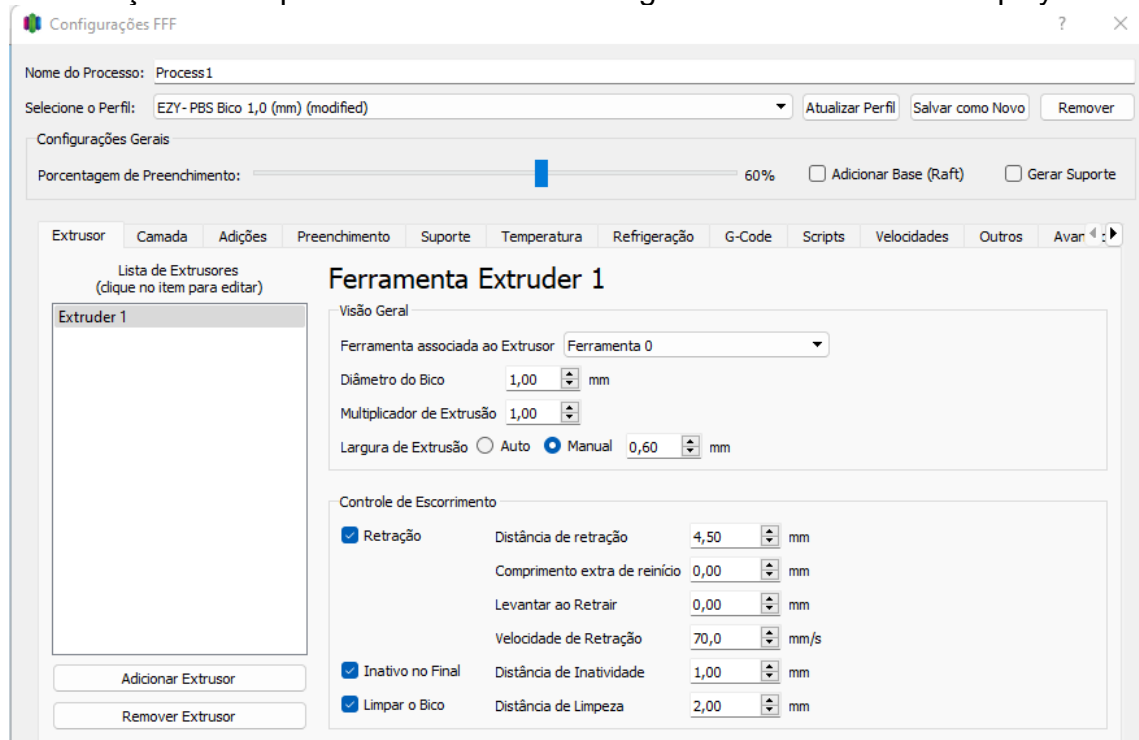
Gráficos de DSC com marcações para formulação PBS + 20% PCAC injetado.

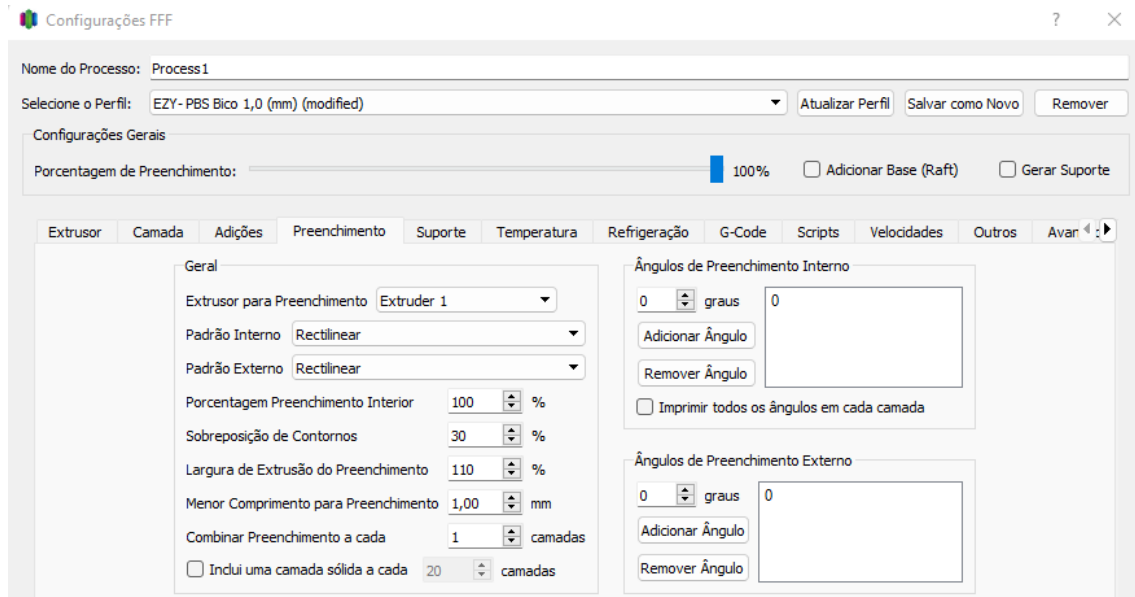




## APÊNDICE B

### Condições de impressão utilizadas e configuradas via software Simplify 3D.





Imagens dos corpos de prova obtidos durante o processo de ajuste das configurações de impressão.