

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

EDUARDO COSTA PULQUERIO

MANUFATURA ADITIVA ROBOTIZADA:
DESENVOLVIMENTO DE FAIXA ADEQUADA DE
PARÂMETROS DE IMPRESSÃO 3D PARA OS
POLÍMEROS PLA E PCL, E PARA BLENDS PLA/PCL

SÃO CARLOS-SP
2024

EDUARDO COSTA PULQUERIO

MANUFATURA ADITIVA ROBOTIZADA: DESENVOLVIMENTO DE FAIXA ADEQUADA DE
PARÂMETROS DE IMPRESSÃO 3D PARA OS POLÍMEROS PLA E PCL, E PARA
BLENDAS PLA/PCL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Franco Barbosa

Co-Orientador: Prof. Dr. Sidney Bruce Shiki

São Carlos-SP
2024

FICHA CATALOGRÁFICA

Pulquerio, Eduardo Costa

Manufatura aditiva robotizada: Desenvolvimetro de faixa adequada de parametros de processo de impressão 3D para os polimeros PLA e PCL , e para Blendas PLA/PCL / Eduardo Costa Pulquerio -- 2024.

154f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Gustavo Franco Barbosa

Banca Examinadora: Gustavo Franco Barbosa, Luis

Antonio Oliveira Araujo, Jonas de Carvalho

Bibliografia

1. Manufatura Aditiva Robotizada. 2. Impressão 3D. 3. Polímeros PLA/PCL. I. Pulquerio, Eduardo Costa. II. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Eduardo Costa Pulquerio, realizada em 28/02/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Gustavo Franco Barbosa (UFSCar)

Prof. Dr. Jonas de Carvalho (USP)

Prof. Dr. Luis Antonio Oliveira Araujo (UFSCar)

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

DEDICATÓRIA

A Deus,
Por ter me possibilitado mais essa conquista.

Aos meus pais, Diva e Jesus,
À minha irmã, Erika.

À minha esposa e miss, Silvana,
Por “segurar bem forte a minha mão” nos momentos mais difíceis,
Pelo incentivo e apoio durante esse trabalho.

Ao meu filho Seraphim,
Pelo alívio e alegria que sua vida representa.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos - UFSCar (2005)

AGRADECIMENTO

Aos meus orientadores Prof. Dr. Gustavo Franco Barbosa e Prof. Dr. Sidney Bruce Shiki pela oportunidade, orientação, apoio, confiança, amizade, em todos os aspectos no decorrer deste trabalho.

Aos membros do grupo de pesquisa do AMARC/UFSCar, alunos e professores. Os que me antecederam deixaram um legado importante como base para que eu pudesse desenvolver este trabalho e contribuir com a equipe.

Aos amigos da empresa Acrilpress Artefatos de Acrílico Ltda., por prepararem os corpos de prova para o ensaio de DMA.

Ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), em especial à Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa, pelos ensaios de DSC e DMA realizados.

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

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro. (Processo nº 2019/22115-0).

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

“Uma impressora 3D é uma pessoa e não uma coisa. É a combinação da pessoa e do hardware que produz belos modelos 3D. A jornada para se tornar um especialista no assunto pode ser difícil, mas é igualmente gratificante.”

Josh Ajima

RESUMO

A manufatura aditiva (MA) é uma tecnologia disruptiva com enorme potencial para substituir métodos tradicionais de fabricação, havendo uma perspectiva otimista de aumento do seu uso. A tecnologia de MA baseada em extrusão, que utiliza filamentos pré-fabricados em polímeros, é conhecida como FFF (Fused Filament Fabrication). Ao acoplar uma extrusora com rosca ao sistema de impressão, os polímeros em grânulos são alimentados simultaneamente à impressão, caracterizando a técnica como FGF (Fused Granular Fabrication). FFF e FGF têm limitação de uso para produção em massa, quando comparada com moldagem por injeção, por exemplo. Para superar esta desvantagem, neste trabalho uma extrusora monorosca foi acoplada a um braço robótico antropomórfico, configurando a Manufatura Aditiva Robotizada, adequada para casos de objetos 3D complexos e de grande porte. Os materiais utilizados foram PLA, PCL e blendas PLA/PCL. O PLA é um material amplamente utilizado em MA, portanto, avaliou-se o comportamento dele no sistema de impressão 3D utilizado. Já o biopolímero PCL foi selecionado para promover redução no módulo de elasticidade e na temperatura de extrusão do PLA. Extrudar PLA em temperatura menor pode ser útil aplicações com compósitos de PLA/PCL reforçados com fibras vegetais naturais. Os materiais foram caracterizados termicamente por DSC (Calorimetria Diferencial Exploratória). Os parâmetros mais importantes de processo de impressão 3D (rotação da rosca da extrusora, velocidade de translação do robô e altura nominal da camada) foram definidos em uma campanha experimental para garantir uma geometria adequada e regular da camada depositada. Amostras, na forma de filetes depositados em camada única, foram obtidas pelas combinações de parâmetros de processo. As dimensões dos filetes foram mensuradas e, então, foi realizada análise de regressão múltipla para descrever a relação entre os parâmetros do processo e a geometria da camada depositada. Obteve-se modelos matemáticos que foram utilizados para configurar a combinações adequadas de parâmetros para fatiar e imprimir peças 3D. Algumas peças impressas foram utilizadas para avaliar propriedades mecânicas e térmicas através de ensaio DMA (Análise Dinâmico-Mecânica). Uma peça 3D de grande porte foi impressa como caso de estudo.

Palavras-chave: manufatura aditiva robotizada, impressão 3D, PLA, PCL

ABSTRACT

Additive manufacturing (AM) is a disruptive technology with enormous potential to replace traditional manufacturing methods. There is an optimistic perspective to increase the use of AM because diverse applications were developed, and so many ongoing projects are active. The AM technology based in extrusion, that uses prefabricated polymeric filaments, is known as FFF (Fused Filament Fabrication). By coupling a screw extruder to the printing system, the materials are fed simultaneously with the printing, so the technique is known as FGF (Fused Granular Fabrication). Both techniques have slow manufacturing speed, in comparison to injection molding, for example, that limits their use for mass production. To overcome that disadvantage, a single-screw extruder was coupled to an anthropomorphic robotic arm, configuring the Robotic Additive Manufacturing (RAM), suitable for complex and large-sized 3D objects cases. PLA is a material widely used in AM, therefore, it was evaluated its behavior in the 3D printing system used. The PCL biopolymer was selected to promote a reduction in the elastic modulus and in the extrusion temperature of the PLA. Extruding PLA at a lower temperature can be useful when working with composites, for example in PLA/PCL reinforced with vegetable natural fibers. The materials were thermally characterized by DSC (Differential Scanning Calorimetry) and thermo-mechanically evaluated by DMA (Dynamic-Mechanical Analysis). The most important process parameters were set by a suitable experimental campaign, ensuring a regular geometry of the deposited layer. One-layer 200mm long deposited tracks samples was obtained by the combination of process parameters. After the dimensional measurement, a multiple regression analysis was performed to describe the relationship between the process parameters and the geometry of the layer. The obtained mathematical models were used to set up suitable combination of process parameters for slicing and then printing 3D parts. The printed parts were used in thermo-mechanical evaluations in DMA (Dynamic-Mechanical Analysis). A large-sized 3D object was also printed as study case.

Keyword: robotic additive manufacturing, 3D printing, PLA, PCL

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Princípios de processos AM em etapa única ou múltipla. Fonte: adaptado de ISO/ASTM 52900:2021(E)	8
Figura 2. Visão geral dos princípios de processamento por AM em etapa única para materiais metálicos	9
Figura 3. Visão geral dos princípios de processamento por AM em etapa única para materiais poliméricos	9
Figura 4. Visão geral dos princípios de processamento por AM em etapa única para materiais cerâmicos	10
Figura 5. Visão geral dos princípios de processamento por AM em etapa múltipla para materiais metálicos, cerâmicos e compósitos	10
Figura 6. Esquemática do processo de extrusão	20
Figura 7. Modelos de fusão conforme tipo de alimentação da extrusora	22
Figura 8. Representação do modelo de cristalização de micela com franjas de Hermann e colaboradores	25
Figura 9. Representação do modelo de paracristalinidade de Hosemann	26
Figura 10. Representação de diferentes macro-conformações possíveis em macromoléculas lineares sólidas	27
Figura 11. Estrutura cristalina de esferulitos anelados do poli-trimetileno glutarato	28
Figura 12. Imagem em microscopia ótica polarizada de filmes de polímero	28
Figura 13. a.) Região da linha de solda no encontro de duas camadas sobrepostas; e b.) difusão de moléculas entre as camadas	31
Figura 14. Sistema de Manufatura Aditiva Robotizada do AMARC/DEMec/UFSCar	39
Figura 15. Fluxograma das etapas da metodologia do experimento	40
Figura 16. Termograma de DSC exemplificando as propriedades térmicas que podem ser medidas para o PLA	47
Figura 17. Termograma de DSC exemplificando as propriedades térmicas que podem ser medidas para o PCL	48
Figura 18. Termograma de DSC do PLA, PCL e Blendas PLA/PCL	49
Figura 19. Exemplificação do processo de impressão de filetes	51

Figura 20. PLA 100: exemplificação dos filetes impressos como amostra	52
Figura 21. Plotagem individual para o PLA 100 do erro (Δz_{diff}). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão	53
Figura 22. Plotagem individual para o PLA 100 da altura média ($h_{z_{mean}}$). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão	53
Figura 23. Plotagem individual para o PLA 100 da largura média ($w_{dt_{mean}}$). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão	54
Figura 24. Uniformidade da seção da camada depositada para o polímero PLA	56
Figura 25. Modelo de Li et al (2002) da seção transversal ideal para minimizar a densidade de vazios em peças impressas	57
Figura 26. Exemplificação dos filetes impressos como amostra do PCL 100	60
Figura 27. Plotagem individual para o PCL 100 do erro (Δz_{diff}). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão	61
Figura 28. Plotagem individual para o PCL 100 da altura média ($h_{z_{mean}}$). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão	61
Figura 29. Plotagem individual para o PCL 100 da largura média ($w_{dt_{mean}}$). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão	62
Figura 30. Uniformidade da seção da camada depositada para o polímero PCL	64
Figura 31. Blenda PLA/PCL 90/10: exemplificação dos filetes impressos como amostra	67
Figura 32. Plotagem individual para o material PLA/PCL 90/10 do erro (Δz_{diff}). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão	68
Figura 33. Plotagem individual para o material PLA/PCL 90/10 (b) da altura média ($h_{z_{mean}}$). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão	68
Figura 34. Plotagem individual para o material PLA/PCL 90/10 da largura média ($w_{dt_{mean}}$). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão	69
Figura 35. Uniformidade da seção da camada depositada para a Blenda PLA/PCL 90/10 ..	71

Figura 36. Blenda PLA/PCL 80/10: exemplificação dos filetes impressos como amostra	74
Figura 37. Plotagem individual para o material PLA/PCL 80/20 do erro (Δz_{diff}). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão	75
Figura 38. Plotagem individual para o material PLA/PCL 80/20 da altura média ($h_{z_{mean}}$). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão	75
Figura 39. Plotagem individual para o material PLA/PCL 80/20 da largura média ($w_{dt_{mean}}$). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão	76
Figura 40. Uniformidade da seção da camada depositada para a Blenda PLA/PCL 80/20 ..	78
Figura 41. Blenda PLA/PCL 70/30: exemplificação dos filetes impressos como amostra	81
Figura 42. Plotagem individual para o material PLA/PCL 70/30 do erro (Δz_{diff}). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão	82
Figura 43. Plotagem individual para o material PLA/PCL 70/30 da altura média ($h_{z_{mean}}$). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão	82
Figura 44. Plotagem individual para o material PLA/PCL 70/30 da largura média ($w_{dt_{mean}}$). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão	83
Figura 45. Uniformidade da seção da camada depositada para a Blenda PLA/PCL 70/30 ..	85
Figura 46. Corpos de Prova para DMA com impressão direta. (a) PLA 100, (b) PLA/PCL 90/10; (c) PLA/PCL 80/20; (d) PLA/PCL 70/30	88
Figura 47. Modelo 3D .STL para impressão de peças com dimensões nominais	89
Figura 48. (a) Modelo 3D fatiado no software Ultimaker Cura; b) Representação da maneira com a qual o material é depositado camada a camada	90
Figura 49. Peças impressas (esquerda) e corpos de prova para DMA obtidos a partir do corte delas (direita), sendo: (a ₁₋₂) PLA 100; (b 1-2) PLA/PCL 90/10; (c ₁₋₂) PLA/PCL 80/20; (d ₁₋₂) PLA/PCL 70/30	91
Figura 50. Peças mau formadas na tentativa de impressão com PCL 100	92
Figura 51. Dimensões avaliadas na análise dimensional	93

Figura 52. Modulo de Armazenamento em curvas de DMA para PLA e blendas PLA/PCL ..	96
Figura 53. Tan (δ) em curvas de DMA para PLA e blendas PLA/PCL	96
Figura 54. (a) Modelo 3D .STL de uma peça de grande porte; (b ₁), (b ₂) e (b ₃) Representação da deposição de material camada-a-camada	98
Figura 55. Exemplo final de objeto de grande porte obtido: um vaso fabricado em polímero PLA na cor natural	99

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos processos de manufatura aditiva conforme ISO/ASTM 52900:2021.....	16
Tabela 2. Pesquisa de Anterioridade na base do INPI	36
Tabela 3. Pesquisa de Anterioridade na base USPTO	37
Tabela 4. Pesquisa de Anterioridade na base EPO	37
Tabela 5. Percentuais em massa das composições de materiais em estudo	38
Tabela 6. Parâmetros de processo fixos para extrusão	42
Tabela 7. Combinações de parâmetros do processo de impressão 3D e detalhe da amostra em estudo para polímero PLA	43
Tabela 8. Combinações de parâmetros do processo de impressão 3D e detalhe da amostra em estudo para as blendas PLA/PCL e polímero PCL	43
Tabela 9. Resultados de DSC para o PLA	49
Tabela 10. Resultados de DSC para o PCL	50
Tabela 11. Resultado da análise de regressão múltipla para o material PLA 100 (valor-p)	59
Tabela 12. Resultado da análise de regressão múltipla para o material PCL 100 (valor-p)	66
Tabela 13. Resultado da análise de regressão múltipla para o material PLA/PCL 90/10 (valor-p)	73
Tabela 14. Resultado da análise de regressão múltipla para o material PLA/PCL 80/20 (valor-p)	80
Tabela 15. Resultado da análise de regressão múltipla para o material PLA/PCL 70/30 (Valor-p)	87
Tabela 16. Combinações de processo e detalhes do fatiamento de peças	89
Tabela 17. Espessura da parede da peça impressa	94
Tabela 18. Largura da peça impressa	94
Tabela 19. Comprimento da peça impressa	94
Tabela 20. Resultados de DMA para PLA e blendas PLA/PCL	97

Tabela 21. Parâmetros de processo para impressão 3D no estudo de caso	98
Tabela 22. Tabela geral com as condições experimentais para o PLA	121
Tabela 23. Tabela geral com as condições experimentais para o PCL e Blendas PLA/PCL	122

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3D	Tridimensional
AM/MA	Additive Manufacturing - Manufatura Aditiva
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAD	Computer aided design
CAM	Computer aided manufacturing
CNC	Comando Numérico Computadorizado
DED	Directed Energy Deposition (Deposição de Energia Dirigida)
DMA	Análise dinâmico mecânica
DSC	Calorimetria Exploratória diferencial
DMLS	Direct Metal Laser Sintering (Sinterização direta de metal a laser)
Δz_{diff}	Diferença entre a altura nominal (Δz_{ref}) e a altura média ($h_{z_{mean}}$) do filete
Δz_{ref}	Altura nominal da camada.
EBM	Electron Beam Melting (Fusão por feixe de elétrons)
EBW	Electronic Beam Welding (Soldagem por feixe eletrônico)
EPO	European Patent Office (Escritório Europeu de Patentes)
FDM	Fused Deposition Modeling (Modelagem por deposição do fundido)
FFF	Fused Filament Fabrication (Fabricação por filamento fundido)
FGF	Fused Granular Fabrication (Fabricação por granulado fundido)
FPF	Fused Particle Fabrication (Fabricação por partículas fundidas)
$h_{z_{mean}}$	Altura média do filete camada depositada
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Industrial - Brasil
LENS	Laser Engineered Net Shaping (Modelagem de rede a laser)
LOM	Laminated Object Manufacturing (Manufatura de objeto por laminação)
PCL	Poli (ϵ -caprolactona)
PLA	Poli (ácido láctico)
PLA/PCL	Blenda de Poli (ácido láctico) e Poli (caprolactona)
SLA	Stereolithography (Estereolitografia)
SLM	Selective Laser Melting (Fusão seletiva por laser)
SLS	Seletive Laser Sintering (Sinterização seletiva por laser)
STL	Arquivo no formato <i>stereolithography</i> nativo do software CAD
USPTO	United States Patent and Trademark Office (Escritório de Patentes e Marcas Registradas dos Estados Unidos)

T_c	Temperatura de cristalização
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{hb}	Temperatura da Mesa de Deposição ($^{\circ}\text{C}$)
T_m	Temperatura de fusão cristalina
v_t	Velocidade de translação do robô
X_c	Grau de cristalinidade (%)
$w_{dt_{\text{mean}}}$	Largura média do filete camada depositada
w'_m	Velocidade de rotação da rosca da extrusora

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔH_c	Entalpia de cristalização a frio
ΔH°_m	Entalpia teórica de fusão
ΔH_m	Entalpia de fusão cristalina
M_{PCL}	Fração mássica de PCL no PLA
M_{PLA}	Fração mássica de PLA no PCL

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABELAS	xi
LISTAS DE SIBLAS E ABREVIATURAS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS	xv
SUMÁRIO	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL.....	5
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
2 REVISÃO DE LITERATURA	7
2.1 MANUFATURA ADITIVA (AM)	7
2.1.1 Técnicas de fabricação por Manufatura Aditiva	11
2.1.1.1 Extrusão de Materiais	11
2.1.1.2 Sinterização de pó	12
2.1.1.3 Fotopolimerização em cuba.....	12
2.1.1.4 Jateamento de Materiais	13
2.1.1.5 Jateamento de aglutinante ligante	13
2.1.1.6 Laminação de Chapas.....	14
2.1.1.7 Deposição de energia direcionada.....	14
2.1.2 Classificação dos processos de AM pela ISO/ASTM 52900:2021	15
2.2 MANIPULADORES ROBÓTICOS E AUTOMAÇÃO DA MANUFATURA.....	17
2.2.1 Contribuições da tecnologia de automação nos processos de MA	19
2.3 BLENDS E COMPOSTOS POLIMÉRICOS EM EXTRUSÃO MONOROSCA.....	19
2.4 CRISTALIZAÇÃO DE POLÍMEROS	23
2.4.1 Nucleação e crescimento de cristais	23
2.4.2 Modelos de Cristalinidade em polímeros	24
2.5 ASPECTOS DE INFLUÊNCIA NA QUALIDADE FINAL DE PEÇAS IMPRESSAS	29
2.5.1 Orientação em polímeros semicristalinos	29
2.5.2 Propriedades reológicas e Temperatura do fundido	30

2.5.3 Condições para cristalização de polímeros	32
2.5.4 Efeitos da cristalinidade e da viscosidade em blendas PLA/PCL	33
2.6 PESQUISA DE ANTERIORIDADE	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 MATERIAIS	38
3.2 MÉTODOS	40
3.2.1 Fases 1 e 2: Seleção de Polímeros e Definição das composições	40
3.2.2 Fase 3: Caracterização dos Polímeros	41
3.2.3 Fase 4: Definição dos Parâmetros de Extrusão	42
3.2.4 Fases 5 e 6: Definição dos Parâmetros do Processo de Impressão e Impressão de filetes	42
3.2.5 Fase 7: Dimensionamento dos filetes impressos	44
3.2.6 Fases 8 e 9: Análise de regressão múltipla e Modelagem matemática	44
3.2.7 Fase 10: Estratégia de Impressão de corpos de prova e peças	45
3.2.8 Fase 11: Caracterização dos materiais e dos corpos de prova	45
3.2.9 Fase 12: Análise da qualidade da impressão	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS POLÍMEROS E BLENDAIS	47
4.2 IMPRESSÃO DE FILETES E MODELAGEM MATEMÁTICA	51
4.2.1 PLA 100: Impressão de Filetes e Modelagem Matemática	51
4.2.2 PCL 100: Impressão de Filetes e Modelagem Matemática	60
4.2.3 Blenda PLA/PCL 90/10: Impressão de Filetes e Modelagem Matemática	67
4.2.4 Blenda PLA/PCL 80/20: Impressão de Filetes e Modelagem Matemática	74
4.2.5 Blenda PLA/PCL 70/30: Impressão de Filetes e Modelagem Matemática	81
4.7 IMPRESSÃO DE PEÇAS E ANÁLISE DIMENSIONAL	88
4.7.1 Impressão e Preparação de Corpos de Prova	88
4.7.2 Análise da Qualidade de Impressão	92
4.8 CARACTERIZAÇÃO TERMOMECAÂNICA	95
4.8.1 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	95
4.9 ESTUDO DE CASO – IMPRESSÃO DE PEÇA DE GRANDE PORTE	98
5. CONCLUSÕES	101
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
APÊNDICE A - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O PLA	121
APÊNDICE B - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O PCL e BLENDAIS PLA/PCL	122
APÊNDICE C - LISTA DE PUBLICAÇÕES	123

ANEXO I - FICHA DE PROPRIEDADES DO PLA INGENIO BIOPOLYMER 4043D	124
ANEXO II - FICHA DE PROPRIEDADES DO PCL CAPROLACTONA 6500	129
ANEXO III - FICHA DE PROPRIEDADES DO ROBÔ YASKAWA MOTOMAN GP88	131

1 INTRODUÇÃO

A manufatura aditiva (AM, do inglês *additive manufacturing*), também conhecida popularmente como impressão 3D, é uma tecnologia de fabricação disruptiva e com potencial para substituir métodos de fabricação convencionais. Este fator pode proporcionar rotas diferentes na cadeia de suprimento, no desenvolvimento de produtos e no oferecimento de serviços agregados para empresas que adotarem esta tecnologia de fabricação (Jiang et al., 2017). A AM tem conquistado grande popularidade na mídia e entre pesquisadores de diversas áreas (Gao et al., 2015). A AM tem desempenhado um importante papel em manufatura industrial, sendo utilizada em prototipagem, fabricação de moldes (Thompson et al., 2016), por exemplo, moldes para processos de fabricação por fundição (Tang et al., 2021) e fabricação de peças em aplicações tecnológicas (Thompson et al., 2016).

AM contribui com avanços tecnológicos necessários para a indústria, permitindo liberdade de design em peças e produtos (THOMPSON et al., 2016). Muitas empresas têm adotado o conceito da manufatura aditiva, ou mesmo já iniciaram projetos para utilizá-la, como forma de enfrentar novos desafios em manufatura de novos produtos ou de protótipos, o que indica uma perspectiva otimista para crescimento futuro do uso desta tecnologia (TANG et al., 2021). Como tecnologia promissora, AM proporciona vantagens sobre tecnologias convencionais uma vez que a geometria da peça impressa pode ser facilmente criada, modificada e compartilhada para fabricação em diferentes locais conforme conveniência do cliente. (HU; QIN, 2020).

De acordo com a norma ASTM F2792-12A, a AM é definida como um processo de junção de materiais para obtenção de objetos a partir de um modelo 3D digital, geralmente a partir da deposição de camadas (adição de camadas), ao contrário das manufaturas subtrativas, que tem como princípio a obtenção de um objeto a partir da remoção de material não desejado de um bloco de matéria-prima (ASTM International, 2012b).

A nomenclatura manufatura aditiva foi adotada recentemente pela ASTM em substituição ao termo anterior prototipagem rápida (RP, do inglês *rapid prototyping*). Muito comum em diversas indústrias, o termo RP foi amplamente utilizado no contexto de desenvolvimento de produtos para descrever as tecnologias de criação de modelos e de protótipos físicos, a partir de modelagem digital (Gibson et al., 2015).

Trata-se de protótipos para avaliação de aspectos estéticos, geométricos e funcionais de peças ou componentes antes de investimentos financeiros significativos em ferramentas definitivas para fabricação final e comercialização de um produto (Pham & Gault, 1998). Com o avanço das tecnologias de RP, notou-se melhoria na qualidade dos produtos obtidos por meio delas, o que possibilitou a fabricação final de produtos com fins de comercialização e com desempenho de engenharia adequados (propriedades mecânicas e tolerância dimensional). Desta forma, a nomenclatura protótipo já não era mais adequada e um comitê técnico das ASTM optou por alterar o termo utilizado para se referir a esse novo rol de tecnologias desenvolvidas neste âmbito (Wong & Hernandez, 2012).

A AM tem desempenhado um importante papel na manufatura industrial, sendo utilizada em prototipagem, fabricação de moldes (Thompson et al., 2016), a exemplo de moldes para processos de fabricação por fundição (Tang et al., 2021), e fabricação de peças em aplicações tecnológicas (Thompson et al., 2016). Permite customização para um amplo espectro de aplicações na indústria automotiva, aeroespacial, engenharia, sistemas biológicos, cadeias de abastecimento alimentar (Gao et al., 2015), componentes para cirurgias médicas (Shi et al., 2021), componentes para diagnóstico médico (Alrashoudi et al., 2021) e componentes eletrônicos (Lanzolla et al., 2022).

AM contribui com avanços tecnológicos necessários para a indústria, permitindo liberdade de *design* em peças e produtos (Thompson et al., 2016). Muitas empresas têm adotado o conceito da manufatura aditiva, ou mesmo já iniciaram projetos para utilizá-la, como forma de enfrentar novos desafios em manufatura de novos produtos ou de protótipos, o que indica uma perspectiva otimista para crescimento futuro do uso desta tecnologia (Tang et al., 2021). AM traz vantagens sobre tecnologias convencionais, já que a geometria da peça impressa pode ser facilmente criada, modificada e compartilhada para fabricação em diferentes locais conforme conveniência da empresa (Hu & Qin, 2020).

A manufatura aditiva tradicional baseada na extrusão de polímeros é denominada FDM® (do inglês *Fused Deposition Modeling*), também conhecida como FFF (do inglês *Fused Filament Fabrication*), e utiliza filamentos pré-fabricados em polímeros (Sun et al., 2021) como PLA condutivo (Beniak et al., 2022), compósito de PLA com fibras naturais (Rafiee et al., 2021), dentre outros. Houve uma evolução nesta tecnologia impressão baseada em extrusão de polímeros em que, ao invés do

uso de filamentos, utiliza-se polímeros dosados diretamente em uma extrusora acoplada ao sistema de deposição de camadas. Trata-se da tecnologia conhecida como FGF (do inglês *Fused Granular Fabrication*) (Cheng et al., 2021) ou FPF (do inglês, *Fused Particle Fabrication*). Os sistemas de impressão FGF/FPF, devido ao uso de extrusora para extrusão de materiais poliméricos diretamente na mesa de impressão, apresenta vantagens com relação ao sistema de FDM®/FFF, pois é possível fabricar componentes impressos utilizando blendas poliméricas, polímeros reciclados (Reich et al., 2019), e fabricar peças com compósitos com matriz polimérica (Cheng et al., 2021).

Apesar dos benefícios da AM, os processos FDM®/FFF e FGF/FPF tem limitação quanto a taxa de deposição de camadas na impressão, o que limitam seu uso para produção em larga escala. Neste contexto, o uso de extrusora industrial acoplada ao robô antropomórfico surge como solução por permitir taxa de deposição de material na ordem de 10 a 20 maior que em sistemas comerciais que utilizam filamentos pré-fabricados, tecnologia FFF/FDM®, (Magnoni et al., 2017). Com isso, tem-se ganhos de produtividade, portanto, a obtenção de maiores quantidades de peças impressas por unidade de tempo, a possibilidade de melhoria na repetibilidade do processo de manufatura (Walia et al., 2021), e melhoria na tolerância dimensional da peça (Liu et al., 2021). De acordo com Guo e Leu (2013), apud Magnoni et al (2017), além de permitir processos de fabricação AM mais rápidos, o uso de robôs com longo alcance em sistemas de impressão possibilita a modelagem de peças de grande porte, apontadas como metas para sistemas de AM modernos e alvo para trabalhos futuros (GUO; LEU, 2013).

O uso de robôs possibilita a adoção de estratégia o fatiamento variável da peça, em que cada camada pode ter espessura distinta conforme conveniência do processo de manufatura e/ou da geometria da peça. Existe também a possibilidade de utilizar fatiamento não-planar, aproveitando a maior quantidade de graus de liberdade no movimento do robô em comparação com impressoras tradicionais. O uso de suportes para impressão de peças pode ser minimizado com o sistema de MA Robotizado, devido à maior liberdade de movimentação do robô.

A obtenção de peças de grande porte é um desafio futuro sob os pontos de vista de processamento e de matéria-prima. Para o primeiro aspecto, referente ao do processamento, o aumento do tamanho da peça proporciona desafios críticos devido ao tempo maior necessário para a fabricação, maior deformação da peça durante a

impressão (Wang et al., 2016), e formação de densidade de vazios internos na peça (Li et al., 2002). De acordo Wang et al (2016) é necessário otimizar o processo de extrusão para minimizar os problemas críticos. Como forma de controlar o formado do filamento extrudado para minimizar a densidade de vazios internos nas peças impressas, o autor propôs extrusão com passo variável, geometria de rosca com diâmetro progressivo, e formatos alternativos da seção transversal da matriz de extrusão (bico de impressão). Outro aspecto sobre o processamento de peças de grande porte diz respeito a dificuldade na acuracidade dimensional da altura das peças conforme as camadas são depositadas sucessivamente (Rebaioli et al., 2019). O autor propõe que seja feita correção, em tempo real, do fatiamento da peça para controle dimensional da peça de grande porte. Com relação ao segundo aspecto, referente às matérias-primas para peças de grande porte, faz-se necessário o desenvolvimento de AM com materiais estruturais (Liu et al., 2021). De acordo com o autor, polímeros puros como matéria-prima tem resistência mecânica limitada para peças funcionais impressas, o que impossibilita um amplo desenvolvimento de peças para diferentes indústrias. Para alcançar desempenho mecânico satisfatório, compósitos com matriz polimérica podem ser desenvolvidos com adição de reforços na forma de partículas ou fibras, inclusive nanomateriais (Yaragalla et al., 2021). Com o uso de diferentes tipos de reforços, compósitos com matriz polimérica podem atingir melhor balanço de propriedades mecânicas, elétricas e térmicas (Liu et al., 2021). A tecnologia FGF de AM permite o desenvolvimento de blendas e compostos com propriedades mais adequadas para atender requisitos de engenharia específicos em aplicações tecnológicas. Trata-se da possibilidade de uso de uma variedade maior de materiais na fabricação de peças técnicas (Felber et al., 2021). A manufatura aditiva com compósitos estruturais, baseados em matrizes poliméricas reforçadas com fibras e outros tipos de cargas, é alvo de estudos em aplicações para substituir peças tradicionalmente metálicas em segmentos de mercado como aeronáutico, automobilístico (İpekçi & Ekici, 2022) e naval (Moreno Nieto et al., 2018).

Em suma, a fabricação de peças por AM: de forma mais rápida; com melhor repetibilidade do processo; de grande porte; com resistência mecânica elevada; e com acuracidade dimensional são os principais desafios para o futuro da tecnologia de AM baseados na extrusão de polímeros.

No presente trabalho são exploradas a tecnologias de Manufatura Aditiva Robotizada baseada em extrusão de polímeros. Trata-se de um sistema de impressão

3D no qual uma extrusora industrial monorosca foi acoplada a um braço robótico antropomórfico, e conta, ainda com uma mesa de deposição e dispositivo de alimentação de matéria-prima. O sistema de impressão 3D em questão foi projetado e desenvolvido no Centro de Pesquisa em Manufatura Aditiva e Automação (AMARC) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de São Carlos (DEMec/UFSCar).

As matérias-primas utilizadas são os polímeros PLA (Poliácido Láctico) e PCL (Poli-caprolactama). O PLA é um material amplamente utilizado em MA, desta forma, o objetivo de sua escolha foi avaliar o comportamento dele no sistema de impressão 3D utilizado. Já o PCL foi selecionado por também ser um biopolímero, e para promover redução no módulo de elasticidade e na temperatura de extrusão das Blendas PLA/PCL. A possibilidade de processar o PLA em temperatura menor pode ser útil em trabalhos futuros que tenham como objetivo o uso de compósitos de PLA/PCL reforçados com fibras vegetais naturais.

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma faixa adequada de parâmetros de processo que garanta uma deposição regular de camadas para impressão 3D de peças em sistema de manufatura aditiva robotizada, e avaliar as características e propriedades dos materiais e das peças fabricadas com o sistema em estudo.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver os parâmetros do processo de extrusão para garantir a fusão, mistura e plastificação dos polímeros em estudo, e para permitir extrusão contínua durante o processamento dos materiais;
- Combinar os principais parâmetros do processo de impressão 3D - rotação da rosca da extrusora (w_m), velocidade de translação do robô (v_t), e altura nominal da camada (Δz_{ref}) – para garantir deposição regular da camada depositada;
- Desenvolver modelos matemáticos para encontrar combinações de

parâmetros de processo que proporcionem uma diferença nula (ou próximo a nula) entre as alturas nominal e real da camada deposita, e para estimar valores da altura (hz) e da largura (wdt), ou seja, estimar a geometria da camada depositada.

- Comprovar a funcionalidade dos modelos matemáticos para gerar dados de entrada em *softwares* de fatiamento, como definição da estratégia de fatiamento para fabricação de objetos ou peças 3D complexas.
- Avaliar as características e propriedades de peças fabricadas com o sistema de manufatura aditiva robotizado através de:
 - Análise dinâmico-mecânica (DMA), para avaliar o módulo de armazenamento (elasticidade), propriedade termomecânica relacionada ao comportamento elástico do material, e a temperatura de transição vítrea (T_g);
 - Análise térmica em ensaio de DSC, para caracterizar as propriedades e temperaturas de transição dos polímeros, principalmente avaliado a temperatura de cristalização (T_c), a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão cristalina (T_m) e o grau de cristalinidade (X_c).
 - Avaliar o efeito da adição de PCL no PLA nas características térmicas em possíveis deslocamentos das temperaturas de transição.
 - Análise quantitativa da qualidade das peças impressas por meio de avaliação da acuracidade dimensional.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 MANUFATURA ADITIVA (AM)

A manufatura aditiva (AM, do inglês *additive manufacturing*), também conhecida popularmente como impressão 3D, é uma tecnologia de fabricação disruptiva e com potencial para substituir métodos de fabricação convencionais. Este fator pode proporcionar rotas diferentes na cadeia de suprimento, no desenvolvimento de produtos e no oferecimento de serviços agregados para empresas que adotarem esta tecnologia de fabricação (Jiang et al., 2017). A AM tem conquistado grande popularidade na mídia e entre pesquisadores de diversas áreas (Gao et al., 2015).

A nomenclatura manufatura aditiva foi adotada recentemente pela ASTM Internacional em substituição ao termo anterior prototipagem rápida (RP, do inglês *rapid prototyping*). Muito comum em diversas indústrias, o termo RP foi amplamente utilizado no contexto de desenvolvimento de produtos para descrever as tecnologias de criação de modelos e de protótipos físicos.

De acordo com a norma ASTM F2792-12a, o princípio fundamental da AM é formar peças tridimensionais através de sucessivas deposições de camada de materiais, ao contrário das manufaturas subtrativas, que tem como princípio a obtenção de um objeto a partir da remoção de material não desejado de um bloco de matéria-prima (ASTM International, 2012b).

Dependendo do processo de AM, a peça adquire a geometria e as propriedades desejadas em processo único. Alternativamente, existe a possibilidade de processos AM com múltiplas etapas em que a geometria da peça é obtida no processo primário e a consolidação das propriedades acontece posteriormente em um processo secundário. A norma ISO/ASTM 52900:2021(E) (ISO/ASTM International, 2021) apresenta os princípios de AM em processo único e processo com múltiplas etapas, conforme ilustrado na Figura 1.

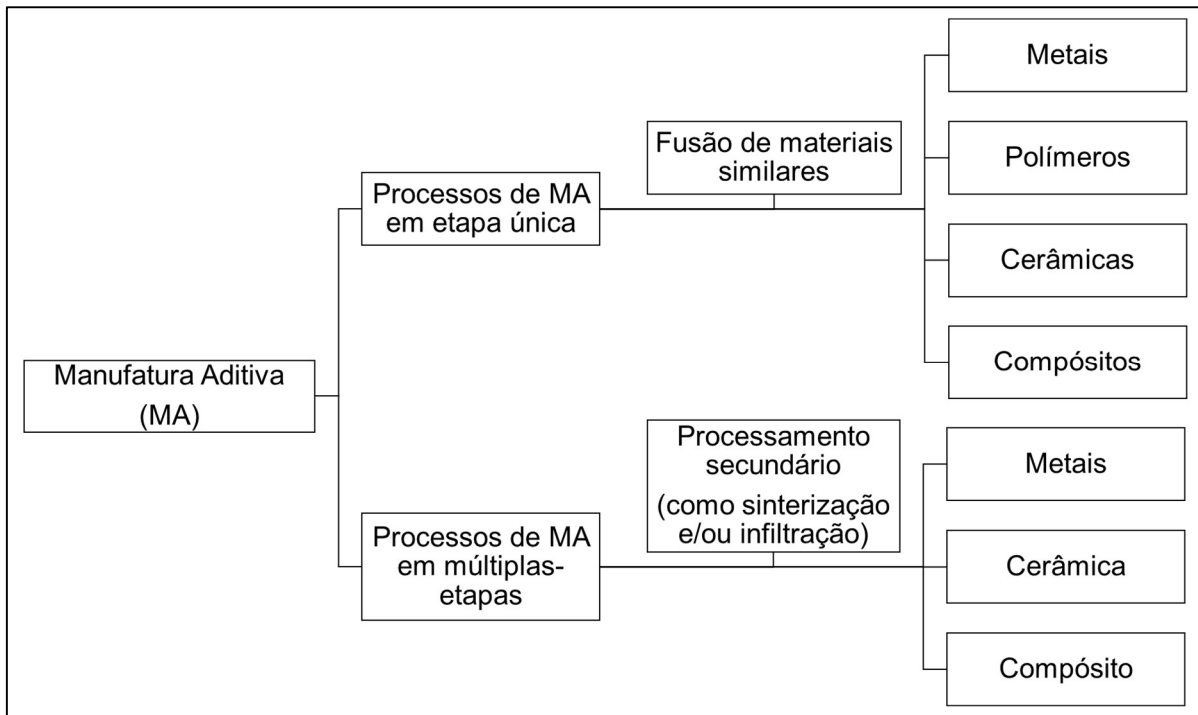


Figura 1. Princípios de processos AM em etapa única ou múltipla. Fonte: adaptado de ISO/ASTM 52900:2021(E)

De acordo com a necessidade da aplicação da peça impressa, ambos os processos em etapa única ou múltipla podem requerer uma ou mais operações de pós-processamento para obtenção da característica e propriedades desejadas. Como operações de pós-processamento tem-se, por exemplo, tratamento térmico, usinagem, pintura, dentre outros.

Conforme comentado anteriormente, a peça pode adquirir a geometria e as propriedades desejadas em processo único. Neste sentido, as Figuras 2, 3 e 4 apresentam os princípios de processamento em etapa única para materiais metálicos, poliméricos e cerâmicos, respectivamente.

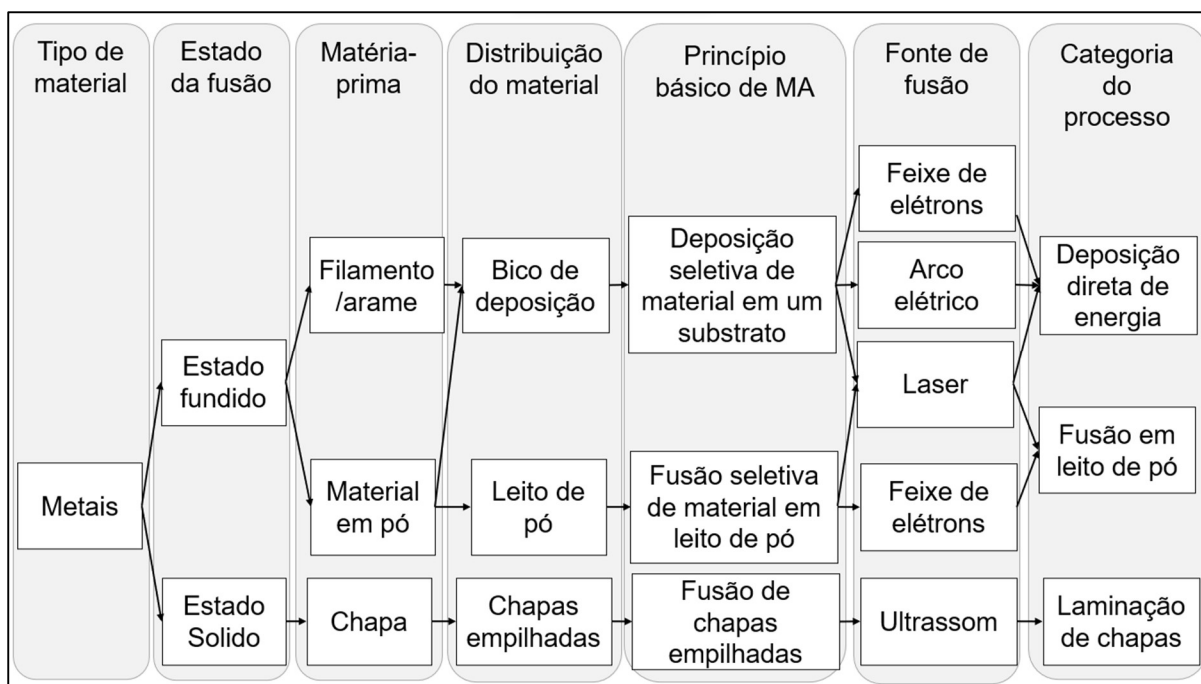


Figura 2. Visão geral dos princípios de processamento por AM em etapa única para materiais metálicos. Fonte: adaptado de ISO/ASTM 52900:2021(E)

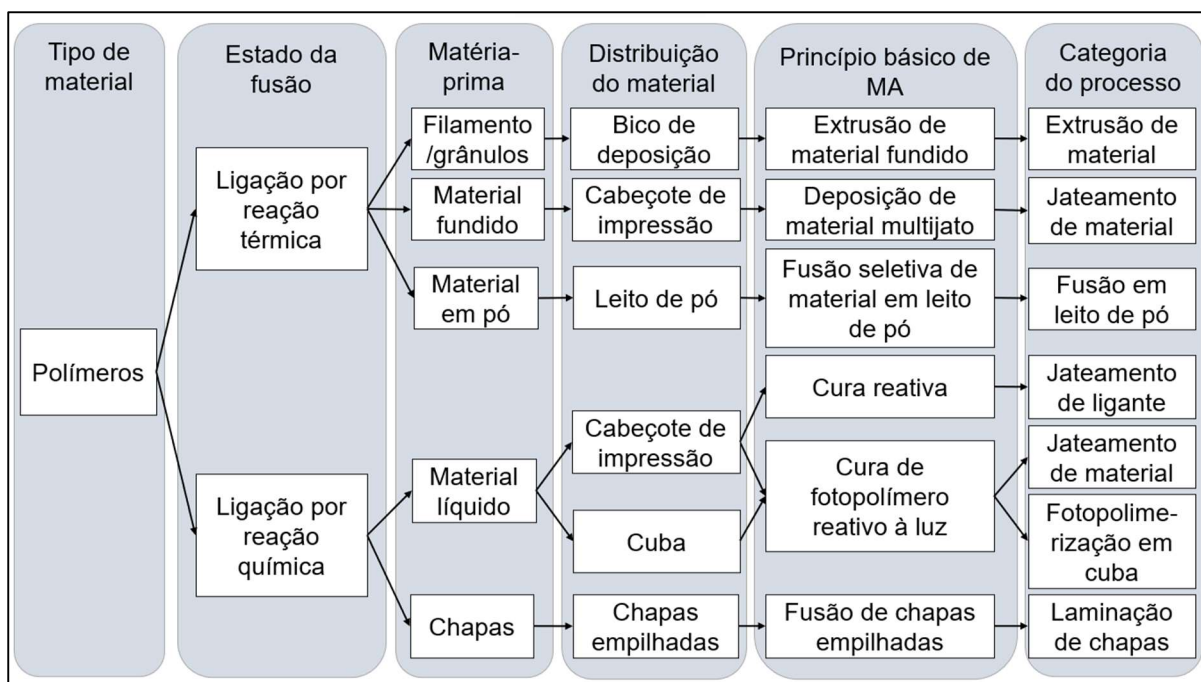


Figura 3. Visão geral dos princípios de processamento por AM em etapa única para materiais poliméricos. Fonte: Adaptado de ISO/ASTM 52900:2021(E)

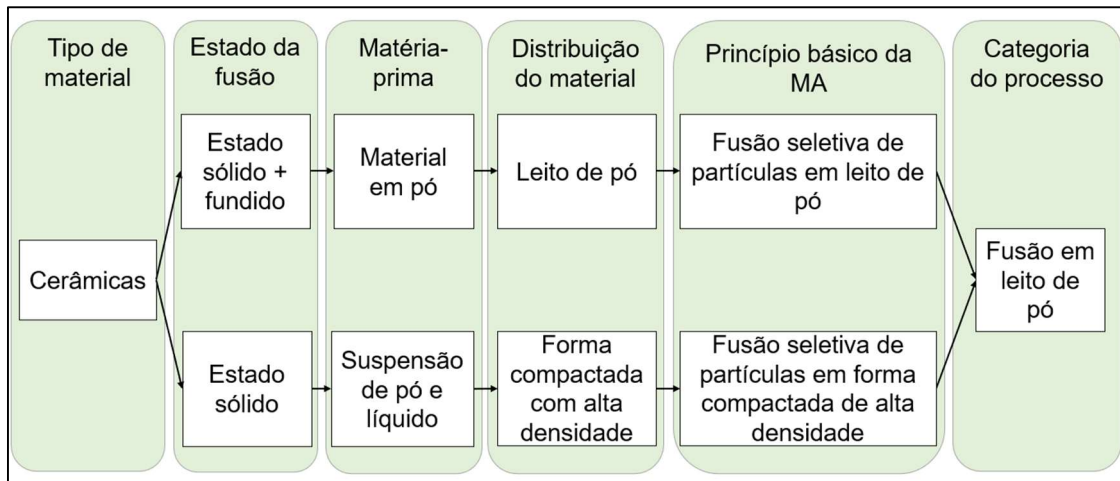


Figura 4. Visão geral dos princípios de processamento por AM em etapa única para materiais cerâmicos. Fonte: Adaptado de ISO/ASTM 52900:2021(E)

Alternativamente, existem os processos com múltiplas etapas em que a geometria da peça é obtida no processo primário e a consolidação das propriedades acontece posteriormente em um processo secundário. Neste caso, a Figura 5 representa os princípios de AM para materiais metálicos, cerâmicos e compósitos.

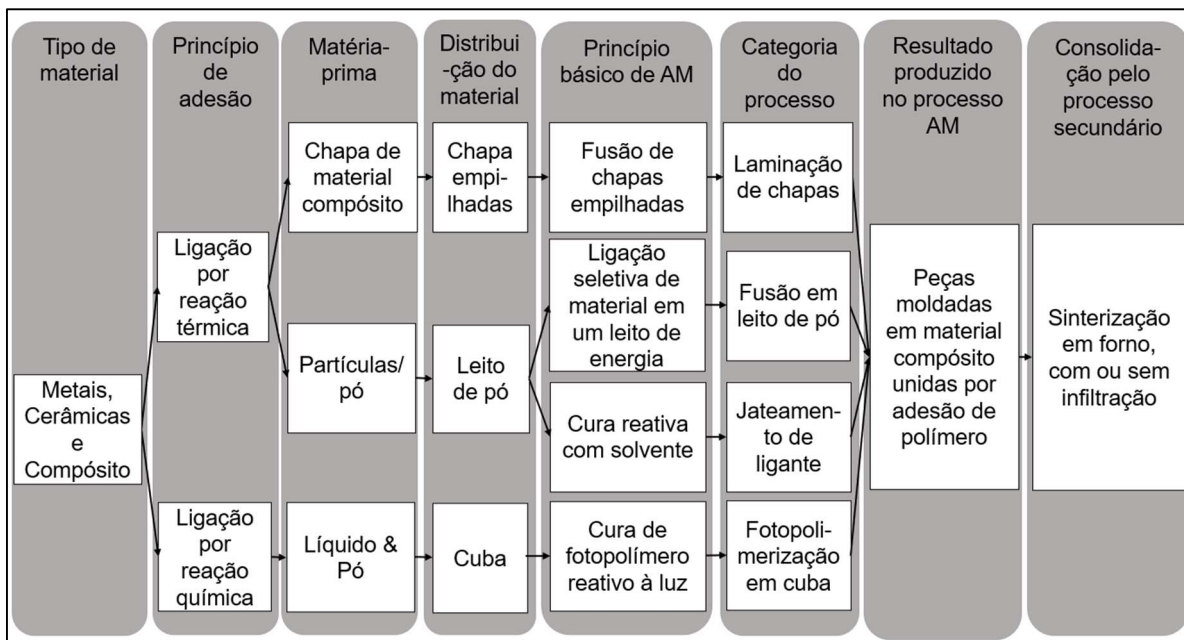


Figura 5. Visão geral dos princípios de processamento por AM em etapa múltipla para materiais metálicos, cerâmicos e compósitos. Fonte: Fonte: Adaptado de ISO/ASTM 52900:2021(E).

2.1.1 Técnicas de fabricação por Manufatura Aditiva

No início dos anos de 1990, foram categorizados diversos tipos de processos de manufatura aditiva. Baseou-se, para tanto, em três perspectivas de materiais ou sistemas (*liquid-based*, *powder-based* e *solid-based*) e em técnicas de construção de camadas impressas em 2D ou diretamente em 3D (Gao et al., 2015).

A ASTM International classifica as tecnologias de AM em sete categorias, conforme norma ISO/ASTM 52900(E): [1] *material extrusion* (extrusão de materiais), [2] *powder bed fusion* (sinterização de pó), [3] *vat photopolymerization* (fotopolimerização em cuba), [4] *material jetting* (jateamento de materiais por gotículas), [5] *binder jetting* (jateamento de aglutinante, deposição de ligante líquido para material em pó), [6] *sheet lamination* (laminação de chapas), e [7] *directed energy deposition* (deposição de energia direcionada, aplicando energia para fusão do material). Nas seções a seguir, tem-se um breve histórico sobre o desenvolvimento das categorias e características das AM comercialmente disponíveis.

2.1.1.1 Extrusão de Materiais

Desenvolvido por volta de 1988 por Scott Crump, cofundador da empresa Stratasys, Ltd., como processo que criava camadas a partir da extrusão mecânica sobre um substrato de materiais termoplásticos fundidos. Este método foi registrado como Modelagem por Deposição do Fundido (do inglês, *Fused Deposition Modeling* - FDM®), e requer temperatura de operação relativamente alta. As peças impressas por este método apresentam acabamento com bastante rugosidade (P. M. Pandey et al., 2003), apresentam defeitos estruturais, como porosidades, que podem comprometer as propriedades da peça (Agarwala et al., 1996). Trata-se de sistemas com menor custo e com bastante flexibilidade de uso, fatores estes que tem significado o aumento de seu uso e de sua popularidade mesmo junto à comunidade não-especializada (Gao et al., 2015).

A maioria dos sistemas de AM por extrusão utiliza materiais poliméricos, no entanto, tem-se avançado com esta técnica para processamento de cerâmicas (Travitzky et al., 2014) e de pasta metálicas (Dayam et al., 2022).

2.1.1.2 Sinterização de pó

As técnicas de sinterização de pó em leito utilizam um feixe com energia suficiente para seletivamente fundir o material em pó em um leito. A fonte de energia pode ser um laser ou feixe de elétrons. Depois que uma camada é escaneada, a próxima camada de pó é espalhada por meio de um mecanismo de rolagem. A camada subsequente é escaneada e fundida à camada anterior (Hagihara & Nakano, 2022).

A sinterização de pó em leito com polímero foi inicialmente desenvolvida por Deckard e Beaman, em meados da década de 1980, para processar poliamidas e compósitos poliméricos (Beaman & Deckard, 1990). O processo também pode ser usado para impressão de peças em cerâmicas, como óxido de alumínio (Pfeiffer et al., 2019) ou carbetos de silício (Ur Rehman et al., 2022) ou hidroxiapatita (Bulina et al., 2021), e em metais, como ligas de Titânio Ti-6Al-4V (Chen et al., 2021), ligas Níquel-Lítio (Lv et al., 2022). As peças impressas requerem pós-processamento em alta temperatura para sinterizar completamente o material estrutural (Hagihara & Nakano, 2022).

Sinterização direta de metal a laser (DMLS), fusão seletiva a laser (SLM) e fusão por feixe de elétrons (EBM) são as técnicas de fusão de pó de metal mais populares. Trata-se de técnicas desenvolvidas na década de 1990 e tornadas comercialmente disponíveis a partir de 2005 pelas empresas EOS GmbH e Arcam AB, da Alemanha e Suécia, respectivamente (ISO/ASTM 52900:2021(E)). O processo de fabricação é feito em vácuo ou em atmosfera inerte para evitar a oxidação do metal. As peças DMLS e EBM são totalmente densas com alta resistência e rigidez.

2.1.1.3 Fotopolimerização em cuba

Em 1984, Charles Hull da empresa *3D system Corp.* desenvolveu o primeiro sistema de MA comercial usando o método de estereolitografia (SLA), em que um laser ultravioleta foi utilizado para polimerizar seletivamente resinas poliméricas curáveis por UV e, assim, criar uma camada de material solidificado (Cooper, 2001). Camadas adicionais são subsequentemente depositadas e curadas até que se obtenha a peça completa.

A técnica de Fotopolimerização em cuba permite a produção de peças com recursos em microescala, com alta resolução e com excelente acabamento superficial (Huang et al., 2020), no entanto, essas vantagens impuseram requisitos rigorosos de seleção de polímero com baixa viscosidade e com foto-reatividade, sendo os polímeros com grupos acrilatos e com baixa massa molecular desejáveis (Taormina et al., 2018). A foto-reticulação com irradiação UV requer tempos de cruzamento rápidos, definidos como o tempo necessário para o módulo de armazenamento (G') exceder o módulo de perda (G'') para polímeros viscoelásticos (Weyhrich et al., 2023).

As desvantagens deste método são os erros de processo devido à sobrecura, formato da linha digitalizada e os altos custos dos suprimentos e materiais necessários (Wong & Hernandez, 2012). Devido à sua dependência da fotopolimerização, esta tecnologia é inerentemente limitada aos materiais fotopoliméricos (Gao et al., 2015).

2.1.1.4 Jateamento de Materiais

Trata-se de uma técnica semelhante à tecnologia de impressão a jato de tinta, que transfere gotículas de tinta para o substrato de papel de maneira gota a gota. No processo de MA por jateamento de materiais, são depositadas cera e/ou fotopolímero por jateamento, gota a gota, em um substrato (Gülcan et al., 2021). A mudança de estado das gotas ejetadas ocorre por meio de aquecimento ou fotopolimerização. Pesquisadores tentaram o jato de tinta direto de suspensões de nanotintas de cerâmica (Lang et al., 2020), metais (Bai & Williams, 2015) e semicondutores (Elliott et al., 2013) para criar peças finais com funcionalidade adicional. No entanto, devido às limitações de viscosidade dos fluidos de processamento via jato de tinta, as suspensões têm uma concentração relativamente baixa de partículas sólidas (Gao et al., 2015).

2.1.1.5 Jateamento de aglutinante ligante

Este método foi estudado pela primeira vez no MIT (*Massachusetts Institute of Technology*) e comercializado pelas empresas Z Corporation e ExOne. Nesta técnica, um polímero líquido é depositado seletivamente em um leito de pó, de forma que a gota de polímero jateada se infiltra na superfície do pó, resultando em um aglomerado

prévio de pó impresso. O recobrimento ocorre via espalhamento de pó, como na técnica de Sinterização de pó (Sachs et al., 2003). Qualquer material em pó que possa ser espalhado e molhado eficientemente pelo aglutinante jateado pode ser processado por esta tecnologia. Pesquisadores usaram essa tecnologia para processar uma variedade de metais (Sachs et al., 2003), cerâmicas (Diener et al., 2022), moldes de fundição (Păcurar et al., 2021) e materiais poliméricos (Wilts et al., 2019).

2.1.1.6 Laminação de Chapas

A empresa Helisys Inc. (atualmente chamada Cubic Technologies) desenvolveu sistemas MA utilizando fabricação de objetos laminados (LOM) em 1986, sendo esse processo patenteado em 1987 (Himmer et al., 1999). As vantagens do LOM incluem baixa tensão interna, baixa fragilidade das peças, bom acabamento superficial e menor custo com materiais, com equipamentos e com processos (Dermeik & Travitzky, 2020). O processo MA de laminação de chapas também foi empregado para criar peças metálicas cortando, empilhando e soldando laminados metálicos perfilados (Gao et al., 2015). Em 1999, Himmer, Nakagawa e Anzai (1999) apresentaram pela primeira vez o ferramental de laminação rápida para fabricação de chapas metálicas. Desde, então, de acordo com Gao et al (2015), muitos esforços de pesquisa foram feitos para minimizar o efeito escada e para melhorar a união das chapas durante o processo. Neste sentido, tem-se utilizado soldagem ultrassônica de chapas metálicas para produzir estruturas metálicas funcionais (Chang et al., 2020).

2.1.1.7 Deposição de energia direcionada

Nos processos MA de Deposição com Energia Direcionada (DED), material em pó ou fios metálicos são alimentados diretamente no ponto focal de um feixe de energia para ocorrer a fusão. Trata-se de máquinas de soldagem com movimento tridimensional multi-eixo (Guan & Zhao, 2020).

A Modelagem de rede a laser - *Laser Engineered Net Shaping* - (LENS) foi desenvolvido em 1995 no Sandia National Laboratories, e é comercializado pela empresa Optomec. As peças manufaturadas por LENS podem ser utilizar materiais

heterogêneos, com controle das propriedades desejadas (Ahn, 2021) obtido com o controle da microestrutura (Nezhadfar et al., 2022).

Também foram desenvolvidos sistemas DED alimentados com fio (Kisielewicz et al., 2021). Lasers e feixes de elétrons são as fontes de energia direcionada comumente utilizadas. A deposição de energia direcionada pode atingir até 99,9% de densidade teórica do material. Devido à fusão local e resfriamento rápido, a microestrutura resultante consiste em peças com grãos bem refinados, geralmente com resistência 30% maior do que aquelas fabricadas por fundição. Este processo é exclusivamente aplicável ao reparo de peças, pois a parte danificada de uma peça pode ser restaurada seletivamente (Wilson et al., 2014). Outra vantagem desses processos é a capacidade de adicionar revestimentos a superfícies existentes, o que pode melhorar o desempenho tribológico de peças de engenharia (Roy et al., 2022).

2.1.2 Classificação dos processos de AM pela ISO/ASTM 52900:2021

Cada categorias de AM mencionadas anteriormente denotam tecnologias distintas, que diferem entre si pelo tipo de material e fonte de energia utilizada no processo de impressão, resultando em vantagens e desvantagens entre si. A Tabela 1 apresenta a classificação dos processos de AM de acordo com a norma ISO/ASTM 52900:2021.

Tabela 1. Classificação dos processos de manufatura aditiva conforme ISO/ASTM 52900:2021

Categoria	Tecnologia	Material	Fonte de energia	Pontos positivos <i>Pontos Negativos</i>
<i>Material Extrusion</i> Extrusão de Materiais	Modelagem por deposição do fundido (FDM)	-Termoplásticos -Pasta Cerâmicas -Pasta Metálica	Térmica	-Menor custo dos equipamentos de extrusão, possibilidade de uso de compósitos <i>-Resolução limitada da peça, acabamento superficial ruim</i>
<i>Powder Bed Fusion</i> Sinterização de pó	Sinterização Seletiva por laser (SLS)	Poliamidas / Polímeros	Feixe de laser com alta potência	-Alta acuracidade e riqueza de detalhes na peça, peças completamente preenchidas/densa, Alta resistência mecânica, possibilidade de reciclagem <i>-Necessidade de estrutura de suporte</i>
	<i>Sinterização de metal direta com laser</i> (DMLS)	-Pó metálico atomizado (aço inoxidável, cobalto, cromo, titânio Ti6Al-4V)		
	<i>Fusão Seletiva por laser</i> (SLM)	-Pó cerâmico		
	Fusão com feixe de elétrons (EBM)		Feixe de elétrons	
<i>Vat Photo-polymerization</i> Fotopolimerização em cuba	Estereolitografia (SLA)	-Fotopolímeros -Cerâmicas (alumina, zircônia, P2T)	Laser Ultra-violeta	-Alta velocidade de processamento, Boa resolução <i>-Supercura, alto custo de suprimentos e de materiais</i>
<i>Material Jetting</i> Jateamento de Material	Impressão com jato de tinta	-Fotopolímeros -Ceras	Energia Térmica / Fotocura	-Impressão com multi-materiais, bom acabamento superficial <i>-Baixa resistência mecânica</i>
<i>Binder Jetting</i> Jateamento de aglutinante ligante	Impressão indireta com jato de tinta (Binder 3DP)	-Pó polimérico -Pó Cerâmico -Pó Metálico	Energia Térmica	-Impressão de objetos coloridos, possibilidade de uso de ampla gama de materiais <i>-Necessário infiltração no pós-processamento, alta porosidade nas peças acabadas</i>
<i>Sheet Lamination</i> Laminação de chapas	Fabricação de objetos laminados (LOM)	-Filme plástico -Chapa metálica -Fita cerâmica	Feixe de laser	-Ótimo acabamento superficial, menor custo de materiais, de equipamentos e de processo <i>-Dificuldade para recortar a peça</i>
<i>Directed Energy Deposition</i> <i>Deposição de Energia Direcionada</i>	-Modelagem de malha projetada a laser (LENS) - Soldagem por feixe de elétrons (EBW)	Pó metálico fundido	Feixe de laser	-Possível reparar danos e recuperar peças usadas <i>-Necessário pós-processamento</i>

Fonte: adaptado de Gao et al (2015)

Este trabalho utiliza tecnologia de manufatura aditiva com extrusão de material polimérico, com extrusora plastificante monorosca em processo contínuo, com alimentação do tipo *Flood Fed*, responsável pela fusão, plastificação, mistura, homogeneização e transporte da formulação polimérica até a matriz da extrusora/bico de impressão, com deposição de camadas simultaneamente à extrusão.

2.2 MANIPULADORES ROBÓTICOS E AUTOMAÇÃO DA MANUFATURA

A manipulação robótica na manufatura possui três vertentes que, apesar de iniciarem de forma independente, convergiram para o conceito atual de manipulação robótica (M. Mason, 2012).

A primeira vertente são os teleoperadores, ou manipuladores operados remotamente, em que houve evolução a partir de simples pinças para manipuladores mestre-escravo em 1945. A motivação para este desenvolvimento foi a necessidade de manuseio de materiais radioativos sem a presença de humanos no mesmo ambiente (Sheridan, 1989). Exemplos contemporâneo de uso de manipuladores telerobóticos estão presentes em veículos espaciais, em manipulação de explosivos e em cirurgias médicas (Hokayem & Spong, 2006).

Uma segunda vertente teve início com os avanços na eletrônica e na computação que viabilizou o controle numérico de máquinas, como tornos e fresadoras, inspirando a invenção de um manipulador controlado numérico (Devol Jr., 1961). Os primeiros robôs industriais, o Unimate que foi comercializado pela empresa Unimation, foram predominantemente utilizados para automação de fábricas e linhas de montagem, porém, também foi empregado, por exemplo, para controlar o movimento de câmeras e imagens médicas e manipulação de dispositivos com substâncias radioativas (Adler Jr. et al., 1997).

Já a terceira vertente originou-se da pesquisa acadêmica em robótica. A partir de 1960 foram feitos desenvolvimentos em modelos dinâmicos, em planejamento e controles automáticos, e em modelos cinemáticos para aplicação de manipuladores (Paul, 1981). Os estudos neste campo influenciaram e contribuíram para o crescimento da robótica industrial e da telerobótica, incluindo a manipulação em micro e em nanoescala (Kube & Hong Zhang, 1993), manipulação de enxames (Werfel et al., 2014), e a manipulação em ambientes antrópicos com manipuladores móveis (Brock et al., 2016).

Alguns dos principais elementos da manipulação robótica são listados a seguir (M. T. Mason, 2018):

- Movimento programado;
- Movimento compatível;
- Manipulação estruturada de *pick-and-place*;
- Manipulação não-estruturada de *pick-and-place*;
- Planejamento de caminhos;
- Pinças de uso geral;
- Planejamento de pose de preensão e posicionamento;
- Montagem mecânica e mecânica de tarefas;
- Manipulação manual;
- Manipulação não-compreensível.

A automação da manufatura está, portanto, intrinsecamente ligada aos manipuladores robóticos. A comunidade de pesquisa em MA está explorando o uso de robôs para superar as limitações das máquinas de MA tradicionais. Uma das grandes vantagens é a possibilidade de deposição de material fora do plano, seja utilizando máquinas CNC Multieixos (quatro ou mais eixos), seja com o uso de robôs. Apesar de os robôs exigirem investimento inicial mais alto, proporcionam maior flexibilidade e escala de uso (Bhatt et al., 2020). Algumas capacidades de MA associado com robótica são (Bhatt et al., 2020):

- MA multidirecional, para ajudar a evitar ou reduzir o efeito escada ou de delaminação quando submetida a forças de tração ou cisalhamento. Em alguns casos, pode-se reduzir a necessidade de estruturas de suporte;
- Camada de conformação na MA, que visa gerar camadas ao longo da curvatura de modelos de casca com paredes finas, melhorando a adesividade do material;
- Montagem de componentes pré-fabricados em MA, o que se torna importante para combinar peças fabricadas por MA com outras fabricadas por outros métodos;
- MA sem suporte, o que possibilita fabricar peças salientes ou inclinadas em

relação ao plano horizontal

- MA para peças de grande porte.

2.2.1 Contribuições da tecnologia de automação nos processos de MA

Uma das principais tecnologias que contribuíram para o desenvolvimento da MA foi o desenvolvimento do CNC, de sensores e de atuadores necessários, pois permitiu projetar máquinas simples que fossem capazes de depositar material com precisão, camada por camada (Gibson et al., 2015).

Com o avanço e a popularização das técnicas de MA, e com a integração da tecnologia da informação com os processos de fabricação preconizados pela indústria 4.0 novas formas de relacionar a automação com a MA surgiram (Zheng et al., 2018). Embora os tipos mais comuns de impressoras 3D sejam compostos por máquinas do tipo cartesiano, majoritariamente com três ou quatro graus de liberdade, a utilização de manipuladores robóticos com seis eixos (ou mais) é uma tendência recente que aproveita a flexibilidade e a repetibilidade destes robôs para impressão 3D (Shembekar et al., 2019). Equipamentos típicos para MA só podem utilizar movimento de translação para deposição de material, o que restringe a possibilidade de impressão 3D em múltiplos planos (Ishak & Larochele, 2019). A utilização destes robôs permite a deposição não-plana de material o que melhora a deposição superficial, minimizando o efeito escada que aparece na deposição camada por camada (Isa & Lazoglu, 2019). Nesse sentido, o uso da tecnologia de automação pode ter um impacto importante na qualidade do produto, bem como na flexibilidade de fabricação de peças customizadas de alto desempenho. Urhal et al. (2019) apresenta uma breve revisão sobre o tema da manufatura aditiva assistida por robôs onde é possível entender o impacto desses sistemas na redução do tempo de colocação no mercado e na melhoria da customização dos produtos.

2.3 BLENDA E COMPOSTOS POLIMÉRICOS EM EXTRUSÃO MONOROSCA

Devido a sua versatilidade e aplicabilidade, extrusoras são equipamentos muito importantes para a indústria de processamento de materiais poliméricos (Rauwendaal, 2014). O processo de extrusão é utilizado para fabricação de produtos e componentes como: tubos, perfis, chapas, filmes (soprados ou planos), filamentos

(mono ou multicomponente), recobrimentos de fios e cabos, além de fabricação de blendas e compostos poliméricos, em que há a incorporação de aditivos, cargas, polímeros distintos, dentre outros (V. Pandey & Maia, 2021). Extrudar significa empurrar ou forçar para fora, desta forma, um material extrudado é, forçadamente, empurrado através de uma abertura, chamada de matriz de extrusão, adquirindo a forma geométrica (perfil) da abertura. (Rauwendaal, 2014). A Figura 6 apresenta o esquema com os principais componentes do processo de extrusão.

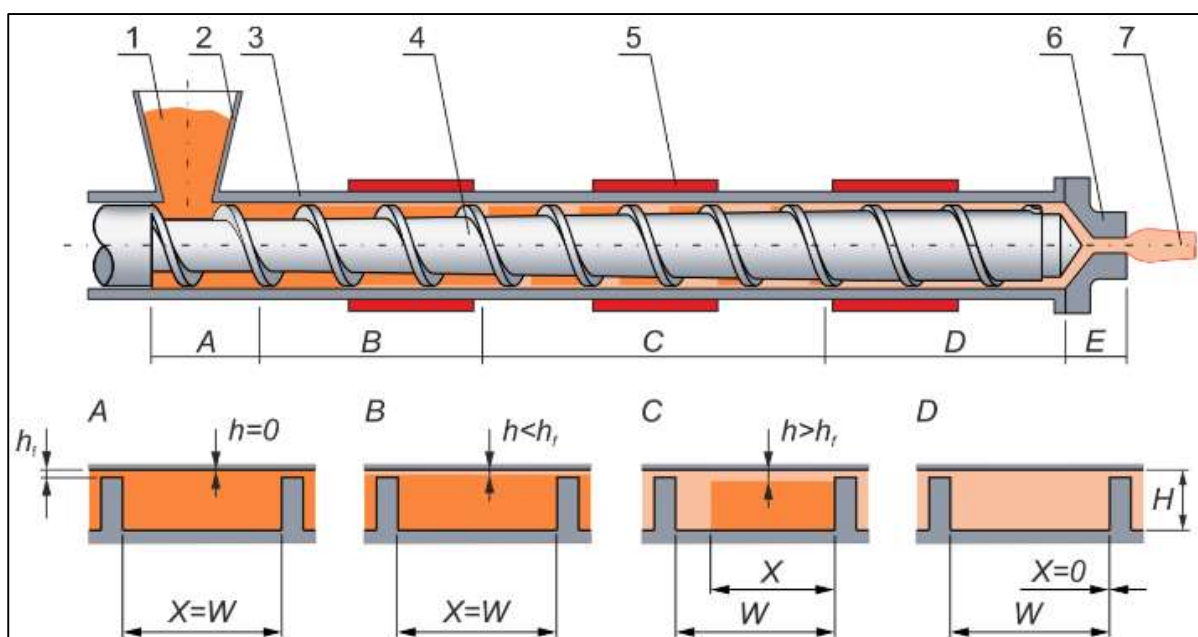


Figura 6. Esquemática do processo de extrusão. Fonte: Wilczynski et al (2019, p.2)

Componentes:	1-polímero sólido; 2-funil de alimentação; 3-barril ou cilindro; 4-Rosca; 5-Resistencia de aquecimento; 6-Matriz; 7-Produto extrudado.
Zonas de Extrusão:	A-transporte de sólidos; B-pré-fusão (zona de atraso); C-fusão; D-transporte do fundido; E - fluxo do fundido na matriz,
Geometria	X -largura do leito do sólido; W-largura do canal da rosca; H-altura do canal da rosca; h_f —folga entre as aletas da rosca e o cilindro; h—espessura do polímero fundido.

Polímeros podem ser dosados na extrusora no estado fundido ou sólido. Quando ele é adicionado no estado sólido, é necessária a fusão para que ocorra o transporte do polímero até a matriz da extrusora. Neste caso, trata-se da Extrusão Plastificante (do inglês, *plasticizing extrusion*). Quando o polímero é adicionado já no

estado fundido, a extrusora tem a função de conduzir a massa polimérica e bombeá-la através da matriz, sendo este processo denominado Extrusão do fundido (do inglês, *Melt Fed Extrusion*) (Rauwendaal, 2014).

Extrusoras podem ser classificadas quanto a quantidade de roscas que possuem, sendo monoroscas (do inglês, *single-screw extruder* - SSE) ou múltiplas-roscas (do inglês, *multi-screw extruder*) (Rauwendaal, 2014). No caso das extrusoras com múltiplas roscas, as dupla-roscas (do inglês, *twin-screw extruders*) são as mais comuns.

As extrusoras monoroscas possuem as seguintes vantagens quando comparadas as com múltiplas roscas: menor custo de aquisição, robustez e confiabilidade, boa relação custo/desempenho (Rauwendaal, 2014), sistema construtivo mais simples (Hyvärinen et al., 2020), e proporciona boa produtividade (V. Pandey & Maia, 2021). Neste comparativo, as desvantagens das extrusoras monorosca são: maior propensão para obstrução do fluxo do polímero (Hyvärinen et al., 2020), menor capacidade de mistura (Feuerbach & Thommes, 2021) e o processo de fusão acontece de maneira mais lenta (K. Wilczyński et al., 2019). A combinação entre menor capacidade de mistura e fusão mais lenta pode comprometer as características e propriedades do produto extrudado.

A operação de mistura da formulação polimérica é um fator importante quanto a qualidade e consistência produtiva de produtos manufaturados por extrusão (Rauwendaal, 1991) e determina as propriedades finais de blendas poliméricas e compósitos (Boran et al., 2016). Na mistura da formulação polimérica, é necessário dispersão e distribuição dos componentes, considerando a dispersão (separação) dos componentes da matriz polimérica, seguido da distribuição espacial (partilha) dos componentes na fase principal (Boran et al., 2016). A qualidade da mistura pode ser controlada através da escolha da geometria da rosca da extrusora (Gaspar-Cunha et al., 2022).

O tipo de alimentação da extrusora pode influenciar na mistura durante o processo de extrusão. De acordo com Rauwendaal (2014), em situações ou projetos em que uma extrusora monorosca é demandada para operações de mistura e compoundagem, é preferível que o sistema de alimentação seja do tipo *starve fed* (alimentação forçada) em detrimento ao tipo *Flood Fed* (alimentação com funil cheio). Na alimentação *flood fed*, o funil de alimentação da extrusora fica completamente cheio com a matéria-prima, e o movimento da rosca carrega o material para dentro

da extrusora. Isso resulta em maior pressão dentro da extrusora que pode gerar aglomeração de partículas finas, impossibilitando a dispersão dos aglomerados formados. Já na alimentação *starve fed*, um sistema de alimentação secundário dosa a matéria-prima na extrusora principal. Neste caso, a pressão dentro da extrusora é menor e, ainda, pode ser controlada pelo ajuste da taxa de alimentação secundária ou pela velocidade da rosca principal. Como resultado, há menor risco de formação de aglomerados com o sistema *starve fed* (Rauwendaal, 2014). Em extrusoras com alimentação *starve fed*, o polímero é alimentado através de um alimentador secundário, neste caso, a produtividade da extrusora principal (*output*) é determinada pelo alimentador, independente da velocidade da rosca da extrusora.

A Figura 7 apresenta os modelos de fusão conforme tipo de alimentação da extrusora, *starve fed* e *flood fed*.

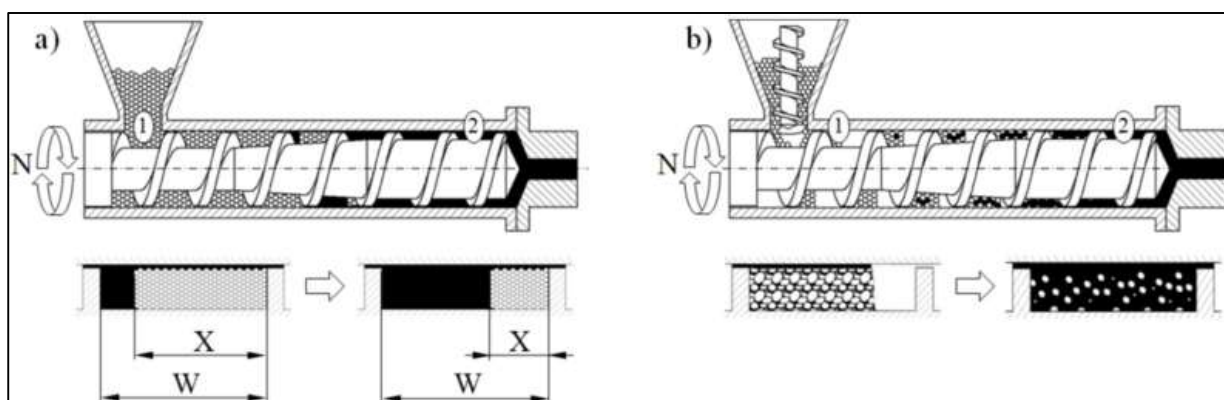


Figura 7. Modelos de fusão conforme tipo de alimentação da extrusora.

(a) Extrusora Flood Fed; b) Extrusora Starve Fed

(1) Região de condução de sólidos; (2) Região de condução do fundido

(X) Largura do leito do sólido; (W) largura do canal da rosca.

Fonte: Wilczyński e colaboradores (2017)

Este trabalho utiliza extrusora plastificante monorosca, em processo de extrusão contínua, com alimentação do tipo *Flood Fed*, responsável pela fusão, plastificação, mistura, homogeneização e transporte da formulação polimérica até a matriz da extrusora, com deposição simultânea de camadas em processo de impressão em manufatura aditiva.

2.4 CRISTALIZAÇÃO DE POLÍMEROS

A cristalização de polímeros ocorre quando há transformação de uma estrutura que se encontra em estado aleatório (estado amorfo) para uma estrutura ordenada (cristalitos). Trata-se de um processo que consiste no alinhamento das macromoléculas poliméricas, que inicialmente estão em estado de conformação aleatórias de equilíbrio, e posterior organização em um arranjo tridimensional regular (células unitárias). As células unitárias poliméricas são anisotrópicas (Schultz, 2001), já que existem diferenças entre as forças interatômicas ao longo da cadeia macromolecular, e entre as forças entre átomos de cadeias adjacentes (Krevelen & Nijenhuis, 2009).

2.4.1 Nucleação e crescimento de cristais

A cristalização ocorre em duas etapas: nucleação e posterior crescimento dos cristais. A formação de núcleos é necessária para que ocorra o crescimento dos cristalitos (Xing et al., 2015). A taxa de cristalização, quando a nucleação primária acontece e é o produto da nucleabilidade (probabilidade de nucleação ou fator de nucleação) pela transportabilidade (auto-difusibilidade de cadeias e fragmentos de cadeias poliméricas ou fator de transporte). Esta afirmação é válida também para a nucleação primária em fusão ou solução, e para o crescimento dos cristalitos, que é uma sequência repetida de nucleação superficial e crescimento da superfície (Androsch et al., 2017).

O início da cristalização se dá por uma mudança no estado termodinâmico do sistema, por exemplo com a redução da temperatura abaixo de um valor crítico, pela supersaturação de soluções a partir da evaporação ou, ainda, pelo aumento da pressão hidrostática (Bourque, 2017). Desta forma, para induzir a cristalização é necessário reduzir a temperatura do fundido para temperaturas abaixo da temperatura de fusão T_m do material, situação em que a energia livre do cristal é menor que a energia livre do fundido e a cristalização prossegue para minimizar a energia livre total do sistema. Especialmente para materiais poliméricos, as limitações cinéticas prolongam ou até impedem a formação da fase cristalina, sendo que abaixo da temperatura de transição vítrea T_g as cadeias poliméricas não possuem mobilidade

para se rearranjar, impedindo a cristalização de ocorrer. Assim, a cristalização deve ocorrer no seguinte intervalo de temperaturas: $T_g < T < T_m$ (Bourque, 2017).

O processamento de polímeros semicristalinos, como PLA e PCL, acontece em temperatura de processo acima da temperatura de fusão (T_m). Em temperatura acima de T_m , as macromoléculas poliméricas estão no estado amorfo descrito por Schultz (2001), Krevelen e Nijenhuis (2009). Para que ocorra a cristalização, a temperatura deve ser reduzida para o intervalo entre a T_m e a T_g , uma vez que abaixo de T_g , não há mobilidade molecular para rearranjo e organização das cadeias poliméricas, e acima da T_m , o material está fundido (amorfo) (Sanchez et al., 2019).

2.4.2 Modelos de Cristalinidade em polímeros

Os polímeros não são completamente cristalinos, já que não formam células cristalinas perfeitas. Desta forma, considera-se o termo “grau de cristalinidade” ao se referir a materiais poliméricos (Shenoy, 1999), sendo que este termo denota a uma mescla de regiões ordenadas (pequenos cristalitos), aleatoriamente distribuídas e unidas por regiões não-ordenadas (amorfas) (Krevelen & Nijenhuis, 2009).

Existe uma evolução no pensamento sobre o conceito da teoria de cristalização de polímeros. De maneira resumida, temos:

- o primeiro é o modelo de micela com franjas (do inglês, *fringed micelle model*), proposto por Hermann e colaboradores em 1930, em que coexistem regiões ordenadas (pequenos cristalitos) e regiões amorfas, e uma mesma macromolécula faz parte de ambas (Krevelen & Nijenhuis, 2009), devido à magnitude de seu comprimento que é muito maior que a dimensão da célula unitária (Schultz, 2001). A Figura 8 representa o modelo de micela com franjas.

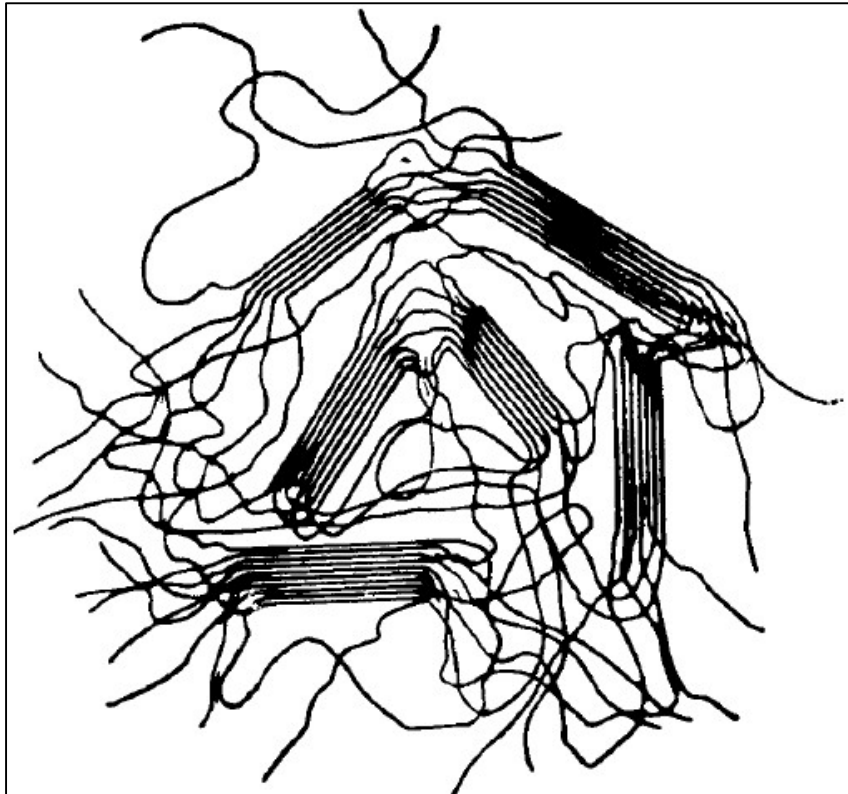


Figura 8. Representação do modelo de cristalização de micela com franjas de Hermann e colaboradores. Fonte: Krevelen e *Nijenhuis* (2009)

- O segundo é o modelo de paracristalinidade (do inglês, *paracrystallinity model*), proposto por Hosemann em 1950, em que as regiões amorfas são consideradas sítios de defeitos na célula unitária, com desordem estatística. Neste modelo, as propriedades e fenômenos que acontecem no polímero como fluência, recristalização e fratura, são decorrentes dos movimentos de discordâncias (Krevelen & Nijenhuis, 2009). A Figura 9 representa o modelo de paracristalinidade de Hosemann.

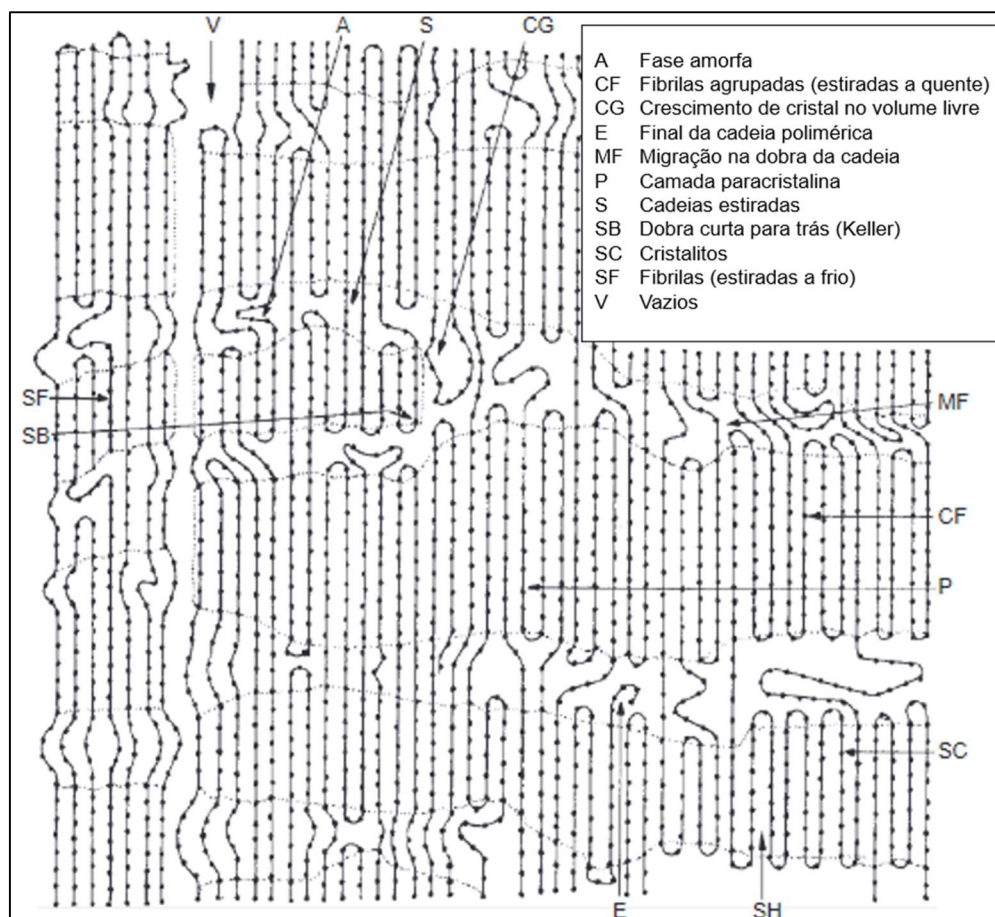


Figura 9. Representação do modelo de paracristalinidade de Hosemann

Fonte: adaptado de Krevelen e Nijenhuis (2009)

O modelo de micelas com franjas é aceito para polímeros com baixo grau de cristalinidade, já o modelo de paracristalinidade é aceito para polímeros com grau intermediário de cristalinidade (Krevelen & Nijenhuis, 2009). Ainda de acordo com os autores, para polímeros altamente cristalinos não há qualquer evidência da existência de regiões amorfas discretas. Neste caso, o modelo de micela com franjas deve ser rejeitado, enquanto o modelo de paracristalinidade é aceitável.

Atualmente é aceito que a morfologia de um polímero depende das contribuições de três macro conformações diferentes: (a) macromolécula irregularmente dobrada como encontrada no estado vítreo, (b) a cadeia dobrada, como encontrada em estruturas lamelares e (c) a cadeia estendida. A micela com franjas (d) pode ser interpretada como uma mistura das três macro-formações (a), (b) e (c), conforme figura 10, com paracristalinidade como um extremo (Krevelen & Nijenhuis, 2009).

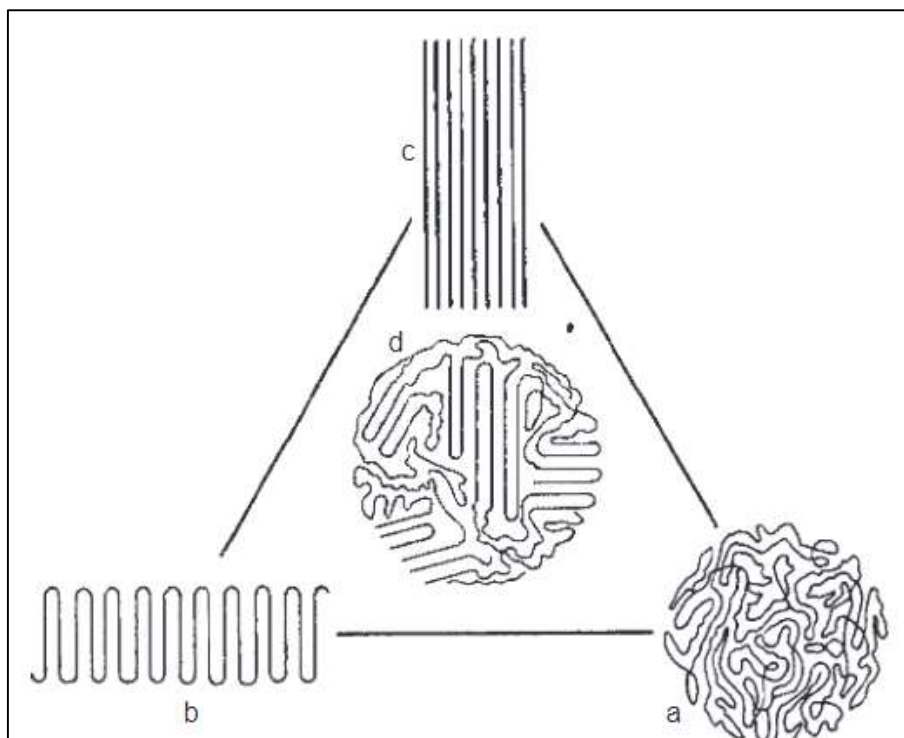


Figura 10. Representação de diferentes macro-conformações possíveis em macromoléculas lineares sólidas. (a) macromolécula aleatória; (b) cadeia dobrada, lamelar; (c) a cadeia estendida em equilíbrio; (d) micela com franjas, mistura das macro-formações. Fonte: Krevelen e Nijenhuis (2009)

Estrutura de Esferulitos

A mais proeminente organização de polímeros em escala maior que lamelas é o esferulito. Trata-se de uma estrutura de agregado esférico com tamanho (diâmetro) de submicroscópico até milimétrico, em casos extremos (Billmeyer, 1984). Esferulito é a morfologia mais comum para polímeros semicristalinos. Trata-se de uma propriedade característica desses sistemas particulares em que os núcleos primários iniciam a formação de agregados policristalinos, que são mais ou menos radialmente simétricos (Keith & Padden, 1964) apud (Rosenthal et al., 2013). Os autores Keith e Padden (1964), enfatizam que a morfologia esferulítica deriva de cristais fibrosos, exibindo crescimento radial para fora de um núcleo central, com extensa ramificação não cristalina. O crescimento do cristal radial é, portanto, essencial para a visão convencional da microestrutura do esferulito. As Figuras 11 e 12 apresentam a estrutura de esferulitos para polímeros semicristalinos.

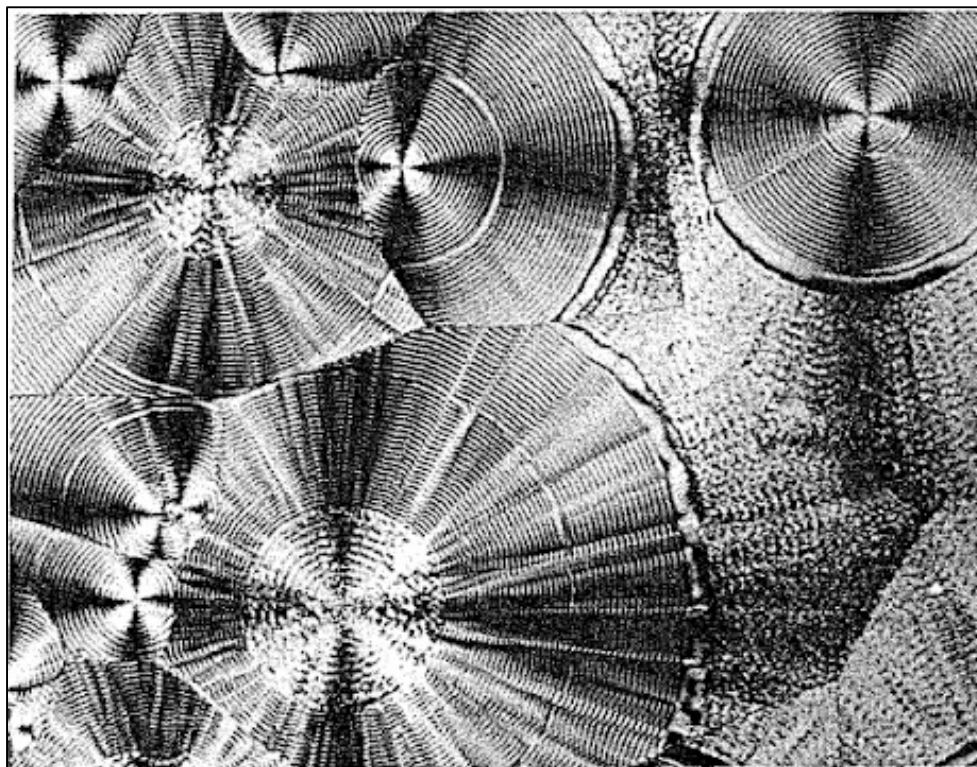


Figura 11. Estrutura cristalina de esferulitos anelados do poli-trimetileno glutarato.
Fonte: Keller (1959) apud Billmeyer (1984)

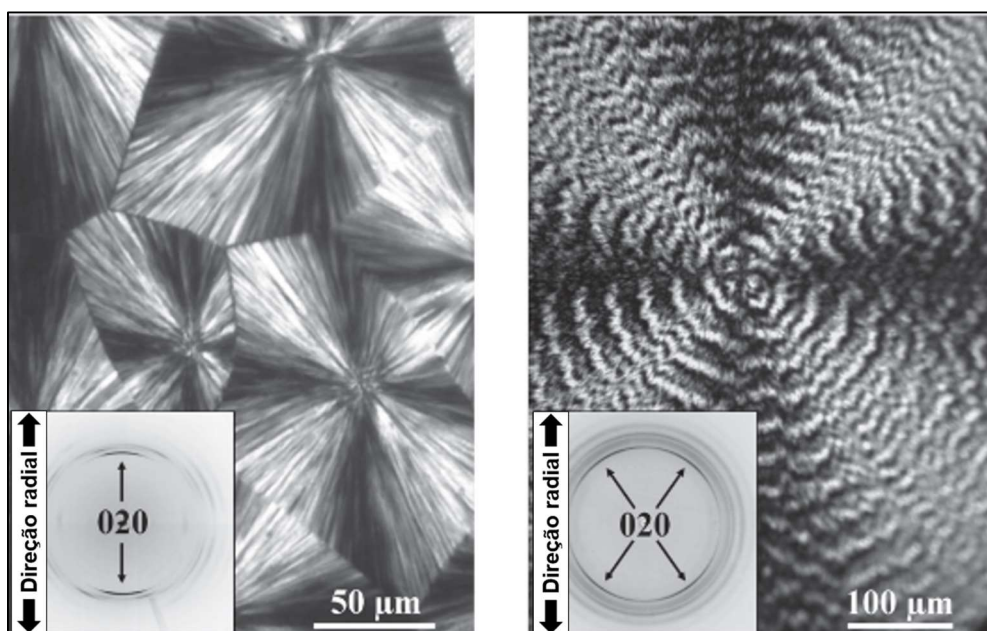


Figura 12. Imagem em microscopia ótica polarizada de filmes de polímero polipropileno aditipato cristalizados a 26°C (imagem da direita) e a 33°C (imagem da esquerda). Fonte: adaptado de Rosenthal et al (2013).

Entende-se que os esferulitos são formados pelo rearranjo de materiais cristalizados previamente na cristalização primária. Os polímeros que formam esferulitos são os que são considerados cristalinos, ao passo que polímeros amorfos não formam esferulitos. Esferulitos representam a porção cristalina do polímero, que cresce consumindo o fundido não cristalino. A iniciação do crescimento do esferulito acontece em um núcleo que pode ser uma partícula estranha - nucleação heterogênea - ou pode acontecer espontaneamente em regiões do polímero fundido - nucleação homogênea (Billmeyer, 1984).

2.5 ASPECTOS DE INFLUÊNCIA NA QUALIDADE FINAL DE PEÇAS IMPRESSAS

2.5.1 Orientação em polímeros semicristalinos

Dentre os materiais de engenharia, a orientação molecular é um fenômeno único dos polímeros e possui grande importância técnica e teórica, já que o grau de orientação das moléculas influencia as propriedades dos materiais poliméricos e é geralmente induzido, durante seu processamento. No conceito de orientação, considera-se que as unidades estruturais de um material (macromoléculas poliméricas, segmentos de macromoléculas ou, ainda, regiões cristalinas ou regiões amorfas) estão alinhadas de alguma forma, por certa distância, em uma determinada direção. Para polímeros semicristalinos, tem-se tanto a orientação de lamelas cristalinas quanto a orientação de segmentos de macromoléculas. A orientação de polímeros semicristalinos promove aumento na rigidez e na resistência mecânica (Ward, 1997).

Quando um polímero é cristalizado sem a influência de forças externas, não há orientação preferencial de suas unidades estruturais, permanecendo estas dispostas de acordo com a sua conformação aleatória de equilíbrio. Acontece que, caso esse mesmo polímero seja submetido a uma força externa de origem mecânica, elétrica ou magnética, suas unidades estruturais poderão ser alinhadas, tornando-se orientadas (Billmeyer, 1984).

O processamento de polímeros fundidos normalmente promove uma quantidade significativa de fluxo extensional, que gera impacto nas propriedades finais dos produtos com matéria-prima polimérica. Fluxos extensionais são dominantes em processos como fiação, sopro, estiramento de filmes e extrusão de

placas poliméricas. Também ocorrem em fluxos convergentes durante a moldagem por injeção e extrusão de perfis (Sanchez, 2018), sendo este último semelhante ao processo de manufatura aditiva com extrusão de polímeros. Faz-se necessário que os polímeros fundidos, para manufatura aditiva, possuam elevada resistência do fundido ao estiramento, propriedade correlacionada com a estrutura macromolecular do polímero.

A taxa de cisalhamento aplicada durante a impressão 3D influencia na porcentagem de orientação das macromoléculas poliméricas (desemaranhamento) ao longo da direção de fluxo. Maiores taxas de cisalhamento significam maiores percentuais de orientação da macromolécula, que acontece até a passagem do polímero pelo bico (matriz) do cabeçote de extrusão. Imediatamente após sair do cabeçote de extrusão, as macromoléculas poliméricas iniciam retorno ao estado de equilíbrio, ou seja, não orientado, significando o reemaranhamento das macromoléculas. Como consequência do processo de reemaranhamento, qualquer tensão residual que permaneça na camada depositada poderá comprometer as propriedades finais (mecânicas, térmicas, ópticas, dentre outras) do objeto impresso (Sanchez, 2018).

Sanchez (2018) demonstrou que as propriedades reológicas em regime permanente, dinâmico e de recuperação elástica são influenciadas pela variação da taxa de cisalhamento. Polímeros com maior elasticidade, tendem a apresentar melhor qualidade superficial de impressão, uma vez que a componente elástica permite uma maior recuperação das deformações impostas durante o processamento.

Mcilroy e Olmsted (2017) investigaram os efeitos de desemaranhamento no comportamento de solda de polímeros fundidos e concluíram que para garantir a resistência da peça final deve haver boa interdifusão e reemaranhamento do polímero fundido ao longo das interfaces entre as camadas depositadas (Mcilroy & Olmsted, 2017).

2.5.2 Propriedades reológicas e Temperatura do fundido

O entendimento das propriedades reológicas do material polimérico poderia melhorar os parâmetros de impressão no sentido de obter as propriedades finais desejadas (Sanchez, 2018).

Costa et al. (2017) estimaram a temperatura do fundido necessária para favorecer a adesão entre as camadas depositadas. Não foi considerado o comportamento reológico dos polímeros, sim apenas os principais parâmetros de processo como velocidade de extrusão, dimensões do filamento extrudado, sequência de deposição e temperatura ambiente, como forma de prever a evolução da temperatura e da adesão durante o processo de deposição até o completo resfriamento do material (Costa et al., 2017).

No estudo de Tymrak et al (2014), foram avaliadas a resistência à tração e o módulo de elasticidade de peças impressas em PLA. Concluiu-se que várias configurações de impressão utilizadas tiveram um grande efeito na estrutura e nas propriedades das amostras avaliadas, sendo que temperaturas de impressão mais elevadas proporcionaram melhor adesão entre as camadas impressas, aumentando a resistência à tração (Tymrak et al., 2014).

De acordo com Cicala et al (2017) e Yang et al (2017), a força de adesão entre as camadas individuais do material impresso é o fator mais importante para as propriedades mecânicas das peças impressas. A comparação entre amostras impressas em temperaturas do bico de impressão altas e baixas demonstraram uma diferença significativa na estrutura dos polímeros. A definição de parâmetros ótimos de impressão deve considerar que a temperatura do polímero fundido deve ser alta o suficiente para permitir uma fusão parcial da camada previamente impressa, sobre a qual o polímero fundido será depositado. Nestas condições, a difusão das moléculas entre as camadas impressas é possibilitada na região denominada linha de solda, ilustrada na Figura 13, o que melhora as propriedades mecânicas e a qualidade superficial da peça impressa (Yang et al., 2017).

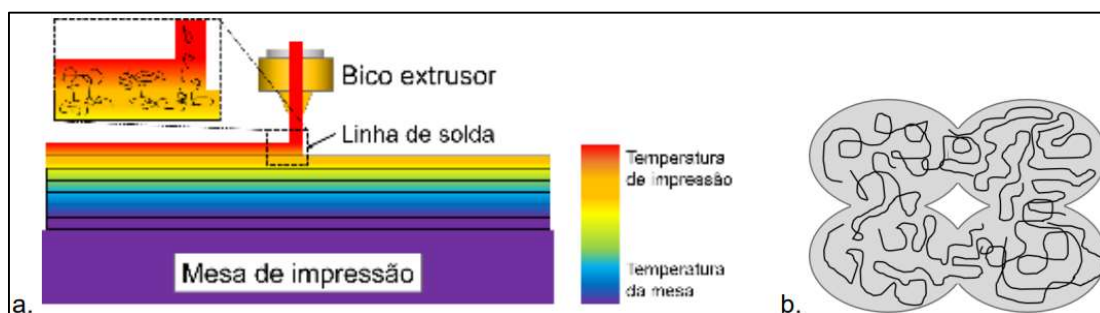


Figura 13. a.) Região da linha de solda no encontro de duas camadas sobrepostas; e b.) difusão de moléculas entre as camadas. Fonte: Sanches (2018, p. 34)

A Figura 13-b ilustra a presença de vazios entre as camadas, típicas do processo de impressão 3D, que não podem ser evitados, mesmo utilizando-se parâmetros de impressão otimizados (Cicala et al., 2017). Também é possível observar a interdifusão molecular entre as camadas impressas.

Benwood et al (2018) constataram que para peças em PLA impressas com bico a 190°C, o aumento da área dos vazios indica difusão insuficiente entre as moléculas das camadas impressas, evidenciando linhas de solda visíveis ao longo da estrutura das amostras impressas. Como consequência da falta de difusão e de consistência entre as camadas individuais, observou-se propriedades mecânicas mais baixas nas amostras impressas com temperaturas menores. Os autores também concluíram que impressões com temperaturas mais altas tanto do bico extrusor quanto da mesa de deposição, permitem que a viscosidade do polímero nas camadas impressas permaneça baixa o suficiente para favorecer o preenchimento dos espaços vazios no interior da peça, resultando em uma estrutura de preenchimento muito próxima de uma peça completamente sólida, considerado ideal. No entanto, o mesmo efeito não é observado nas camadas perímetros (mais externas), devido a intensa troca de calor do material com o ambiente. Peças impressas com temperaturas do bico extrusor ou de mesa mais baixas limitaram o processo de difusão das cadeias poliméricas, o que reduziu a adesão interfacial entre as camadas impressas (Benwood et al., 2018).

Sanchez (2018) observou que maiores temperaturas de impressão resultaram em maiores interfaces, favorecendo a adesão interfacial e o aumento do preenchimento dos espaços entre os filamentos impressos. Como consequência, as propriedades mecânicas em flexão observadas para os corpos de prova impressos em temperaturas maiores foram melhores.

2.5.3 Condições para cristalização de polímeros

O entendimento das propriedades reológicas do material pode ajudar a definir condições de impressão que garantam uma melhor qualidade superficial final e propriedades mecânicas da peça impressa. Da mesma forma, para os casos de polímeros com capacidade de cristalização, também é importante compreender o processo de formação das regiões cristalinas durante o resfriamento da peça

impressa, como forma de avaliar o efeito da cristalinidade nas propriedades de peças impressas por processos de extrusão (Sanchez et al., 2019).

No caso do PLA, as condições de cristalização influenciam diretamente as fases cristalinas formadas: α e α' . A cristalização em uma dessas fases, ou em ambas, é importante pois influenciam significativamente as propriedades finais do material, como por exemplo o ponto de fusão, a permeação aos gases e propriedades mecânicas (Androsch et al., 2017).

Sanchez (2018) observou diferentes teores de cristalinidade dependendo da região de corpos de prova impressos em PLA, indicando que os diferentes fluxos térmicos nas regiões do impresso levam a uma variação na cristalinidade ao longo da altura da peça.

2.5.4 Efeitos da cristalinidade e da viscosidade em blendas PLA/PCL

Salerno et al (2016) observou o efeito nas propriedades de peças finais impressas devido ao efeito de cristalinidade de PLA e de blendas PLA/PCL. Os resultados indicam que a composição da blenda afeta a morfologia fibrosa (em escala sub-micrônica) e a estrutura das peças impressas (*scaffolds* biomédicos para crescimento ósseo). O copolímero PCL cristaliza na forma globular com morfologia fibrosa com tamanho sub-micrônico, enquanto as misturas puras de PLA e blendas PLC/PLA formaram redes uniformemente distribuídas de fibras entrelaçadas. Combinar PLA e PCL permite modular as propriedades mecânicas da peça impressa. Os autores observaram o aumento da rigidez quando PLC e PLA foram adicionados na mesma quantidade, no entanto, os autores afirmam que resultados observados em outros trabalhos não atingiram o mesmo valor de rigidez, ou seja, o desempenho mecânico em blendas PCL/PLA foi significativamente menor (Salerno et al., 2016).

De acordo com Ostafinska et al (2017), a viscosidade da matriz PLA influencia a distribuição granulométrica de PCL. Os autores observaram que o tamanho médio das partículas aumentou com a diminuição da viscosidade da matriz. Blendas com a maior viscosidade da matriz PLA exibiram melhor sinergia, o que proporcionou maior tenacidade. Inclusive a tenacidade da blenda excedeu a tenacidade de ambos os componentes analisados individualmente. Os melhores resultados de resistência ao impacto com entalhe e de resistência ao impacto em teste instrumentado encontrados

subsidiaram a afirmação sobre melhoria na tenacidade das blendas PLA/PCL. Os autores trabalharam com blendas PLA/PCL não compatibilizadas, observando aumento na tenacidade da blenda PLA/PCL em cerca de 17 vezes maior em comparação com o PLA puro. Tal ganho deveu-se à extrema sensibilidade da tenacidade do PLA/PCL nas condições de processamento, distribuição de tamanho de partícula do PCL, cristalinidade da matriz do PLA e viscosidade do PLA. Mesmo um desvio muito pequeno da combinação ideal de cristalinidade da matriz PLA e distribuição de tamanho de partícula PCL resulta em notável diminuição na tenacidade da mistura PLA/PCL. A melhoria na tenacidade PLA/PCL não foi alcançada em detrimento da perda de rigidez (Ostafinska et al., 2017).

Rytlewski et al (2018) realizaram teste de extrusão e de moldagem por injeção com PLA reforçado com fibras naturais (do inglês, *Flax Fiber*). O compósito foi fabricação via extrusão, tendo o comprimento das fibras reduzido de cinco para menos de um milímetro, devido as condições severas de processamento. As fibras naturais foram termicamente estáveis até 200°C. Para reduzir a temperatura de extrusão de fabricação do compósito, os autores adicionaram PCL ao composto como forma de reduzir a temperatura de extrusão do PLA, portanto, reduzir a degradação térmica do da fibra natural. Verificou-se que a adição de 30% em peso de PCL aumentou significativamente a resistência ao impacto do PLA reforçado com a fibra natural. As fibras naturais contribuíram com o aumento do módulo de elasticidade, tendo afetado a taxa de biodegradação e de cristalização do PLA e PCL. A adição de PCL aumenta a cristalização do PLA, quando o compósito não inclui fibras naturais, porém, essa tendência não foi observada para as amostras contendo fibras de linho. PLA com 20% em peso de fibras de linho e 30% em peso de PCL tem módulo de elasticidade 25% maior, 94% maior resistência ao impacto, 145% maior biodegradação após 35 dias de atividade enzimática, entre 100 e 130°C. Este aumento deve-se à formação de cristalitos de PLA que levaram ao enrijecimento da estrutura do material (Rytlewski et al., 2018).

2.6 PESQUISA DE ANTERIORIDADE

Neste trabalho foi utilizado um conjunto eletromecânico para manufatura aditiva de peças de grande porte por deposição de material fundido, integrando um braço robótico antropomórfico articulado, uma extrusora industrial não estacionária e

plataforma de impressão com controle de temperatura. O sistema descrito possui dispositivo baseado no funcionamento, no monitoramento e no controle em conjunto dos elementos constituintes, para fabricação de objetos de grande porte, e compatível com matérias primas poliméricas e compósitos com matriz polimérica.

Como forma de avaliar equipamentos no campo de atuação do sistema utilizado neste trabalho, foi feita pesquisa de anterioridade em bases gratuitas de registro de propriedade industrial, ou seja, registro e concessão de marcas, patentes, desenho industrial, transferência de tecnologia, indicação geográfica, programa de computador e Topografia de Circuito Integrado. As bases consultadas foram INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial - Brasil), USPTO (*United States Patent and Trademark Office* – Estados Unidos) e EPO (*European Patent Office* – União Europeia). As Tabelas 2, 3 e 4 apresentam as patentes encontradas e trata de diferenciá-las com relação a tecnologia do equipamento utilizado neste trabalho de pesquisa.

Tabela 2. Pesquisa de Anterioridade na base do INPI

Patente Encontrada Título Inventor(es)	Descritivo da Patente encontrada Diferença com relação ao equipamento utilizado
BR 20 2018 013263 1 <i>SISTEMA PARA IMPRESSÃO 3D MULTIPONTO COLORIDO DIRETO DO PELLET</i> MAUREU JEFFERSON BENVENHO / DEMETRIO DE ALMEIDA	A patente encontrada refere-se a um equipamento que utiliza sistema extrusor para fusão, mistura e homogeneização da formulação polimérica, e agulhas para impressão da peça. <i>O equipamento utilizado possui extrusora industrial para fusão, mistura e homogeneização do polímero, e a impressão é feita pelo bico/cabeçote da extrusora, cujo movimento é promovido pelo braço robótico no qual a extrusora está acoplada.</i>
BR 11 2017 010899 2 <i>CABEÇOTE DE IMPRESSÃO PARA UM APARELHO DE IMPRESSÃO EM 3D, APARELHO DE IMPRESSÃO EM 3D, MÉTODO DE IMPRESSÃO DE UM ARTIGO, E ARTIGO IMPRESSO</i> ELISE CLAUDE VALENTINE TALGORN / RIFAT ATA MUSTAFA HIKMET / JOHAN LUB / TIES VAN BOMMEL	A patente encontrada refere-se a um cabeçote que pode ser adaptado aos equipamentos de impressão 3D, que permite texturizar a camada depositada para melhorar a adesividade entre as camadas. <i>O equipamento utiliza possui cabeçote convencional que deposita camadas sem modificar a textura.</i>
BR 11 2017 003446 8 <i>SISTEMA DE IMPRESSÃO EM 3D</i> YINGCONG DENG / LIMING XIN / DANDAN ZHANG / ROBERTO FRANCISCO-YI LU / LVHAI HU / YUN LIU	A patente encontrada refere-se a um equipamento que utiliza polímero, fundido por radiação eletromagnética, formando da camada de impressão. <i>O equipamento utilizado possui uma extrusora industrial que funde o material pelo calor gerado com o atrito entre o polímero e a rosca e barril da extrusora. As camadas são geradas pela sobreposição de camadas de material fundido.</i>
BR 11 2018 006541 2 <i>MÉTODO E SISTEMA DE IMPRESSÃO TRIDIMENSIONAL (3D)</i> STEPHEN RUDISILL / ALEXEY S. KABALNOV / KESHAVA A. PRASAD / SIVAPACKIA GANAPATHIAPPAN / JAKE WRIGHT / VLADEK KASPERCHIK	A patente encontrada refere-se a tecnologia de impressão com fusão, através de jateamento múltiplos, de material polimérico. <i>O equipamento utilizado possui tecnologia de extrusão de material polimérico.</i>
BR 11 2019 011672 9 <i>APARELHO E MÉTODO PARA IMPRESSÃO EM 3D DE ARTIGOS</i> ISTVAN MOLNAR	A patente encontrada refere-se um equipamento que utiliza sistema de gases industriais para promover a extrusão do material de impressão. <i>O equipamento utilizado possui uma extrusora industrial para promover a extrusão do material de impressão.</i>
BR 11 2022 015287 6 <i>PLATAFORMA, SISTEMAS E DISPOSITIVOS PARA IMPRESSÃO 3D</i> JUAN FRANCISCO LLAMAZARES / IGNACIO HECTOR CAMPANELLI / GASTON OSCAR CORTI / EMILIANO HOSS	A patente encontrada refere-se a equipamento de impressão 3D com tecnologia de estereolitografia. <i>O equipamento utilizado proposto utiliza tecnologia de extrusão de materiais.</i>
BR 11 2017 015821 3 <i>MÉTODO E SISTEMA DE IMPRESSÃO DE UM OBJETO 3D MULTISTRUTURADO E MÍDIA DE ARMAZENAMENTO LEGÍVEL POR MÁQUINA NÃO TRANSITÓRIA</i> LIHUA ZHAO / YAN ZHAO / HOU T. NG	A patente encontrada refere-se a tecnologia de impressão com múltiplos processos em que a adesão dos materiais acontece em processo secundário de sinterização. <i>O equipamento utilizado refere-se a tecnologia de impressão em processo único, sendo a adesão das camadas promovida no processo primário.</i>

Obs.: Palavras-chave utilizadas: manufatura aditiva, impressão 3D, FFF, FDM.

Tabela 3. Pesquisa de Anterioridade na base USPTO

Patente Encontrada Título Inventor(es)	Descritivo da Patente encontrada Diferença com relação ao equipamento utilizado
US 20230081269 A1 <i>BARREL CLAMPING MECHANISMS, SYSTEMS, AND METHODS FOR 3D PRINTING</i> Scott Cambron	A patente encontrada utiliza sistema de seringa para biomateriais. <i>O equipamento utilizado possui extrusora com rosca para processamento de materiais poliméricos.</i>
US 20230073014 A1 <i>PRINT HEAD AND METHOD FOR ADDITIVE MANUFACTURING SYSTEM</i> Andrew John Overby / Nathan Andrew Stranberg / Stephen Tyler Wilson / Sam Armstrong / Maxwell Joseph Johnson / Samuel VanDenBerg	A patente encontrada refere-se a um cabeçote para impregnação de fibras longas com polímeros. <i>O equipamento utilizado, utiliza extrusora com matriz para condução do polímero no processo de impressão.</i>
US 20220097292 A1 <i>ADDITIVE MANUFACTURING METHODS UTILIZING A ROBOTIC ARM</i> David J. Hoelzle / Desmond M. D'Souza / Andrej Simeunovic / Ali Asghari Adib	A patente encontrada utiliza sistema de impressão 3D intracorporal minimamente invasiva. Um braço robótico manipula um atuador que extruda um biomaterial durante cirurgias médicas. <i>O equipamento utilizado possui um braço robótico que manipula uma extrusora industrial com rosca para impressão de peças.</i>

Obs.: Palavras-chave utilizadas no campo resumo: *additive manufacturing, 3D printing; robotic arm, extruder.*

Tabela 4. Pesquisa de Anterioridade na base EPO

Patente Encontrada Título Inventor(es)	Descritivo da Patente encontrada Diferença com relação ao equipamento utilizado
WO2021US65048 20211223 <i>PELLET EXTRUDER FOR ADDITIVE MANUFACTURING</i> NELSON ZAMBRANA	A patente encontrada refere-se a um pistão que acumula material fundido. O movimento do embolo extruda o material. <i>O equipamento utilizado é um sistema completo de manufatura aditiva, composto por extrusora com rosca, cujo movimento de rotação extruda o material</i>
WO2022NL50307 20220602 <i>Extruder system and additive manufacturing printer, comprising such an extruder</i> PETRUS ADRIANUS JOHANNES MARIA KUIJPERS	A patente encontrada refere-se a um sistema de extrusão em duas etapas. No estágio um (acumulador), o polímero é aquecido e direcionado para uma extrusora industrial. No estágio dois, uma extrusora com rosca extruda o material por uma matriz. <i>No equipamento utilizado, a extrusão é feita em uma única etapa, com uma extrusora que funde e plastifica o polímero.</i>
US201816954011 20181214 <i>APPARATUS AND PROCESS OF ADDITIVE MANUFACTURING USING AN EXTRUDER</i> BERNARDI ALESSANDRO	A patente encontrada refere-se a um sistema de extrusão com câmara alimentadora (material sólido), extrusora (fusão e plastificação) e cabeçote de impressão. <i>O equipamento utilizado é um sistema completo de manufatura aditiva com extrusora com rosca, braço robótico, mesa de deposição e dispositivo para alimentação de matéria-prima.</i>

Obs.: Palavras-chave utilizadas no campo resumo: *extruder, additive manufacturing*

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

As matérias-primas utilizadas neste trabalho são os polímeros: PLA (Poliácido Láctico), marca Ingeo Biopolymers, grade 4043D, fabricado pela empresa NatureWorks (ficha de propriedades no Anexo I); e polímero PCL (Poli-caprolactama), marca Capa™, grade 6500, fabricado pela empresa Perstorp (ficha de propriedades no Anexo II). O PLA é um material amplamente utilizado em MA, desta forma, foi selecionado para que fosse avaliado o comportamento dele no sistema de impressão 3D utilizado. Já o PCL foi selecionado por ser um biopolímero, e para promover redução no módulo de elasticidade e na temperatura de extrusão das Blendas PLA/PCL. A possibilidade de processar o PLA em temperatura menor pode ser útil em trabalhos futuros que tenham como objetivo o uso de compósitos de PLA/PCL reforçados com fibras vegetais naturais. Com isso, foram conduzidos testes com a versão pura destes materiais, e com blendas poliméricas entre eles. As composições em estudo, com percentual em massa, são indicadas na Tabela 5.

Tabela 5. Percentuais em massa das composições de materiais em estudo

Material	PLA (% massa)	PCL ((% massa)	Tipo
PLA 100	100	0	Polímero
PLA/PCL 90/10	90	10	Blenda Polimérica
PLA/PCL 80/20	80	20	Blenda Polimérica
PLA/PCL 70/30	70	30	Blenda Polimérica
PCL 100	0	100	Polímero

Como aperfeiçoamento dos processos FFF e FGF/FPF, utilizou-se sistema de extrusão associado à robótica, na qual uma extrusora industrial monorosca, fabricado pela AX-Plásticos, foi acoplada a um braço robótico antropomórfico, fabricado pela Yaskawa Motoman, modelo GP88 (seis eixos, 88kg de carga útil, 2.236mm de alcance horizontal, sendo o datasheet do robô apresentado no anexo III). O bico de impressão é formado pela matriz com seção circular da extrusora, e possui diâmetro de 1,75mm. O sistema de impressão 3D utilizado possui ainda sistema de

alimentação de matéria-prima e mesa de deposição com grandes dimensões (1x1m) o que permite explorar área de impressão de 1m³ para peças de grande porte. A Figura 14 apresenta o sistema de manufatura aditiva.

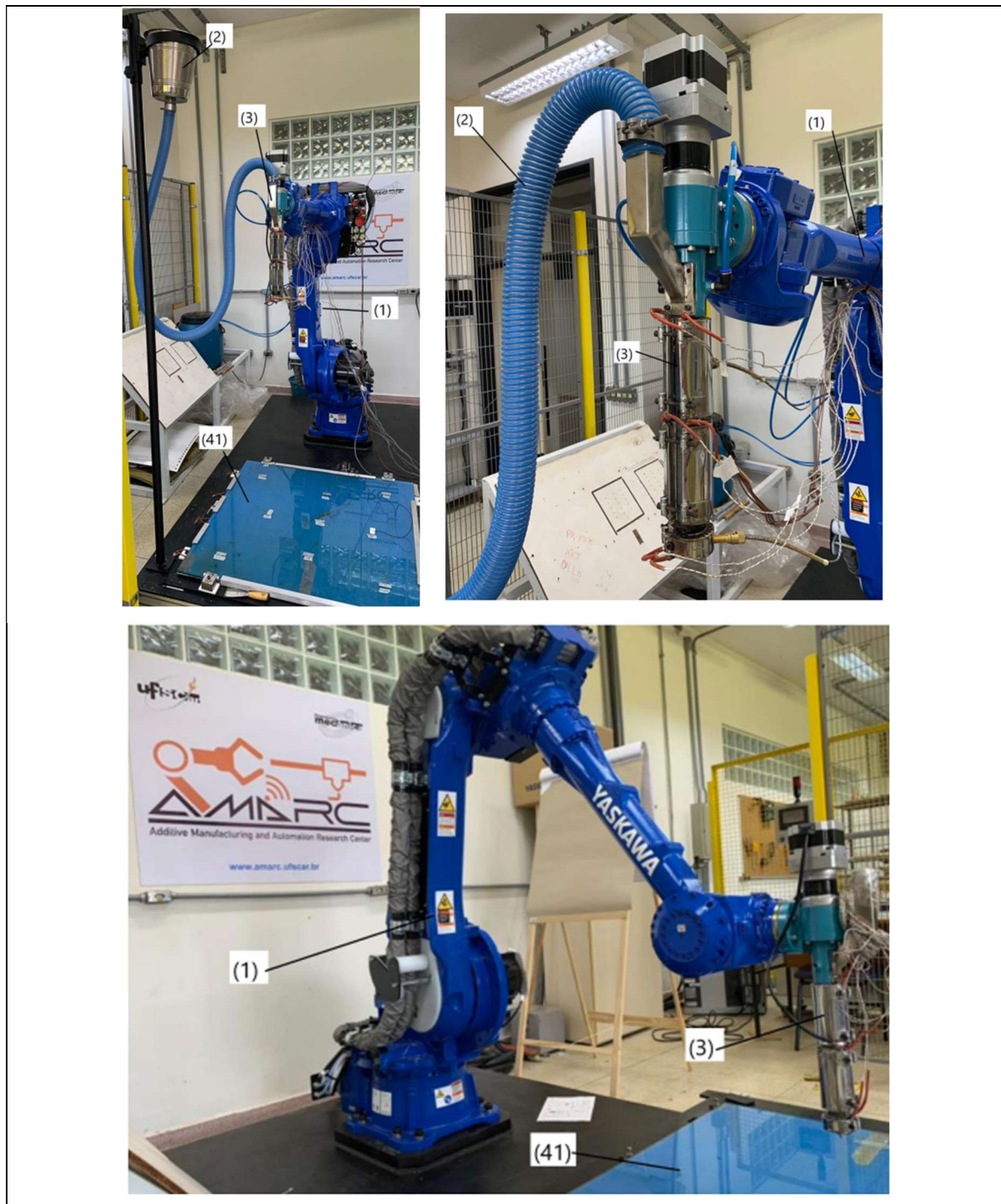


Figura 14. Sistema de Manufatura Aditiva Robotizada do AMARC/DEMec/UFSCar. (1) Braço robótico, (2) Alimentação de matéria-prima, (3) Extrusora, (41) Mesa de impressão. Fonte: Barbosa et al (2023)

3.2 MÉTODOS

As etapas adotadas como metodologia neste trabalho são ilustradas na Figura 15 e estão descritas nas seções posteriores. Cabe salientar que a metodologia utilizada pode ser utilizada para outros polímeros, blendas e compósitos com matriz polimérica.

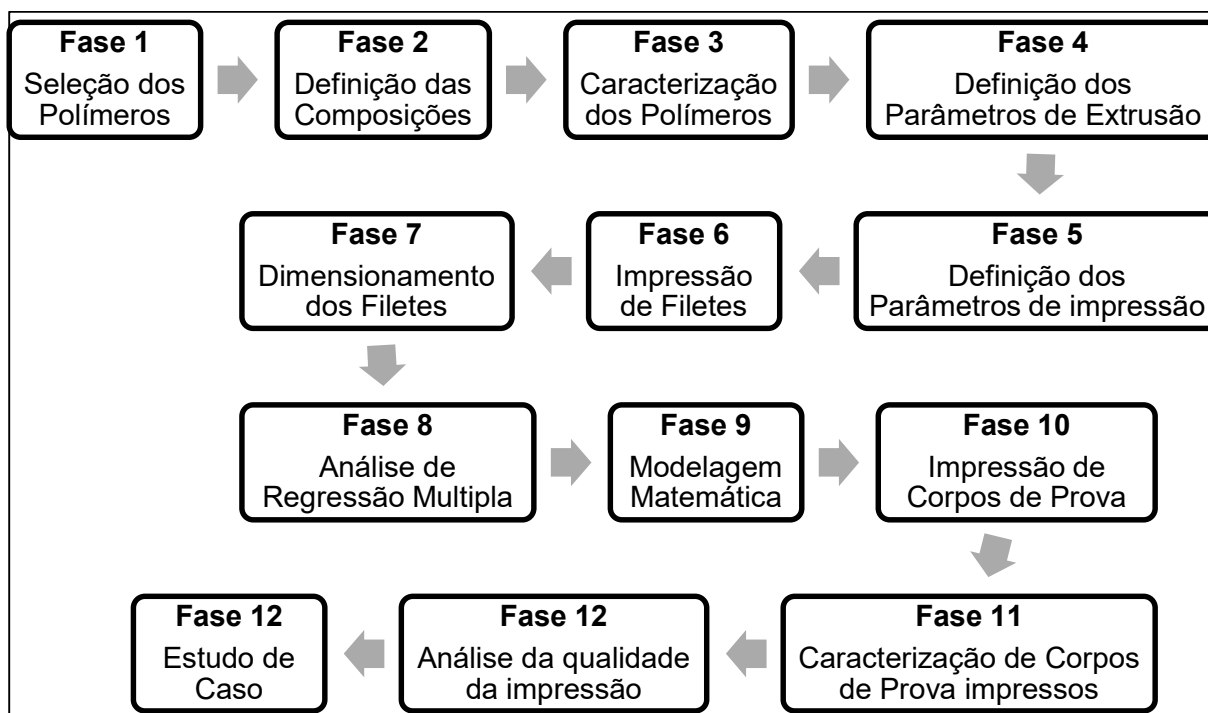


Figura 15. Fluxograma das etapas da metodologia do experimento

3.2.1 Fases 1 e 2: Seleção de Polímeros e Definição das composições

Conforme mencionado na seção 3.1, o PLA é um polímero amplamente utilizado para manufatura aditiva de componentes, portanto, optou-se por este material para avaliar o desempenho dele no sistema robotizado de impressão via extrusão utilizado. Com o objetivo de avaliar a possibilidade de redução na temperatura de extrusão do PLA, optou-se por utilizar blendas de PLA com PCL. Com isso, foram conduzidos testes com a versão pura destes materiais, e com blendas poliméricas entre eles. As composições em estudo, com percentual em massa, são indicadas na Tabela 5.

3.2.2 Fase 3: Caracterização dos Polímeros

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC foi utilizada para avaliar a temperatura de transição vítrea (T_g), a entalpia de cristalização (ΔH_c), a temperatura de cristalização (T_c), a entalpia de fusão cristalina (ΔH_m), a temperatura de fusão cristalina (T_m) e o grau de cristalinidade (X_c) do PLA e do PCL. As propriedades térmicas foram determinadas, calculadas e avaliadas conforme norma ASTM D3418-12E1 (ASTM International, 2012a). Para as análises, foi utilizado um equipamento da *TA Instruments*, modelo Q2000, com nitrogênio como gás de arraste em fluxo contínuo de 50 ml/min. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 200°C, resfriadas de 200°C até -80°C, e aquecidas, novamente, até 200°C. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 20 °C/min. Os valores das temperaturas de transição das amostras serão obtidos no segundo ciclo de aquecimento. X_c do PLA foi calculado usando a Equação 1, e o X_c do PCL pela Equação 2.

$$X_{C\text{ PLA}} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0(1-M_{PCL})} \times 100 \quad (1)$$

onde:

- $X_{C\text{ PLA}}$ é o grau de cristalinidade do PLA;
- ΔH_m é a entalpia de fusão cristalina;
- ΔH_c é a entalpia de cristalização;
- ΔH_m^0 é a entalpia teórica de fusão do PLA 100% cristalino;
- M_{PCL} é a fração mássica de PCL no PLA.
- Obs.: A ΔH_m^0 do PLA 100% cristalino foi considerada como 93 J/g (Garlotta, 2001).

$$X_{C\text{ PCL}} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0(1-M_{PLA})} \times 100 \quad (2)$$

onde:

- $X_{C\text{ PCL}}$ é o grau de cristalinidade do PCL;
- ΔH_m é a entalpia de fusão cristalina;

- ΔH_c é a entalpia de cristalização;
- ΔH_m^0 é a entalpia teórica de fusão do PCL 100% cristalino;
- M_{PLA} é a fração mássica de PLA no PCL;
- Obs.: A ΔH_m^0 do PCL 100% cristalino foi considerada como 135 J/g (Khambatta et al., 1976) .

3.2.3 Fase 4: Definição dos Parâmetros de Extrusão

Os parâmetros do processo de transformação do polímero (extrusão), referente às temperaturas das zonas de aquecimento da extrusora e temperatura da mesa de deposição da camada, foram fixos. A Tabela 6 apresenta os parâmetros utilizados. Não foi necessário desumidificar o PCL, no entanto, o PLA foi desumidificado por 4h sob temperatura de 70°C em estufa com circulação e renovação de ar forçada do fabricante Quimis, modelo Q314M242.

Tabela 6. Parâmetros de processo fixos para extrusão

Material	Temperatura da Mesa de Deposição (T_{hb}) (°C)	Temperaturas de Extrusão (°C)		
		Zona 3	Zona 2	Zona 1 / Bico
PLA 100	Ambiente	175	180	190
PLA 90/10	Ambiente	90	170	180
PLA 80/20	Ambiente	90	170	175
PLA 70/30	Ambiente	90	170	175
PCL 100	Ambiente	50	70	70

3.2.4 Fases 5 e 6: Definição dos Parâmetros do Processo de Impressão e Impressão de filetes

Os principais parâmetros do processo foram selecionados para garantir a regularidade da camada depositada. Os parâmetros em estudo são: rotação da rosca da extrusora (w_m), velocidade de translação do robô (v_t) e altura nominal da camada (Δz_{ref}). As tabelas 7 e 8 apresentam as combinações de parâmetros de processo em

estudo, que combinam variações de w_m , v_t e Δz_{ref} , sendo que a Tabela 7 apresenta as combinações para o PLA, e a Tabela 8 para as blendas PLA/PCL e para o polímero PCL.

Tabela 7. Combinações de parâmetros do processo de impressão 3D e detalhe da amostra em estudo para polímero PLA

Fator	Símbolo	Unidade	Valor
Rotação da Rosca da Extrusora	w_m	rpm	20 / 30 / 40
Velocidade de Translação do Robô	v_t	mm/s	15 / 20 / 25
Altura nominal da camada	Δz_{ref}	mm	1,50 / 2,00 / 2,50
Comprimento da amostra – filete	-	mm	200
Quantidade de camadas – filete	-	un	1

Obs.: O Apêndice A apresenta as condições experimentais utilizadas para o polímero PLA.

Tabela 8. Combinações de parâmetros do processo de impressão 3D e detalhe da amostra em estudo para as blendas PLA/PCL e polímero PCL

Fator	Símbolo	Unidade	Valor
Rotação da Rosca da Extrusora	w_m	rpm	20 / 25 / 30
Velocidade de Translação do Robô	v_t	mm/s	15 / 20 / 25
Altura nominal da camada	Δz_{ref}	Mm	1,25 / 1,50 / 1,75
Comprimento da amostra – filete	-	mm	200
Quantidade de camadas – filete	-	Un	1

Obs.: O Apêndice B apresenta as condições experimentais utilizadas para o polímero PCL e para as Blendas PLA/PCL.

As combinações de possibilidades de testes são $3 \times 3 \times 3 = 27$ condições experimentais distintas, que, repetidas três vezes, totalizam 81 amostras para cada material em estudo. Cada amostra é um filete com 200mm de comprimento, em uma camada depositada.

O processamento de polímeros fundidos, normalmente, promove uma quantidade significativa de fluxo extensional (Shenoy, 1999), o que influencia a propriedades finais dos produtos com matéria-prima polimérica. Observa-se, também,

fluxo divergente com a expansão, no sentido radial, da frente de fluxo do polímero extrudado na saída da matriz de extrusão como um fluxo extensional biorientado (Shenoy, 1999). Este trabalho trata do desenvolvimento de uma faixa de parâmetros de processo adequados para impressão 3D. Percebe-se que a combinação entre a velocidade de translação do robô e a rotação da rosca da extrusora pode aumentar ou diminuir a expansão do fluxo divergente, no sentido radial, e o fluxo extensional, na saída da matriz da extrusora. Isto significa influência nos diâmetros finais da camada depositada no processo de impressão. Desta forma, estabeleceu-se as variações de Δz_{ref} indicadas nas Tabelas 7 e 8 como referência inicial para desenvolvimento de processo no sistema de impressão utilizado.

3.2.5 Fase 7: Dimensionamento dos filetes impressos

Após o resfriamento das amostras, a altura (hz) e a largura (wdt) da camada impressa foram medidas com paquímetro Mitutoyo Digimatic CD-8" ASX, com resolução 0,01mm, em cinco regiões da amostra, igualmente espaçadas, gerando a média dos valores, hz_{mean} e wdt_{mean} , respectivamente. A diferença entre a altura nominal do filete (Δz_{ref}) e a altura real média (hz_{mean}) foi calculada pela Equação 3.

$$\Delta z_{diff} = \Delta z_{ref} - hz_{mean} \quad (3)$$

A uniformidade do filete foi analisada através da razão entre a altura e largura médias, calculado pela Equação (4).

$$U = \frac{hz_{mean}}{wdt_{mean}} \times 100 \quad (4)$$

3.2.6 Fases 8 e 9: Análise de regressão múltipla e Modelagem matemática

Após o resfriamento das amostras, a altura (h) e a largura (wdt) da camada foram medidas com paquímetro (Mitutoyo Digimatic CD-8" ASX, com resolução 0,01mm) em cinco regiões da amostra, igualmente espaçadas, gerando a média dos valores, hz_{mean} e wdt_{mean} , respectivamente. A diferença entre a altura nominal do filete (Δz_{ref}) e a altura média (hz_{mean}) foi calculada pela Equação (3). Após a obtenção dos

dados hz_{mean} e wdt_{mean} , correlacionando os parâmetros de processo w_m , v_t , e Δz_{ref} com Δz_{diff} , com hz_{mean} e wdt_{mean} , foi feita análise de regressão múltipla para descrever a interação entre as variáveis (parâmetros de processo) através de modelo matemático de regressão, sendo obtidos modelos distintos para cada tipo de material em estudo.

3.2.7 Fase 10: Estratégia de Impressão de corpos de prova e peças

Corpos de prova e outras peças (perfil com seção retangular) foram projetos em modelo 3D utilizando-se o software TinkerCad, da empresa Autodesk. O fatiamento dos modelos 3D foi feito no software UltiMaker Cura. Os modelos matemáticos obtidos através da análise de regressão múltipla foram utilizados para definição de valores de altura e largura da camada impressa no software de fatiamento UltiMaker Cura. Tais informações sobre a geometria da camada depositada, altura e largura, foram utilizados como dados de entrada para estratégia de fatiamento das peças e corpos de prova no software de fatiamento UltiMaker Cura.

3.2.8 Fase 11: Caracterização dos materiais e dos corpos de prova

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC foi utilizada para avaliar a temperatura de transição vítrea (T_g), a entalpia de cristalização (ΔH_c), a temperatura de cristalização (T_c), a entalpia de fusão cristalina (ΔH_m), a temperatura de fusão cristalina (T_m) e o grau de cristalinidade (X_c) do PLA e do PCL, bem como para verificar eventuais variações das propriedades do PLA com a adição do PCL nas blendas PLA/PCL. As propriedades térmicas foram determinadas e calculadas avaliadas conforme norma ASTM D3418-12E1 (ASTM International, 2012a).

Para as análises, foi utilizado um equipamento da *TA Instruments*, modelo Q2000, com nitrogênio como gás de arraste em fluxo contínuo de 50 ml/min. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 200°C, resfriadas de 200°C até -80°C, e aquecidas novamente até 200°C. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 20 °C/min. Os valores das temperaturas de transição das amostras foram

obtidos durante o segundo ciclo de aquecimento. X_c do PLA foi calculado usando a Equação 1, e o X_c do PCL pela Equação 2, apresentadas anteriormente.

Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A caracterização mecânica dos polímeros foi realizada por testes de DMA. Durante o ensaio, foi avaliado o módulo de armazenamento, propriedade termomecânica relacionada ao comportamento elástico do material. Maiores valores de módulo de armazenamento indicam que o material requer maiores níveis de solicitação mecânica para ser deformado (Shenoy, 1999). Através do ensaio de DMA, também foi avaliada a temperatura de transição vítrea (T_g), determinada conforme norma ASTM D 7028-07 (ASTM International, 2024).

O ensaio de DMA foi feito utilizando-se o equipamento da *TA Instruments*, modelo Q800. Os testes foram realizados no modo de flexão de três pontos (7 lb. pol), conforme a norma ASTM D5023 – 15, nas seguintes condições:

- frequência de oscilação de 1 Hz
- taxa de aquecimento de 3 °C/min
- faixa de temperatura para coleta de dados: -80°C a 130 °C.
- Dimensões das amostras: 50,0mm x 12,5mm x 2,5mm (comprimento x largura x espessura).

3.2.9 Fase 12: Análise da qualidade da impressão

Análise Dimensional

Os corpos de prova e peças impressas como amostras, descritos na sessão 3.2.7., foram medidos para avaliar a acuracidade e eventuais desvios nas dimensões (comprimento, largura e espessura/altura). A medição foi feita com paquímetro (Mitutoyo Digimatic CD-8" ASX, com resolução 0,01mm).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS POLÍMEROS E BLENDS

Realizou-se o ensaio de DSC para caracterizar os polímeros PLA e PCL, e verificar a influência da adição de PCL nas propriedades térmicas da matriz do PLA, e vice-versa. As Figuras 16 e 17 apresentam termogramas de DSC do PLA e PCL, respectivamente, exemplificando as propriedades térmicas que foram avaliadas. Resumidamente, as propriedades são: temperatura de transição vítrea (T_g), entalpia de cristalização ou de recristalização (ΔH_c), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de fusão (ΔH_m) e temperatura de fusão cristalina (T_m).

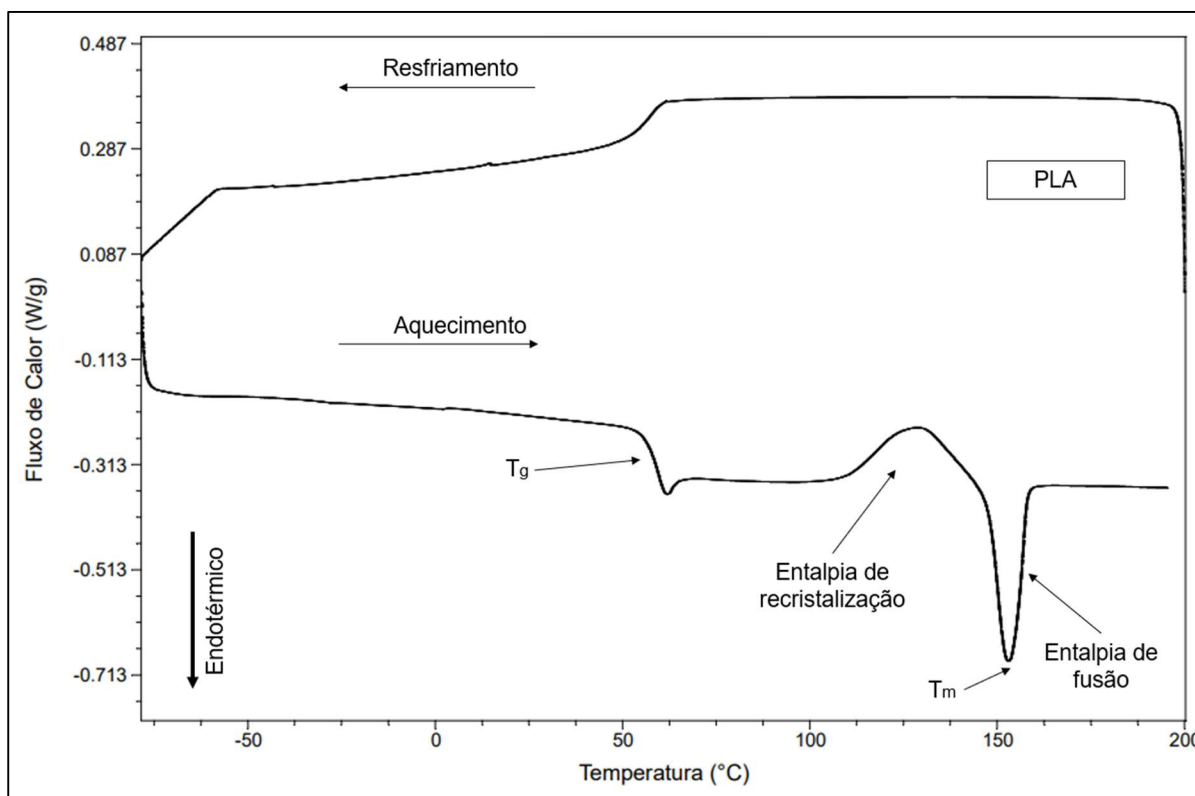


Figura 16. Termograma de DSC exemplificando as propriedades térmicas que podem ser medidas para o PLA. Fonte: autor

A Figura 16 demonstra que o PLA apresenta uma cinética de cristalização muito lenta, o que não permitiu observar alto teor de cristalização durante o resfriamento. A entalpia de cristalização não foi evidente, não sendo possível,

também, definir a T_c do PLA no resfriamento. O PLA possui potencial de cristalização, sendo observada recristalização durante a etapa de aquecimento (exotérmico). Desta forma, para se calcular o valor da fração cristalina total dos materiais, deve-se descontar o valor de entalpia de recristalização (Backes, 2020).

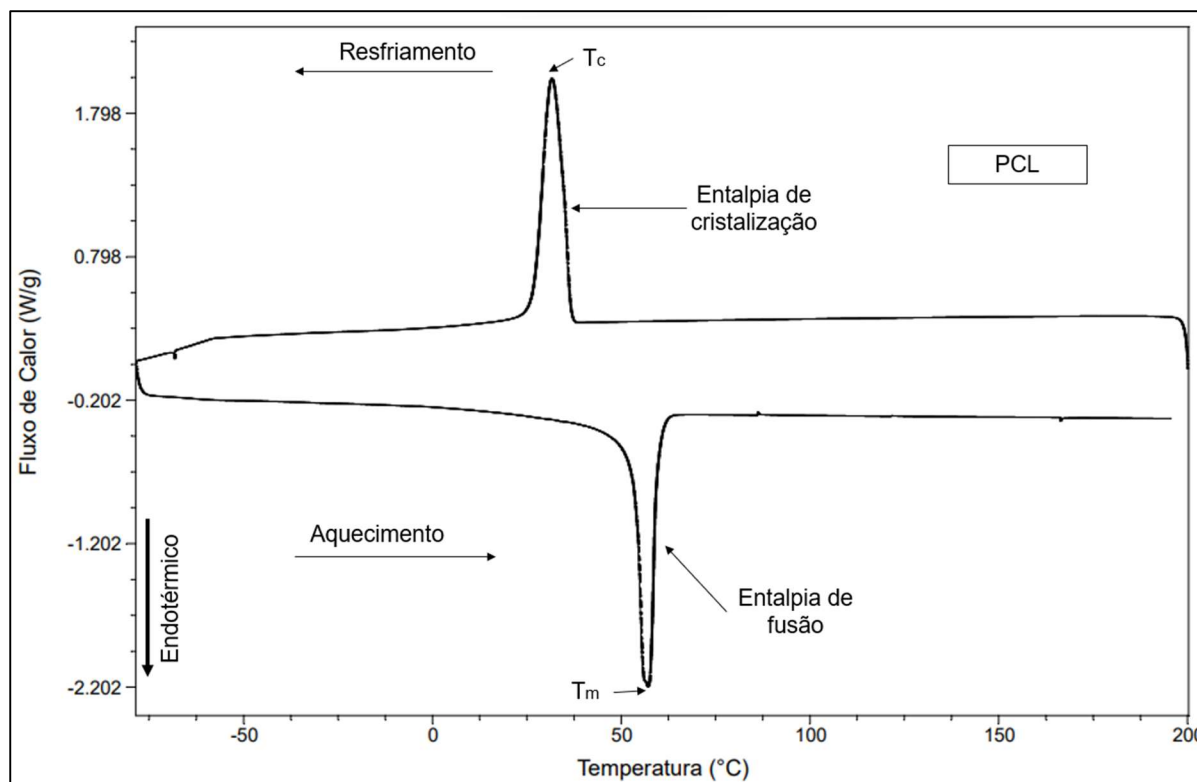


Figura 17. Termograma de DSC exemplificando as propriedades térmicas que podem ser medidas para o PCL. Fonte: autor

No caso do PCL, a Figura 17 demonstra uma cinética de cristalização mais rápida, evidenciado pela alta entalpia de cristalização (exotérmico), caracterizando, inclusive a T_c . Durante o aquecimento, ficou evidente a entalpia de fusão (endotérmico) e, portanto, a T_m . Para se verificar a influência da adição de PCL nas propriedades térmicas da matriz do PLA, o ensaio de DSC também foi realizado nas blendas PLA/PCL.

Os resultados das propriedades térmicas do PLA, na amostra do PLA puro e na Blendas PLA/PCL, são apresentados na Figura 18 e nas Tabela 9.

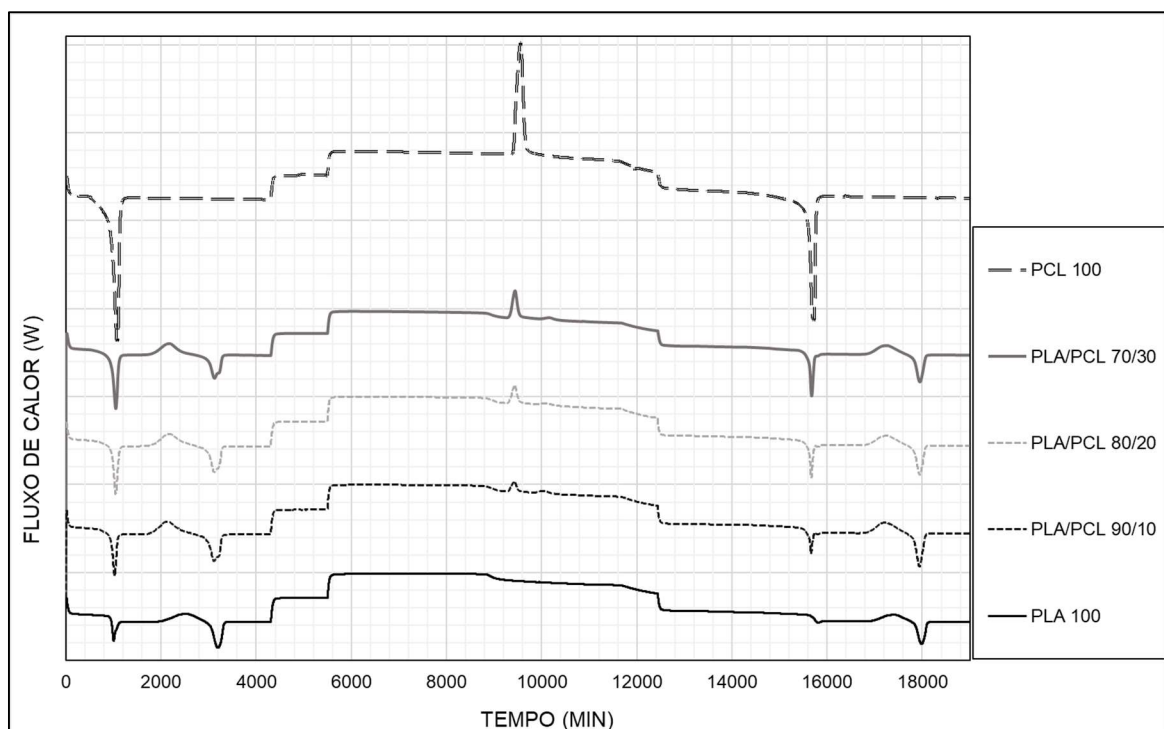


Figura 18. Termograma de DSC do PLA, PCL e Blendas PLA/PCL. Fonte: autor

Tabela 9. Resultados de DSC para o PLA

Material	T _c (°C)	ΔH_{c_frio} (J/g)	ΔH_{c_quente} (J/g)	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH_m (J/g)	X _{c_PLA}
PLA 100	128,90	Não evidente	13,50	59,11	152,91	13,89	0,42%
PLA/PCL 90/10	121,77	Não evidente	18,94	61,61	151,22	20,14	1,43%
PLA/PCL 80/20	122,70	Não evidente	16,82	61,99	151,23	18,03	1,63%
PLA/PCL 70/30	122,55	Não evidente	16,30	61,78	151,48	16,88	0,89%

Conforme mencionado, o PLA apresenta uma cinética de cristalização muito lenta. O baixo percentual de cristalização na amostra de PLA puro (PLA 100), na ordem de 0,42%, demonstra esta característica. Nas Figuras 16 e 18 é possível notar uma transição exotérmica de primeira ordem relativa à entalpia de recristalização (ou entalpia de cristalização à quente), o que também reforça a característica do PLA de baixa cinética de cristalização. O PLA puro apresentou T_g na ordem de 59°C, resultado equivalente ao observado por outros autores. Estudos recentes mostraram T_g do PLA em ensaios de DSC como sendo: 60°C (Kiani et al., 2023), 61 a 65°C (Alhaj & Narayan, 2023), 61°C (Backes et al., 2021), e 63°C (Zhu et al., 2024).

A adição de PCL na matriz de PLA aumentou o grau de cristalização do PLA, no entanto, não modificou, de forma significativa, a T_g do PLA. A T_g obtida por DSC nos materiais em estudo foi de 59-62 °C. Cabe ressaltar que a T_g estimada por duas técnicas diferentes (DSC e DMA) apresentaram pequenas diferenças de valores que já era esperado, uma vez que o DSC é uma análise puramente térmica, enquanto no DMA existe uma solitação mecânica e térmica simultaneamente. Os valores de T_g se mantiveram na ordem 59-62°C no DSC, já no DMA de 68-69°C.

Os resultados das propriedades térmicas do PCL são apresentados na Figura 18 e nas Tabela 10.

Tabela 10. Resultados de DSC para o PCL

Material	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_{c_PCL}
PCL 100	31,54	66,11	Não evidente	57,02	73,21	54,23%
PLA/PCL 90/10	35,93	4,14	Não evidente	53,77	7,43	55,07%
PLA/PCL 80/20	35,56	8,24	Não evidente	55,49	10,91	40,41%
PLA/PCL 70/30	35,4	12,22	Não evidente	55,74	14,35	35,43%

Conforme mencionado, o PCL apresenta uma cinética de cristalização rápida, justificado pelo alto percentual de cristalização na amostra de PCL puro (PCL 100). O grau de cristalinidade encontrado é na ordem 54,23%, e a T_c de 31,54°C. Comparativamente, em trabalhos recentes foram encontrados cristalinidade do PCL na faixa de 39-55%, mais precisamente os valores de: 39% (Gloria et al., 2019), 45% (Yao et al., 2023), 55% (Pires et al., 2018). A T_c encontrada neste trabalho está dentro da faixa apontada em outros trabalhos, sendo 32°C (Yao et al., 2023) e 34°C (Gloria et al., 2019).

Como termograma do PCL não evidenciou a T_g do material, não foi possível defini-la. A literatura aponta T_g do PCL na ordem de -60°C (Daskalakis et al., 2023) e -50°C (Chien et al., 2017). Nestes dois estudos, o ensaio de DSC foi realizado com taxa de aquecimento utilizado de 10°C/min. A adição de PCL na matriz de PLA diminuiu o grau de cristalinidade do PCL, que diminuiu de 54,23% até 35,43% na Blenda PLA/PCL 70/30.

4.2 IMPRESSÃO DE FILETES E MODELAGEM MATEMÁTICA

Com o uso dos parâmetros de transformação do polímero (extrusão), mostrado na Tabela 6, e aplicando-se as combinações de parâmetros de processo em estudo, mostrado na Tabela 7 e 8, obteve-se amostras na forma de filetes impressos com 200mm de comprimento. A Figura 19 ilustra, de maneira generalizada, o processo de impressão de filetes utilizados como amostras para dimensionamento e modelagem matemática. Os resultados obtidos para cada material em estudo serão tratados individualmente nas seções posteriores.



Figura 19. Exemplificação do processo de impressão de filetes

4.2.1 PLA 100: Impressão de Filetes e Modelagem Matemática

Impressão e Características dos filetes impressos

Com o uso dos parâmetros de transformação do polímero (extrusão) da Tabela 6, e aplicando-se as combinações de parâmetros de processo em estudo da Tabela 7, obteve-se amostras na forma de filetes com 200mm de comprimento, em uma

camada depositada, utilizando o polímero PLA. A Figura 20 exemplifica os filetes obtidos.



Figura 20. PLA 100: exemplificação dos filetes impressos como amostra

Após o resfriamento das amostras, a altura (h) e a espessura (w) da camada foram medidas com paquímetro (Mitutoyo Digimatic CD-8" ASX, com resolução 0,01mm) em cinco regiões da amostra, igualmente espaçadas, gerando a média dos valores, $h_{z_{mean}}$ e $w_{dt_{mean}}$, respectivamente. A diferença entre a altura nominal do filete (Δz_{ref}) e a altura média ($h_{z_{mean}}$) foi calculada pela Equação (3), expressando Δz_{diff} . As Figuras 21, 22 e 23 apresentam os resultados Δz_{diff} , $h_{z_{mean}}$ e $w_{dt_{mean}}$, respectivamente.

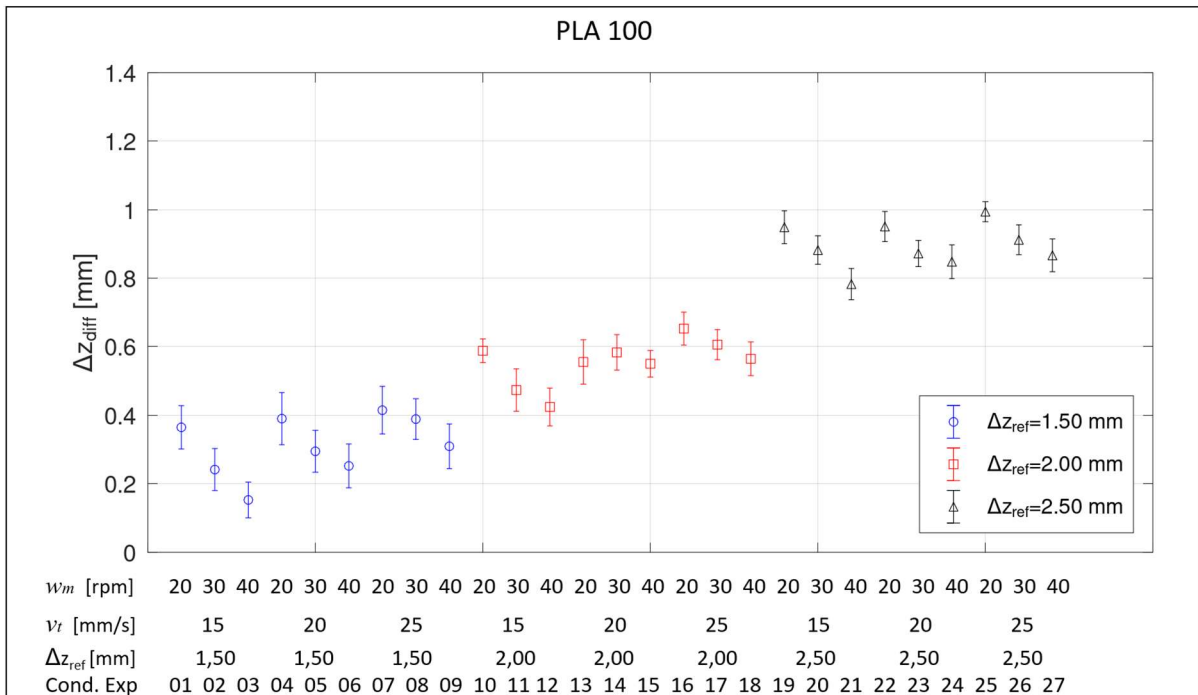


Figura 21. Plotagem individual para o PLA 100 do do erro (Δz_{diff}). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão

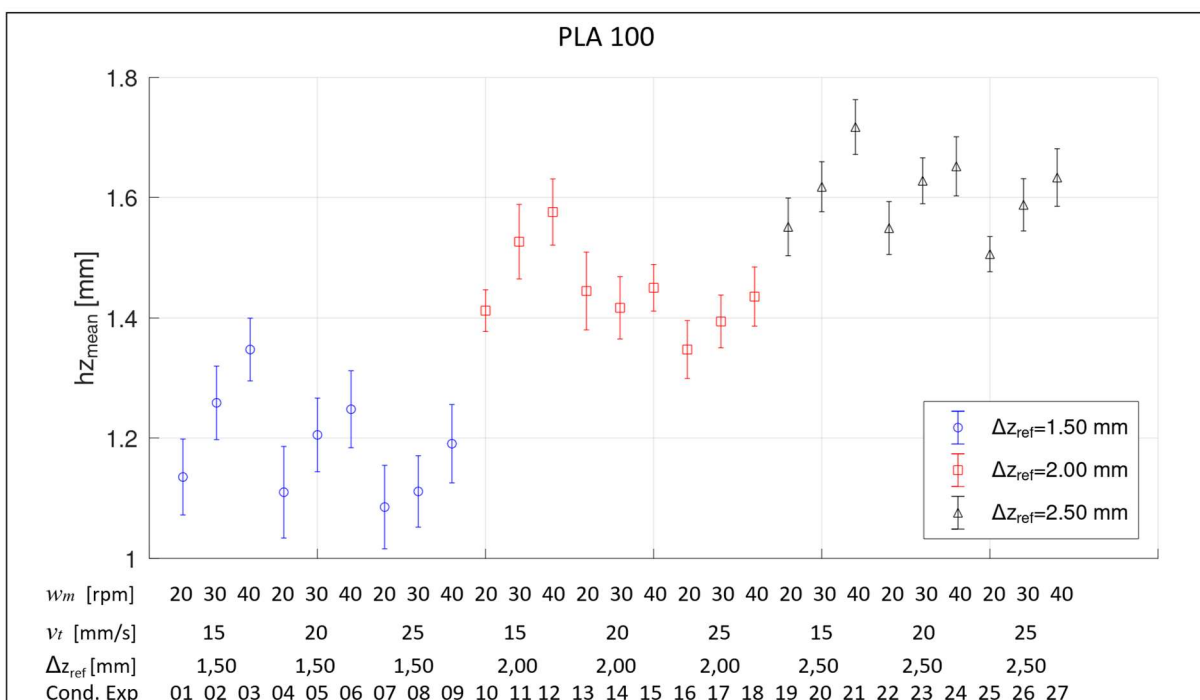


Figura 22. Plotagem individual para o PLA 100 da altura média ($h_{z_{mean}}$). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão

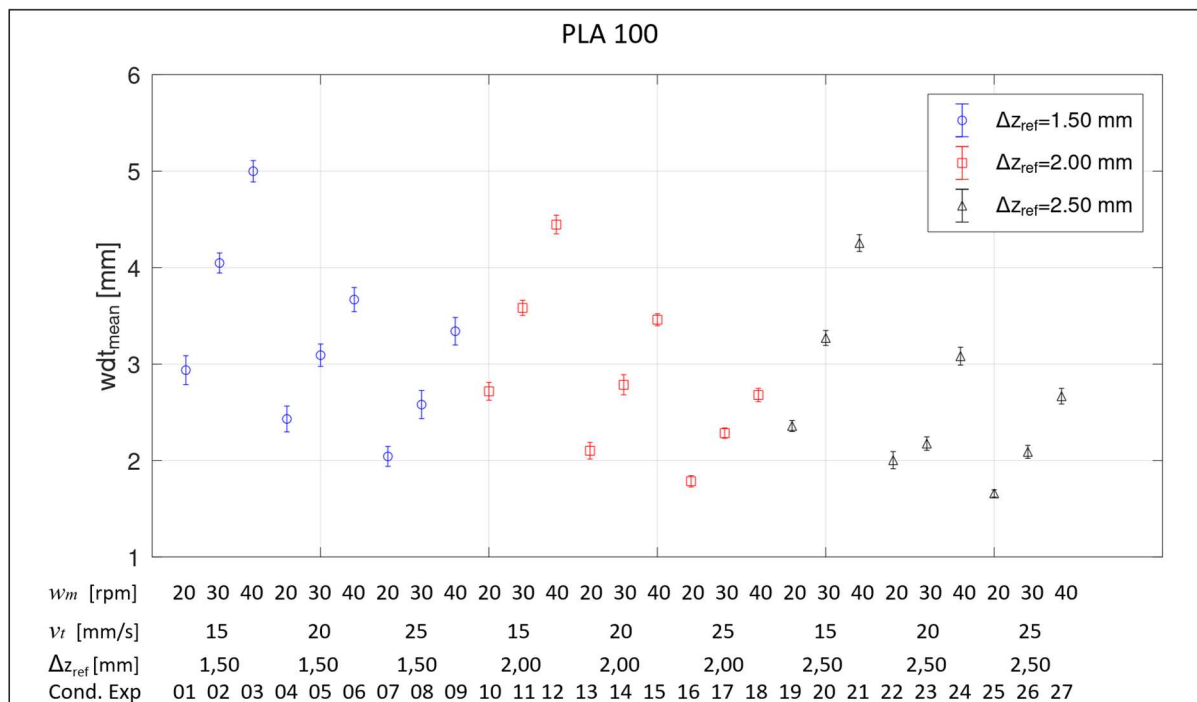


Figura 23. Plotagem individual para o PLA 100 da largura média ($w_{dt_{mean}}$). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão

O desvio padrão das medições de altura e largura mostraram-se relativamente baixos, o que demonstra boa estabilidade do sistema de impressão.

Em nenhuma condição experimental em estudo pode-se atingir Δz_{diff} nula. A Figura 21 demonstra que em todas as combinações de processo testadas (velocidades de translação do robô e rotação da extrusora), a altura média do filete ($h_{z_{mean}}$) ficou abaixo da altura nominal (Δz_{ref}) correspondente. As condições com o parâmetro de processo Δz_{ref} igual a 1,5mm foram as que resultaram em Δz_{diff} mais próximo a zero, ou seja, com menor erro experimental entre as alturas nominal e real. Os menores erros de altura encontrados, ou seja, menor diferença entre a altura nominal e real (Δz_{diff}), acontecem nas condições de processo de 01 a 09, ou seja, com Δz_{ref} ajustado para 1,5mm. As condições experimentais 02 ($w_m=30$ rpm; $v_t=15$ mm/s e $\Delta z_{ref}=1,50$ mm), 03 ($w_m=40$ rpm; $v_t=15$ mm/s e $\Delta z_{ref}=1,50$ mm) e 05 ($w_m=30$ rpm; $v_t=20$ mm/s e $\Delta z_{ref}=1,50$ mm) apresentaram os menores valores de Δz_{diff} .

Os resultados sugerem que para obter Δz_{diff} com menor erro experimental, deve-se combinar parâmetros de processo com rotação da rosca da extrusora (w_m)

mais alto, com velocidade de translação do robô (v_t) mais baixa, e com altura nominal da camada (Δz_{ref}) menor. Como reduzir v_t representaria diminuir a produtividade do processo de impressão, opondo-se aos objetivos deste trabalho, trata-se de uma intervenção não-viável. Para atuar com w_m mais alta, deve-se atentar para a estabilidade térmica do polímero e para a capacidade de torque do motor da extrusora. No primeiro caso, deve-se avaliar o limite de rotação e a temperatura gerada no processamento de extrusão que não provoque degradação no polímero. Acontece que o motor de passo da extrusora industrial utilizada demonstrou limitações de capacidade de torque acima de 40rpm durante o processamento do PLA. Acima deste valor de rotação, houve desacoplamento entre o redutor e o motor de passo da extrusora, o que impossibilitou a explorar dados para condições experimentais com maiores rotações na rosca da extrusora. Desta forma, a única variável de processo que permitiria explorar valores de Δz_{diff} nulo (ou mais próximo a nulo) é Δz_{ref} . Neste sentido, poderiam ser explorados combinações de parâmetros de processo com Δz_{ref} menores que a 1,5mm para PLA puro. Baixos valores de Δz_{diff} , ou mesmo valores próximos a zero (nulo) são desejáveis sob o ponto de vista de fabricação como forma de obter acuracidade dimensional de peças impressas. Neste conceito, os testes com Δz_{ref} igual a 1,50mm foram mais adequadas sob o ponto de vista de fabricação.

As Figuras 22 e 23 demonstram que, em uma mesma velocidade de translação do robô, o aumento da rotação da extrusora representou aumento da altura e da largura médias do filete depositado, devido a maior quantidade de polímero extrudado disponível para deposição no processo de impressão. Em todas as combinações de processo testadas, notou-se a aumento na altura média com o aumento da rotação da extrusora, no entanto não é possível afirmar que, em rotações ainda superiores às testadas, haveria equilíbrio da altura média conforme altura nominal, apesar dos resultados obtidos sugerirem este comportamento.

Em se tratando da largura média dos filetes, apresentado na Figura 23, notou-se comportamento semelhante em que o aumento da rotação da extrusora proporcionou aumento na largura maior do filete. A largura do filete pode ser entendida como uma consequência dos parâmetros de processo selecionados. Em outras palavras, pode-se definir combinações de parâmetros de processo que atinjam uma altura de filete (camada impressa) desejada, sendo a largura do filete uma

consequência. Os valores da altura e da largura devem ser empregados na estratégia de fatiamento da peça.

Uniformidade da extrusão e da camada depositada

O Sistema de extrusão utilizado foi capaz de produzir filamentos sem interrupção em todos os testes, o que demonstra que os parâmetros de processo de transformação do polímero, definidos na Tabela 6, aliado às condições de processo de impressão, em especial, a rotação da rosca da extrusora - w_m , definidos na Tabela 4, geraram taxa de cisalhamento suficientes fundir o polímero PLA e gerar filamentos contínuos e sem interrupção da extrusão.

A uniformidade da seção da camada depositada foi avaliada através da razão entre hZ_{mean} e $w_d t_{\text{mean}}$, definido pela Equação (4), e os resultados são apresentados na Figura 24.

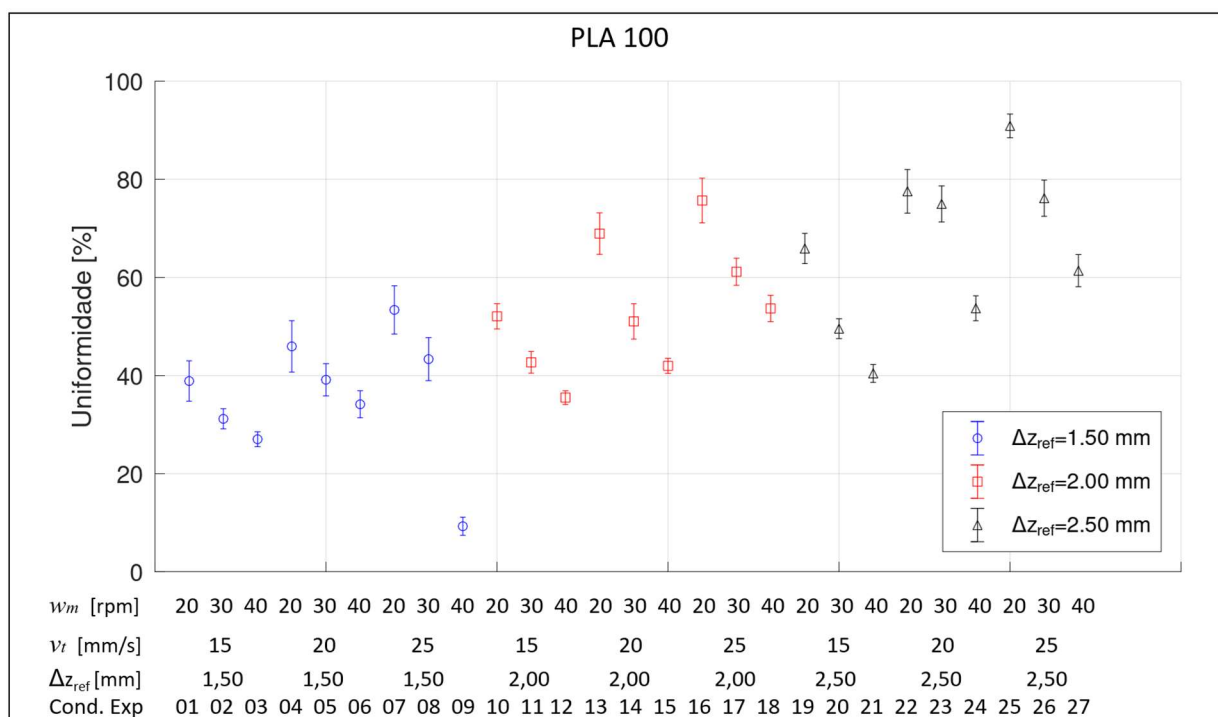


Figura 24. Uniformidade da seção da camada depositada para o polímero PLA

Os resultados apresentados na Figura 24 demonstram que quanto maior a razão entre estas duas grandezas, em uma mesma condição experimental, mais uniforme é a camada, sendo a seção transversal do filamento mais parecido com um

círculo. Quanto menor a razão entre $h_{z_{mean}}$ e $w_{dt_{mean}}$, a seção transversal do filete assemelha-se a uma elipse. Li et al (2002) propôs modelo teórico para analisar o efeito da densidade de vazios no processo de deposição de camadas de impressão. A situação ideal para minimizar a densidade de vazios durante o preenchimento são filamentos com seção transversal mais próximas a uma elipse (Li et al., 2002), representado na Figura 25. De acordo com Magnoni et al (2017), filamentos mais uniformes, com seção transversal assemelhados aos círculos, ou seja, filamentos cilíndricos simplesmente depositados sobre a mesa de impressão, são prejudiciais sob o ponto de vista da fabricação da peça.

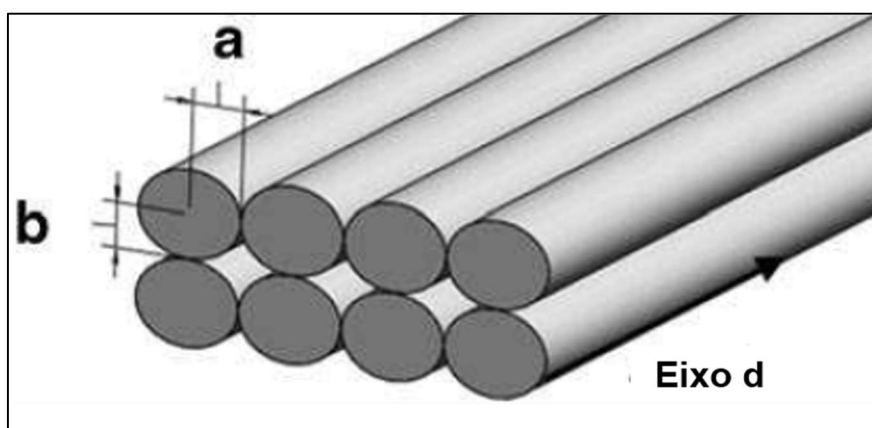


Figura 25. Modelo de Li et al (2002) da seção transversal ideal para minimizar a densidade de vazios em peças impressas. 'a' é a metade da largura e 'b' a metade altura do filamento depositado. Fonte: Wang et al. (2016), p.42.

A Figura 24 demonstra que quanto menor a altura nominal (Δz_{ref}), existe uma tendência maior em o filete depositado obter uma seção transversal mais parecido com uma seção elíptica. Os testes realizados com $\Delta z_{ref}=1,50\text{mm}$ demonstraram melhor resultado já que a seção transversal dos filetes depositados se assemelhou mais às elipses. Já os testes realizados com $\Delta z_{ref}=2,50\text{mm}$ tiveram pior resultado pois a seção transversal dos filetes depositados assemelhou-se mais aos círculos. Como extremos, a condição experimental 09 ($w_m=40\text{rpm}$; $v_t=25\text{mm/s}$; e $\Delta z_{ref}=1,50\text{mm}$) proporcionou o melhor aspecto com filetes com seção transversal pouco uniformes (9,25%), portanto elípticos, enquanto a condição experimental 25 ($w_m=20\text{rpm}$; $v_t=25\text{mm/s}$; e $\Delta z_{ref}=2,50\text{mm}$) apresentou pior aspecto com filetes muito uniformes (90,87%), portanto, cilíndricos. Desta forma, a condição experimental 25

não é satisfatória sob o ponto de vista de fabricação, pois, a seção transversal assemelhadas aos círculos é uma condição não-desejável de acordo com as observações de Magnoni et al (2017).

Análise de regressão

Como forma de correlacionar a relação dos parâmetros de processo ω_m , v_t e Δz_{ref} com os resultados de Δz_{diff} , hz_{mean} e wdt_{mean} dos filetes impressos, foi feita análise de regressão linear com múltiplas variáveis com o auxílio do *software* Microsoft Excel, obtendo-se modelos matemáticos. O modelo matemático para Δz_{diff} é expresso na Equação (5), para hz_{mean} na Equação (6), e para wdt_{mean} na Equação (7). Os principais resultados da análise de regressão linear (valor-p e desvio padrão estimado) são apresentados na Tabela 11. A Adequação dos modelos de regressão é demonstrada pelos altos coeficientes de determinação (R^2_{adj}) de 97,32%, 95,19% e 98,12%, respectivamente.

$$\begin{aligned} \Delta z_{diff} = & (-0,5371) + (-0,0189 \times \omega_m) + (0,0137 \times v_t) \\ & + (0,6833 \times \Delta z_{ref}) + [0,0004 \times (\omega_m \times v_t)] \\ & + [0,0010 \times (\omega_m \times \Delta z_{ref})] + [-0,0065 \times (v_t \times \Delta z_{ref})] \\ & + (0,0001 \times \omega_m^2) + (-0,0001 \times v_t^2) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} hz_{mean} = & 0,5371 + (0,0189 \times \omega_m) + (-0,0137 \times v_t) \\ & + (0,3167 \times \Delta z_{ref}) + [-0,0004 \times (\omega_m \times v_t)] \\ & + [-0,0010 \times (\omega_m \times \Delta z_{ref})] + [0,0065 \times (v_t \times \Delta z_{ref})] \\ & + (-0,0001 \times \omega_m^2) + (0,0001 \times v_t^2) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} wdt_{mean} = & 6,1517 + (0,1459 \times \omega_m) + (-0,4085 \times v_t) \\ & + (-0,6814 \times \Delta z_{ref}) + [-0,0041 \times (\omega_m \times v_t)] \\ & + [-0,0103 \times (\omega_m \times \Delta z_{ref})] + [0,0185 \times (v_t \times \Delta z_{ref})] \\ & + (0,0005 \times \omega_m^2) + (0,0092 \times v_t^2) \end{aligned} \quad (7)$$

Tabela 11. Resultado da análise de regressão múltipla para o material PLA 100 (valor-p)

<i>Fator</i>	<i>Valor-p</i>		
	Δz_{diff}	hz_{mean}	wdt_{mean}
Intersecção	$2,57 \times 10^{-2}$	$2,57 \times 10^{-2}$	$6,60 \times 10^{-14}$
w_m	$8,76 \times 10^{-3}$	$8,76 \times 10^{-3}$	$2,17 \times 10^{-10}$
v_t	$4,24 \times 10^{-1}$	$4,24 \times 10^{-1}$	$1,56 \times 10^{-12}$
Δz_{ref}	$6,07 \times 10^{-15}$	$2,08 \times 10^{-5}$	$8,50 \times 10^{-4}$
$w_m \cdot v_t$	$8,91 \times 10^{-3}$	$8,91 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-16}$
$w_m \cdot \Delta z_{ref}$	$4,73 \times 10^{-1}$	$4,73 \times 10^{-1}$	$9,75 \times 10^{-3}$
$v_t \cdot \Delta z_{ref}$	$2,07 \times 10^{-2}$	$2,07 \times 10^{-2}$	$1,94 \times 10^{-2}$
w_m^2	$5,61 \times 10^{-1}$	$5,61 \times 10^{-1}$	$1,00 \times 10^{-1}$
v_t^2	$8,82 \times 10^{-1}$	$8,82 \times 10^{-1}$	$2,45 \times 10^{-12}$
Erro Padrão [mm]	$\pm 0,04$	$\pm 0,04$	$\pm 0,12$
R^2_{adj} [%]	97,32	95,19	98,12

Para impressão 3D de peças em PLA utilizando o sistema de impressão em estudo, parâmetros de processo podem ser selecionados a partir dos modelos de regressão encontrados. A Equação (5) pode ser utilizada para encontrar combinações de parâmetros de processo que proporcionem uma diferença nula (ou próximo a nula) entre as alturas nominal e real (Δz_{diff}), ou seja, combinações entre rotação rosca da extrusora, velocidade de translação do robô e altura nominal da camada, que proporcionem fluxo adequado de polímero no processo de fabricação. Como consequência dos ajustes feitos através da Equação (5), as Equações (6) e (7) podem ser utilizada para estimar valores da altura (hz) e da largura (wdt) do filete, respectivamente. Trata-se de informações úteis como dado de entrada para *softwares* de fatiamento para definir a estratégia de fatiamento para fabricação de objetos ou peças 3D complexas.

4.2.2 PCL 100: Impressão de Filetes e Modelagem Matemática

PCL 100: Impressão e Características dos filetes impressos

Com o uso dos parâmetros de transformação do polímero, apresentado na Tabela 6, e aplicando-se as combinações de parâmetros de processo em estudo, apresentado na Tabela 8, obteve-se amostras na forma de filetes com 200mm de comprimento, em uma camada depositada, utilizando o polímero PCL. A Figura 26 exemplifica os filetes obtidos.



Figura 26. Exemplificação dos filetes impressos como amostra do PCL 100

Após o resfriamento das amostras, a altura (h) e a espessura (w) da camada foram medidas com paquímetro (Mitutoyo Digimatic CD-8" ASX, com resolução 0,01mm) em cinco regiões da amostra, igualmente espaçadas, gerando a média dos valores, $h_{z_{mean}}$ e $w_{dt_{mean}}$, respectivamente. A diferença entre a altura nominal do filete (Δz_{ref}) e a altura média ($h_{z_{mean}}$) foi calculada pela Equação (3), expressando Δz_{diff} . As Figuras 27, 28 e 29 apresentam os resultados Δz_{diff} , $h_{z_{mean}}$ e $w_{dt_{mean}}$, respectivamente.

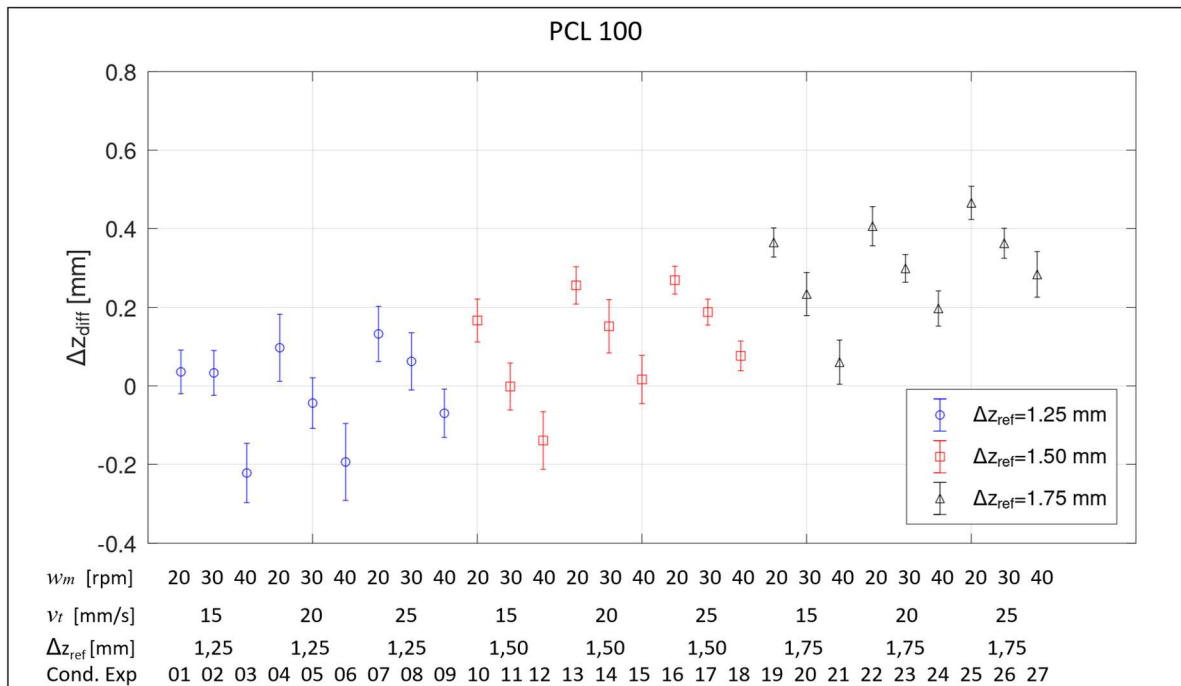


Figura 27. Plotagem individual para o PCL 100 do erro (Δz_{diff}). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão

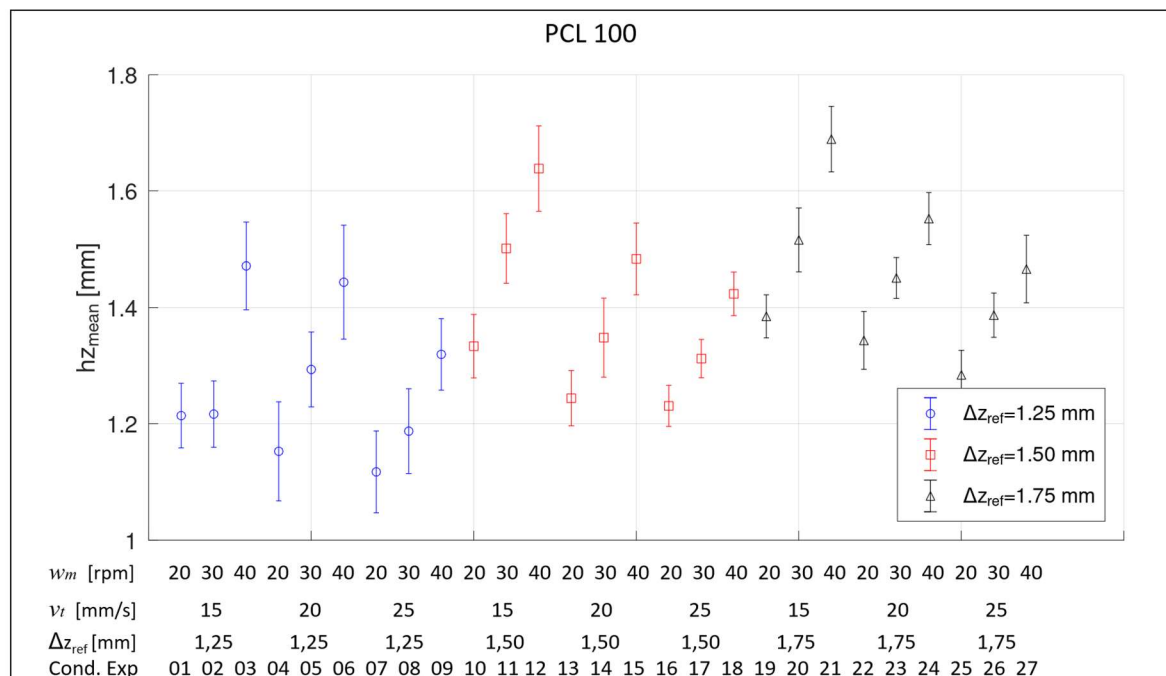


Figura 28. Plotagem individual para o PCL 100 da altura média (hz_{mean}). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão

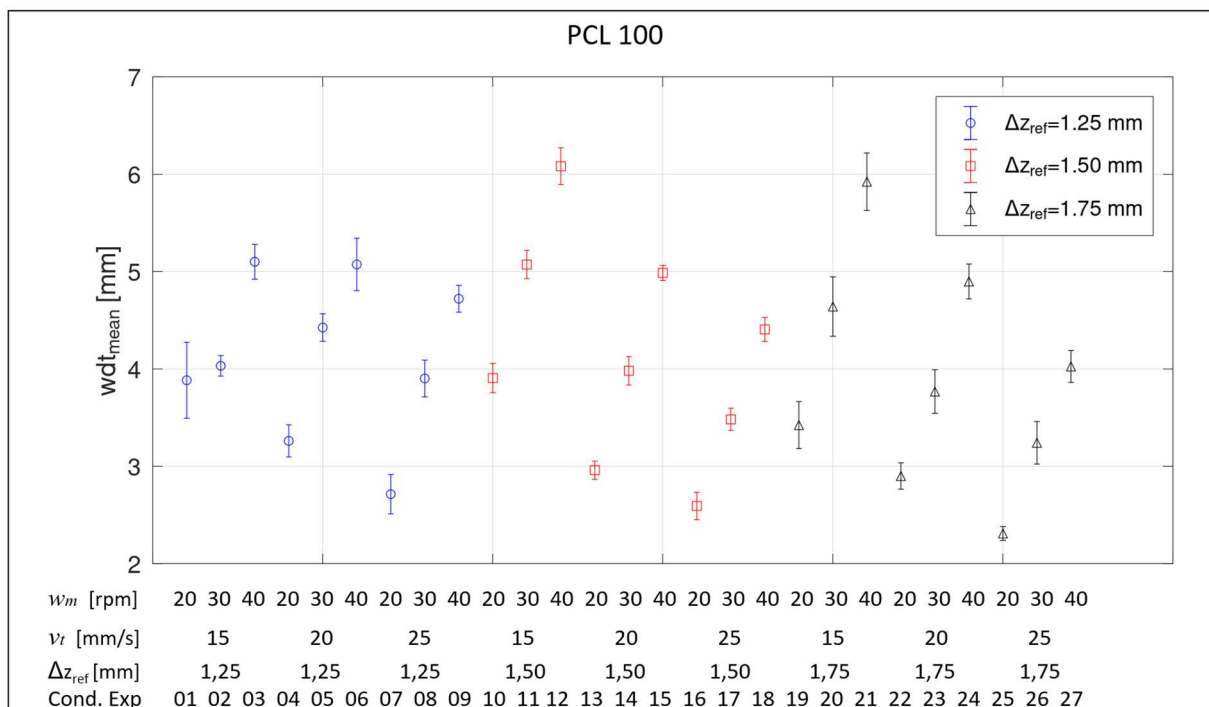


Figura 29. Plotagem individual para o PCL 100 da largura média ($w_{dt_{mean}}$). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão

O desvio padrão das medições de altura e largura mostraram-se relativamente baixos, o que demonstra boa estabilidade do sistema de impressão.

A Figura 27 demonstra que os menores erros de altura encontrados, ou seja, menor diferença entre a altura nominal e real (Δz_{diff}), acontecem nas condições experimentais 01, 02 e 08 (Δz_{ref} igual a 1,25mm), nas 11 e 15 (Δz_{ref} igual a 1,50mm) e na 21 (Δz_{ref} igual a 1,75mm). Já os maiores erros de altura encontrados acontecem nas condições 13 e 16 (Δz_{ref} igual a 1,50mm) e nas condições 19, 22 a 26 (Δz_{ref} igual a 1,75mm). Nota-se que o aumento no Δz_{ref} proporcionou maiores erros no Δz_{diff} . Para impressão de peças em PCL utilizando o sistema de impressão em estudo, deve-se optar, preferencialmente, por combinações de processo que considerem Δz_{ref} igual a 1,25 ou 1,50mm. Trata-se de condições em que será possível obter o erro na altura depositada (Δz_{diff}) nulo (ou próximo a nulo). Baixos valores de Δz_{diff} , ou mesmo valores próximos a zero (nulo) são desejáveis sob o ponto de vista de fabricação como forma de obter acuracidade dimensional de peças impressas. Testes Δz_{ref} ainda menor que 1,25mm poderiam confirmar a tendencia de estabilização de Δz_{diff} nulo ou próximo a

nulo, ou mesmo a obtenção de mais combinações de processo com Δz_{diff} nulo ou próximo a nulo.

As Figuras 28 e 29 demonstram que, em uma mesma velocidade de translação do robô, o aumento da rotação da extrusora representou aumento da altura e da largura médias do filete depositado, devido a maior quantidade de polímero extrudado disponível para deposição no processo de impressão. Em todas as combinações de processo testadas, notou-se a aumento na altura média com o aumento da rotação da extrusora, no entanto, não é possível afirmar que, em rotações ainda superiores às testadas, haveria equilíbrio da altura média conforme altura nominal, apesar dos resultados obtidos sugerirem este comportamento.

Em se tratando da largura média dos filetes, resultado apresentado na Figura 29, notou-se comportamento semelhante em que o aumento da rotação da extrusora proporcionou aumento na largura maior do filete. A largura do filete pode ser entendida como uma consequência dos parâmetros de processo selecionados. Em outras palavras, pode-se definir combinações de parâmetros de processo que atinjam uma altura de filete (camada impressa) desejada, sendo a largura do filete uma consequência. Os valores da altura e da largura devem ser empregados na estratégia de fatiamento da peça.

PCL 100: Uniformidade da extrusão e da camada depositada

O Sistema de extrusão utilizado foi capaz de produzir filamentos sem interrupção em todos os testes, o que demonstra que os parâmetros de processo de transformação do polímero (extrusão), apresentado na Tabela 3, aliado às condições de processo de impressão, em especial, a rotação da rosca da extrusora - ω_m , geraram taxa de cisalhamento suficientes fundir o polímero PCL e gerar filamentos contínuos.

A uniformidade da seção da camada depositada foi avaliada através da razão entre hZ_{mean} e wdt_{mean} , definido pela Equação (4), e os resultados são apresentados na Figura 30.

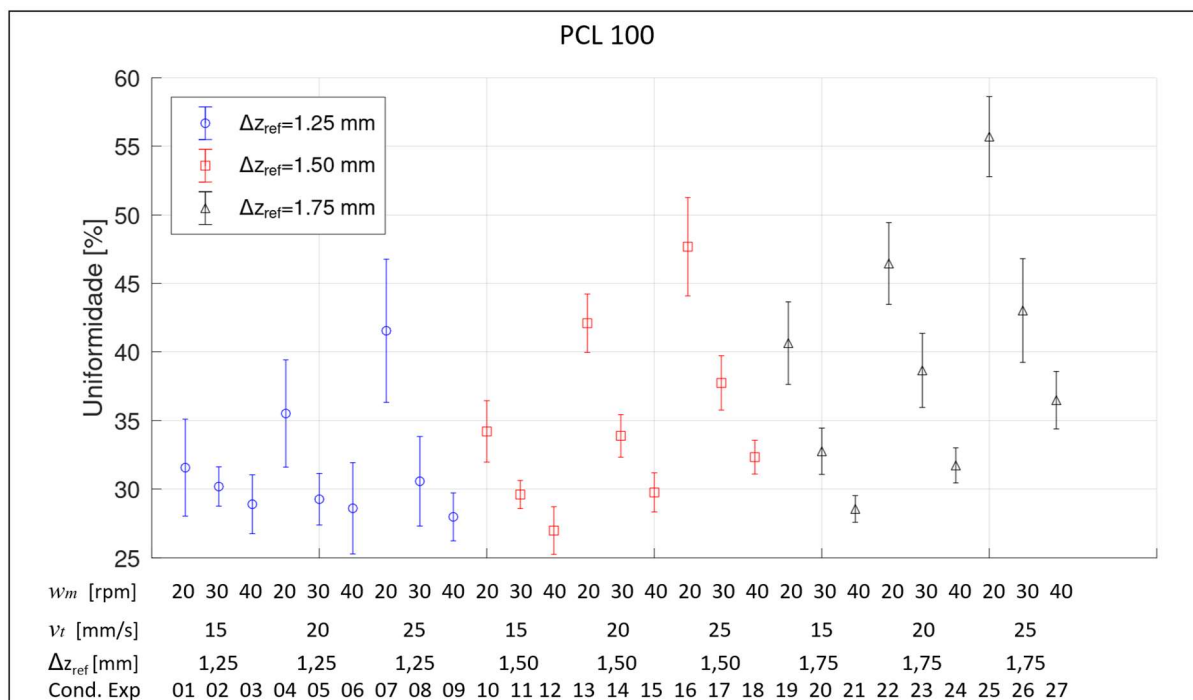


Figura 30. Uniformidade da seção da camada depositada para o polímero PCL

Os resultados apresentados na Figura 30 demonstram que quanto maior a razão entre estas duas grandezas, em uma mesma condição experimental, mais uniforme é a camada, sendo a seção transversal do filamento mais parecido com um círculo. Quanto menor a razão entre $h_{z_{mean}}$ e $w_{dt_{mean}}$, a seção transversal do filete assemelha-se a uma elipse. Li et al (2002) propôs modelo teórico para analisar o efeito da densidade de vazios no processo de deposição de camadas de impressão. A situação ideal para minimizar a densidade de vazios durante o preenchimento são filamentos com seção transversal mais próximas a uma elipse (Li et al., 2002), representado na Figura 25. De acordo com Magnoni et al (2017), filamentos mais uniformes, com seção transversal assemelhados aos círculos, ou seja, filamentos cilíndricos simplesmente depositados sobre a mesa de impressão, são prejudiciais sob o ponto de vista da fabricação da peça.

A Figura 30 demonstra, ainda, que quanto menor a altura nominal (Δz_{ref}), existe uma tendência maior em o filete depositado obter uma seção transversal mais parecido com uma seção elíptica, ou seja, mais desejáveis sob o ponto de vista de impressão em manufatura aditiva. No entanto, nas condições de Δz_{ref} avaliados (1,25, 1,50 e 1,75mm), foi possível obter filetes impressos com seção transversal assemelhadas às elipses. Como extremos, a condição experimental 12 ($w_m=40$ rpm;

$v_t=15\text{mm/s}$; e $\Delta z_{ref}=1,50\text{mm}$) proporcionou o melhor aspecto com filetes com seção transversal pouco uniformes (26,98%), portanto elípticos, enquanto a condição experimental 25 ($\omega_m=20\text{ rpm}$; $v_t=25\text{mm/s}$; e $\Delta z_{ref}=1,75\text{mm}$) apresentou o pior aspecto com filetes muito uniformes (55,70%), portanto, cilíndricos. Desta forma, a condição experimental 25 não é satisfatória sob o ponto de vista de fabricação, pois, a seção transversal assemelhadas aos círculos é uma condição não-desejável de acordo com as observações de Magnoni et al (2017).

PCL 100: Análise de regressão

Como forma de correlacionar a relação dos parâmetros de processo ω_m , v_t e Δz_{ref} com os resultados de Δz_{diff} , hz_{mean} e wdt_{mean} dos filetes impressos, foi feita análise de regressão com múltiplas variáveis com o auxílio do software Microsoft Excel, obtendo-se os modelos matemáticos. Para o polímero PCL, o modelo matemático para Δz_{diff} é expresso na Equação (8), para hz_{mean} na Equação (9), e para wdt_{mean} na Equação (10). Os principais resultados da análise de regressão (valor-p e desvio padrão estimado) são apresentados na Tabela 12 . A adequação dos modelos de regressão é demonstrada pelos satisfatórios coeficientes de determinação (R^2_{adj}) de 87,35%, 81,41% e 91,59%, respectivamente.

$$\begin{aligned} \Delta z_{diff} = & (-0,2360) + (-0,0123 \times \omega_m) + (-0,0121 \times v_t) \\ & + (0,3438 \times \Delta z_{ref}) + [0,0005 \times (\omega_m \times v_t)] \\ & + [0,0018 \times (\omega_m \times \Delta z_{ref})] + [0,0117 \times (v_t \times \Delta z_{ref})] \\ & + (-0,0002 \times \omega_m^2) + (-0,0002 \times v_t^2) \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} hz_{mean} = & 0,2360 + (0,0123 \times \omega_m) + (0,0121 \times v_t) \\ & + (0,6562 \times \Delta z_{ref}) + [-0,0005 \times (\omega_m \times v_t)] \\ & + [-0,0018 \times (\omega_m \times \Delta z_{ref})] \\ & + [-0,0117 \times (v_t \times \Delta z_{ref})] + (0,0002 \times \omega_m^2) \\ & + (0,0002 \times v_t^2) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned}
wdt_{mean} = & 1,0158 + (0,0463 \times \omega_m) + (0,0874 \times v_t) \\
& + (2,0233 \times \Delta z_{ref}) + [-0,0006 \times (\omega_m \times v_t)] \\
& + [0,0392 \times (\omega_m \times \Delta z_{ref})] + [-0,1820 \times (v_t \times \Delta z_{ref})] \\
& + (4,48 \times 10^{-5} \times \omega_m^2) + (0,0021 \times v_t^2)
\end{aligned} \quad (10)$$

Tabela 12. Resultado da análise de regressão múltipla para o material PCL 100 (valor-p)

Fator	Valor-p		
	Δz_{diff}	hz_{mean}	wdt_{mean}
Intersecção	$2,44 \times 10^{-1}$	$2,44 \times 10^{-1}$	$2,46 \times 10^{-1}$
ω_m	$2,59 \times 10^{-2}$	$2,59 \times 10^{-2}$	$5,19 \times 10^{-2}$
v_t	$3,49 \times 10^{-1}$	$3,49 \times 10^{-1}$	$1,20 \times 10^{-1}$
Δz_{ref}	$6,17 \times 10^{-4}$	$1,42 \times 10^{-10}$	$3,64 \times 10^{-6}$
$\omega_m \cdot v_t$	$1,22 \times 10^{-6}$	$1,22 \times 10^{-6}$	$1,64 \times 10^{-1}$
$\omega_m \cdot \Delta z_{ref}$	$3,60 \times 10^{-1}$	$3,60 \times 10^{-1}$	$5,36 \times 10^{-6}$
$v_t \cdot \Delta z_{ref}$	$3,13 \times 10^{-3}$	$3,13 \times 10^{-3}$	$1,16 \times 10^{-23}$
ω_m^2	$3,52 \times 10^{-3}$	$3,52 \times 10^{-3}$	$8,82 \times 10^{-1}$
v_t^2	$5,80 \times 10^{-1}$	$5,80 \times 10^{-1}$	$7,84 \times 10^{-2}$
Erro Padrão [mm]	$\pm 0,07$	$\pm 0,07$	$\pm 0,29$
R^2_{adj} [%]	87,35	81,41	91,59

Para impressão de peças em PCL utilizando o sistema de impressão em estudo, parâmetros de processo podem ser selecionados a partir dos modelos de regressão encontrados. A Equação (8) pode ser utilizada para encontrar combinações de parâmetros de processo que proporcionem uma diferença nula (ou próximo a nula) entre as alturas nominal e real (Δz_{diff}), ou seja, combinações entre rotação rosca da extrusora, velocidade de translação do robô e altura nominal da camada, que proporcionem fluxo adequado de polímero no processo de fabricação.

Como consequência dos ajustes feitos através da Equação (8), as Equações (9) e (10) podem ser utilizadas para estimar valores da altura (hz) e da largura (wdt) do filete. Trata-se de informações úteis como dado de entrada para *softwares* de fatiamento para definir a estratégia de fatiamento para fabricação de objetos ou peças 3D complexas.

4.2.3 Blenda PLA/PCL 90/10: Impressão de Filetes e Modelagem Matemática

Blenda PLA/PCL 90/10: Impressão e Características dos filetes impressos

Com o uso dos parâmetros de transformação do polímero da Tabela 6, e aplicando-se as combinações de parâmetros de processo da Tabela 8, obteve-se amostras na forma de filetes com 200mm de comprimento, em uma camada depositada, utilizando a blenda PLA/PCL 90/10. A Figura 31 exemplifica os filetes obtidos.

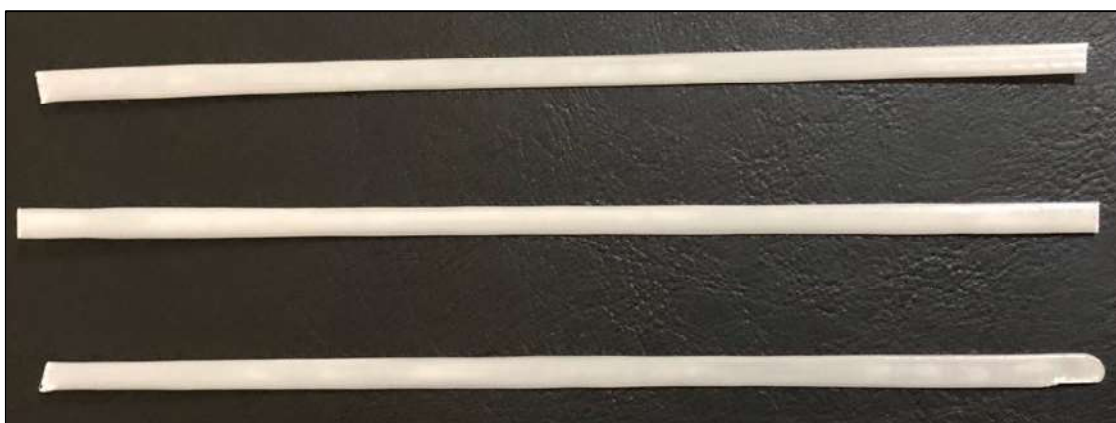


Figura 31. Blenda PLA/PCL 90/10: exemplificação dos filetes impressos como amostra

Após o resfriamento das amostras, a altura (h) e a espessura (w) da camada foram medidas com paquímetro (Mitutoyo Digimatic CD-8" ASX, com resolução 0,01mm) em cinco regiões da amostra, igualmente espaçadas, gerando a média dos valores, $h_{z_{mean}}$ e $w_{dt_{mean}}$, respectivamente. A diferença entre a altura nominal do filete (Δz_{ref}) e a altura média ($h_{z_{mean}}$) foi calculada pela Equação (3), expressando Δz_{diff} . As Figuras 32, 33 e 34 apresentam os resultados Δz_{diff} , $h_{z_{mean}}$ e $w_{dt_{mean}}$, respectivamente.

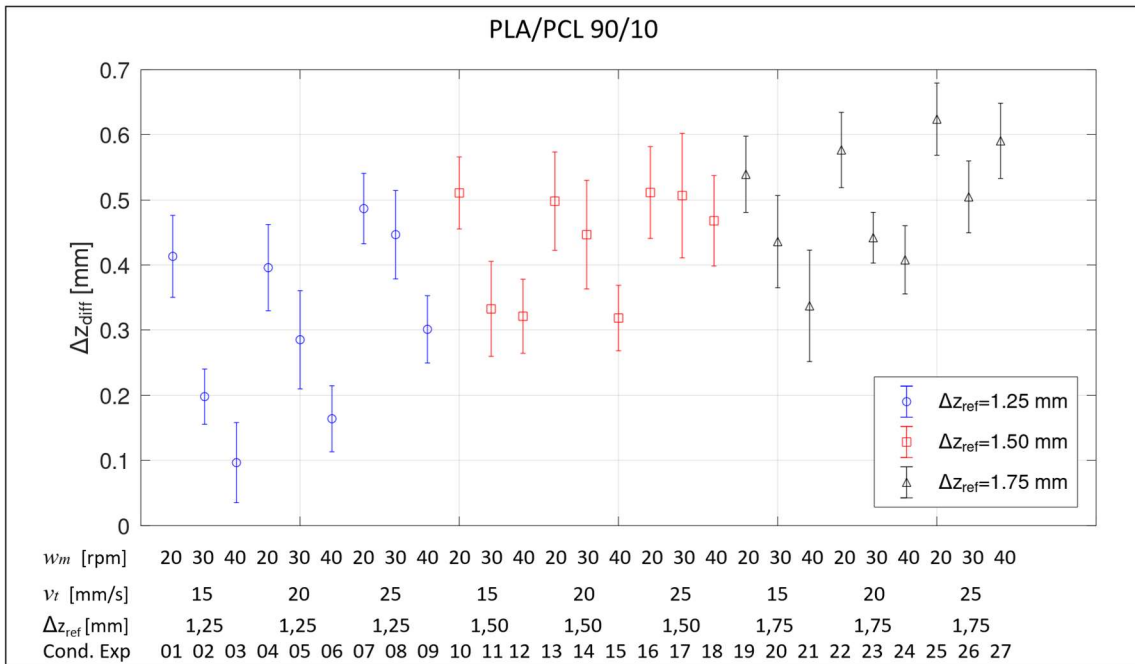


Figura 32. Plotagem individual para o material PLA/PCL 90/10 do erro (Δz_{diff}). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão

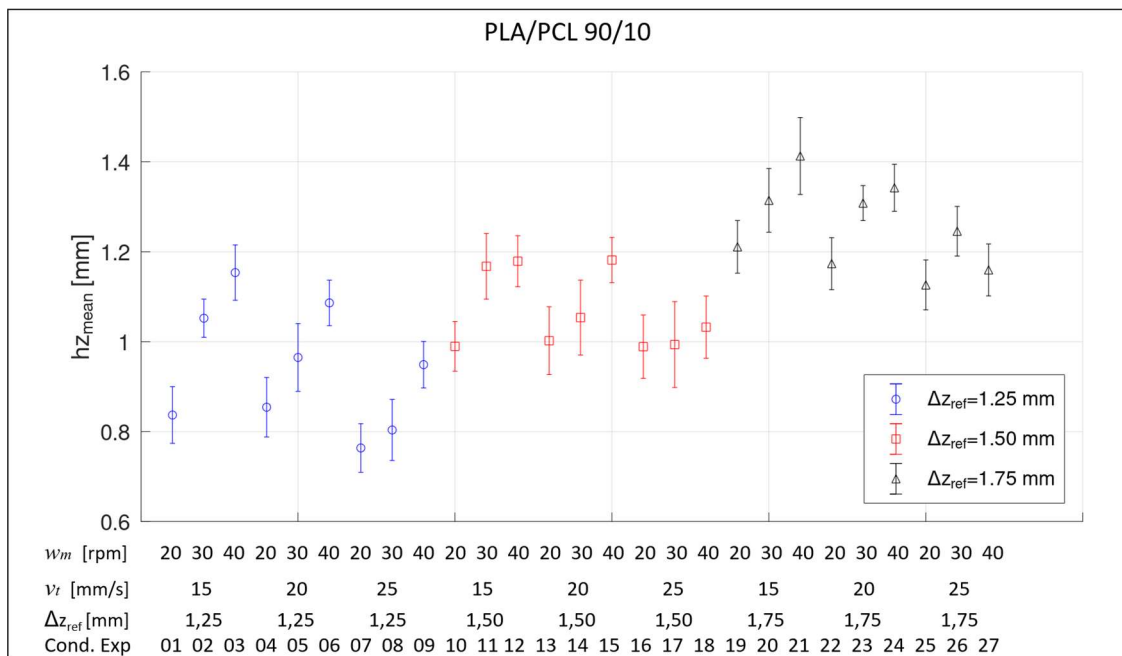


Figura 33. Plotagem individual para o material PLA/PCL 90/10 da altura média ($h_{z_{mean}}$). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão

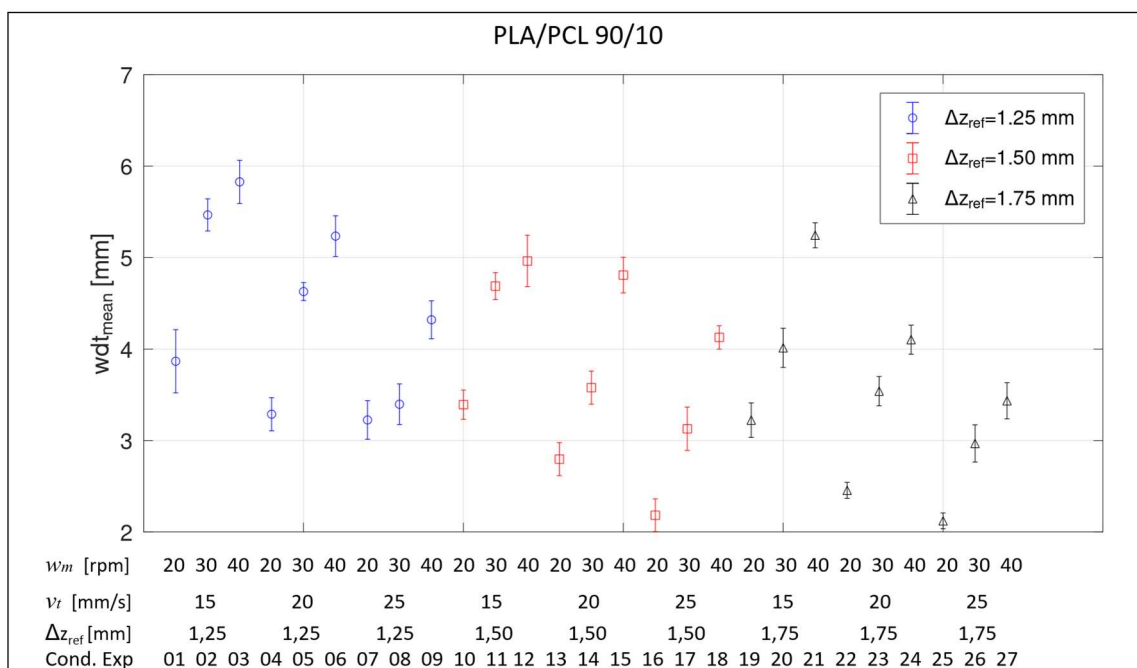


Figura 34. Plotagem individual para o material PLA/PCL 90/10 da largura média ($w_{dt_{mean}}$). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão

O desvio padrão das medições de altura e largura mostraram-se relativamente baixos, o que demonstra boa estabilidade do sistema de impressão.

Em nenhuma condição experimental em estudo pode-se atingir Δz_{diff} nula. A Figura 32 demonstra que em todas as combinações de processo testadas (velocidades de translação do robô, rotação da extrusora e altura nominal da camada), a altura média do filete ($h_{z_{mean}}$) ficou abaixo da altura nominal (Δz_{ref}) correspondente. Os menores erros de altura encontrados, ou seja, menor diferença entre a altura nominal e real (Δz_{diff}), acontecem nas condições experimentais 02, 03 e 06 (Δz_{ref} igual a 1,25mm). Já as condições experimentais 05 (Δz_{ref} igual a 1,25mm), 12, 15 (Δz_{ref} igual a 1,50mm) e 21 (Δz_{ref} igual a 1,75mm) são condições intermediárias. As demais condições experimentais apresentaram maior erro na altura, em especial, as condições 25 e 27 (Δz_{ref} igual a 1,75mm) que foram as piores combinações de processo. De maneira geral, nota-se que o aumento no Δz_{ref} proporcionou maiores erros no Δz_{diff} .

Para impressão de peças com a blenda PLA/PCL 90/10 utilizando o sistema de impressão em estudo, deve-se optar, preferencialmente, por combinações de

processo que considerem Δz_{ref} igual a 1,25 ou 1,50mm. Trata-se de condições em que será possível obter o erro na altura depositada (Δz_{diff}) nulo ou próximo a nulo. Baixos valores de Δz_{diff} , ou mesmo valores próximos a zero (nulo) são desejáveis sob o ponto de vista de fabricação como forma de obter acuracidade dimensional de peças impressas. Testes com Δz_{ref} ainda menores que 1,25mm poderiam confirmar a tendência de estabilização de Δz_{diff} nulo ou próximo a nulo, ou mesmo a obtenção de mais combinações de processo nesta faixa.

As Figuras 33 e 34 demonstram que, em uma mesma velocidade de translação do robô, o aumento da rotação da extrusora representou aumento da altura e da largura médias do filete depositado, devido a maior quantidade de polímero extrudado disponível para deposição no processo de impressão. Em todas as combinações de processo testadas, notou-se a aumento na altura média com o aumento da rotação da extrusora, no entanto não é possível afirmar que, em rotações ainda maiores às testadas, haveria equilíbrio da altura média conforme altura nominal, apesar dos resultados obtidos sugerirem este comportamento.

Em se tratando da largura média dos filetes (Figura 34), notou-se comportamento semelhante em que o aumento da rotação da extrusora proporcionou aumento na largura maior do filete. A largura do filete pode ser entendida como uma consequência dos parâmetros de processo selecionados. Em outras palavras, pode-se definir combinações de parâmetros de processo que atinjam uma altura de filete (camada impressa) desejada, sendo a largura do filete uma consequência. Os valores da altura e da largura devem ser empregados na estratégia de fatiamento da peça.

Blenda PLA/PCL 90/10: Uniformidade da extrusão e da camada depositada

O Sistema de extrusão utilizado foi capaz de produzir filamentos sem interrupção em todos os testes, o que demonstra que os parâmetros de processo de transformação do polímero da Tabela 6 aliado às condições de processo de impressão, em específico, a rotação da rosca da extrusora (w_m) da Tabela 8 geraram taxa de cisalhamento suficientes fundir e misturar os polímeros PLA e PCL, e gerar filamentos contínuos.

A uniformidade da seção da camada depositada foi avaliada através da razão entre $h_{z_{mean}}$ e $w_{dt_{mean}}$ da Equação (4), e os resultados são apresentados na Figura 35.

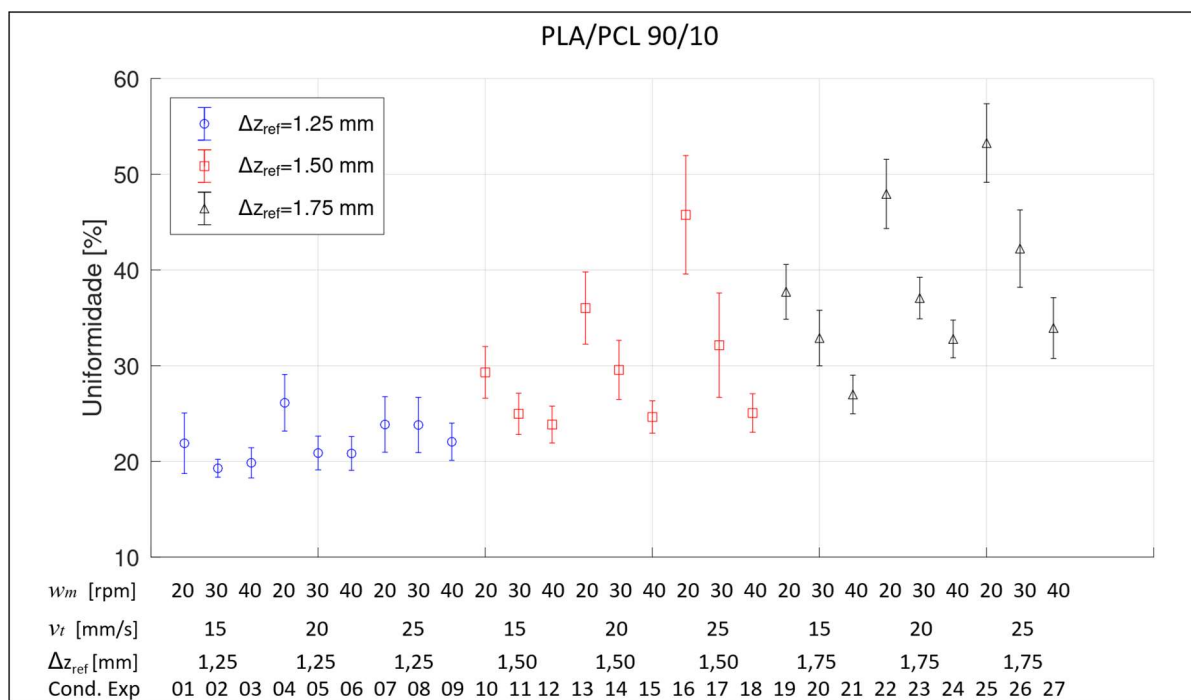


Figura 35. Uniformidade da seção da camada depositada para a Blenda PLA/PCL 90/10

Quanto maior a razão entre estas duas grandezas, em uma mesma condição experimental, mais uniforme é a camada, sendo a seção transversal do filamento mais parecido com um círculo. Quanto menor a razão entre $h_{z_{mean}}$ e $w_{dt_{mean}}$, a seção transversal do filete assemelha-se a uma elipse. Li et al (2002) propôs modelo teórico para analisar o efeito da densidade de vazios no processo de deposição de camadas de impressão. A situação ideal para minimizar a densidade de vazios durante o preenchimento são filamentos com seção transversal mais próximas a uma elipse (Li et al., 2002), representado na Figura 25. De acordo com Magnoni et al (2017), filamentos mais uniformes, com seção transversal assemelhados aos círculos, ou seja, filamentos cilíndricos simplesmente depositados sobre a mesa de impressão, são prejudiciais sob o ponto de vista da fabricação da peça.

Os resultados apresentados na Figura 35 demonstram que quanto menor a altura nominal (Δz_{ref}), existe uma tendência maior em o filete depositado obter uma seção transversal mais parecido ao de uma elipse, portanto, mais desejáveis sob o ponto de vista de fabricação em manufatura aditiva com tecnologia de extrusão de polímeros. Com as condições de Δz_{ref} avaliadas (1,25, 1,50 e 1,75mm), foi possível obter filetes impressos com seção transversal assemelhadas às elipses. Como

extremos, a condição experimental 02 ($\omega_m=40\text{rpm}$; $v_t=15\text{mm/s}$; e $\Delta z_{ref}=1,25\text{mm}$) proporcionou o melhor aspecto com filetes com seção transversal pouco uniformes (19,26%), portanto, elípticos, enquanto a condição experimental 25 ($\omega_m=20\text{rpm}$; $v_t=25\text{mm/s}$; e $\Delta z_{ref}=1,75\text{mm}$) apresentou o pior aspecto com filetes muito uniformes (53,24%), portanto, cilíndricos. Desta forma, a condição experimental 25 pode ser considerada não-satisfatória sob o ponto de vista de fabricação, pois, a seção transversal assemelhadas aos círculos é uma condição não-desejável de acordo com as observações de Magnoni et al (2017).

Blenda PLA/PCL 90/10: Análise de regressão

Como forma de correlacionar a relação dos parâmetros de processo ω_m , v_t e Δz_{ref} com os resultados de Δz_{diff} , hz_{mean} e wdt_{mean} dos filetes impressos, foi feita análise de regressão com múltiplas variáveis com o auxílio do software Microsoft Excel, obtendo-se modelos matemáticos. O modelo matemático para Δz_{diff} é expresso na Equação (11), para hz_{mean} na Equação (12), e para wdt_{mean} na Equação (13). Os principais resultados da análise de regressão linear (valor-p e desvio padrão estimado) são apresentados na Tabela 13. A adequação dos modelos de regressão é demonstrada pelos satisfatórios coeficientes de determinação (R^2_{adj}) de 74,93%, 83,63% e 91,85%, respectivamente.

$$\begin{aligned} \Delta z_{diff} = & \mathbf{1,1783} + (\mathbf{0,0521} \times \omega_m) + (\mathbf{0,0457} \times v_t) \\ & + (\mathbf{0,2013} \times \Delta z_{ref}) + [\mathbf{0,0007} \times (\omega_m \times v_t)] \\ & + [\mathbf{0,0110} \times (\omega_m \times \Delta z_{ref})] + [-\mathbf{0,0080} \times (v_t \times \Delta z_{ref})] \\ & + (\mathbf{0,0002} \times \omega_m^2) + (\mathbf{0,0012} \times v_t^2) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} hz_{mean} = & -\mathbf{1,1783} + (\mathbf{0,0521} \times \omega_m) + (\mathbf{0,0457} \times v_t) \\ & + (\mathbf{0,7987} \times \Delta z_{ref}) + [-\mathbf{0,0007} \times (\omega_m \times v_t)] \\ & + [-\mathbf{0,0110} \times (\omega_m \times \Delta z_{ref})] + [\mathbf{0,0080} \times (v_t \times \Delta z_{ref})] \\ & + (-\mathbf{0,0002} \times \omega_m^2) + (-\mathbf{0,0012} \times v_t^2) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned}
wdt_{mean} = & 5,4971 + (0,2007 \times \omega_m) + (-0,1620 \times v_t) \\
& + (-2,1424 \times \Delta z_{ref}) + [-0,0020 \times (\omega_m \times v_t)] \\
& + [-0,0007 \times (\omega_m \times \Delta z_{ref})] + [0,0176 \times (v_t \times \Delta z_{ref})] \\
& + (-0,0012 \times \omega_m^2) + (0,0016 \times v_t^2)
\end{aligned} \tag{13}$$

Tabela 13. Resultado da análise de regressão múltipla para o material PLA/PCL 90/10 (valor-p)

Fator	Valor-p		
	Δz_{diff}	hz_{mean}	wdt_{mean}
Intersecção	$1,19 \times 10^{-7}$	$1,19 \times 10^{-7}$	$1,08 \times 10^{-9}$
ω_m	$4,40 \times 10^{-17}$	$4,40 \times 10^{-17}$	$7,58 \times 10^{-16}$
v_t	$1,19 \times 10^{-3}$	$1,19 \times 10^{-3}$	$4,25 \times 10^{-3}$
Δz_{ref}	$6,21 \times 10^{-2}$	$6,96 \times 10^{-13}$	$1,13 \times 10^{-6}$
$\omega_m \cdot v_t$	$1,09 \times 10^{-11}$	$1,09 \times 10^{-11}$	$3,95 \times 10^{-6}$
$\omega_m \cdot \Delta z_{ref}$	$3,53 \times 10^{-7}$	$3,53 \times 10^{-7}$	$9,34 \times 10^{-1}$
$v_t \cdot \Delta z_{ref}$	$6,03 \times 10^{-}$	$6,03 \times 10^{-2}$	$3,04 \times 10^{-1}$
ω_m^2	$7,26 \times 10^{-3}$	$7,26 \times 10^{-3}$	$6,20 \times 10^{-5}$
v_t^2	$4,91 \times 10^{-5}$	$4,91 \times 10^{-5}$	$1,81 \times 10^{-1}$
Erro Padrão [mm]	$\pm 0,07$	$\pm 0,07$	$\pm 0,29$
R^2_{adj} [%]	74,93	83,63	91,85

Para impressão de peças com a blenda PLA/PCL 90/10 utilizando o sistema de impressão em estudo, parâmetros de processo podem ser selecionados a partir dos modelos de regressão encontrados. A Equação (11) pode ser utilizada para encontrar combinações de parâmetros de processo que proporcionem uma diferença nula (ou próximo a nula) entre as alturas nominal e real (Δz_{diff}), ou seja, combinações entre rotação rosca da extrusora, velocidade de translação do robô e altura nominal da camada, que proporcionem fluxo adequado de polímero no processo de fabricação. Como consequência dos ajustes feitos através da Equação (11), as Equações (12) e (13) podem ser utilizada para estimar valores da altura (hz) e da largura (wdt) do filete. Trata-se de informações uteis como dado de entrada para *softwares* de fatiamento para definir a estratégia de fatiamento para fabricação de objetos ou peças 3D complexas.

4.2.4 Blenda PLA/PCL 80/20: Impressão de Filetes e Modelagem Matemática

Blenda PLA/PCL 80/20: Impressão e Características dos filetes impressos

Com o uso dos parâmetros de transformação do polímero da Tabela 6 e aplicando-se as combinações de parâmetros de processo em estudo da Tabela 8, obteve-se amostras na forma de filetes com 200mm de comprimento, em uma camada depositada, utilizando a blenda PLA/PCL 80/20. A Figura 36 exemplifica os filetes obtidos.



Figura 36. Blenda PLA/PCL 80/20: Exemplificação dos filetes impressos como amostra do material

Após o resfriamento das amostras, a altura (h) e a espessura (w) da camada foram medidas com paquímetro (Mitutoyo Digimatic CD-8" ASX, com resolução 0,01mm) em cinco regiões da amostra, igualmente espaçadas, gerando a média dos valores, $h_{z_{mean}}$ e $w_{dt_{mean}}$, respectivamente. A diferença entre a altura nominal do filete (Δz_{ref}) e a altura média ($h_{z_{mean}}$) foi calculada pela Equação (3), expressando Δz_{diff} .

As Figuras 37, 38 e 39 apresentam os resultados Δz_{diff} , $h_{z_{mean}}$ e $w_{dt_{mean}}$, respectivamente.

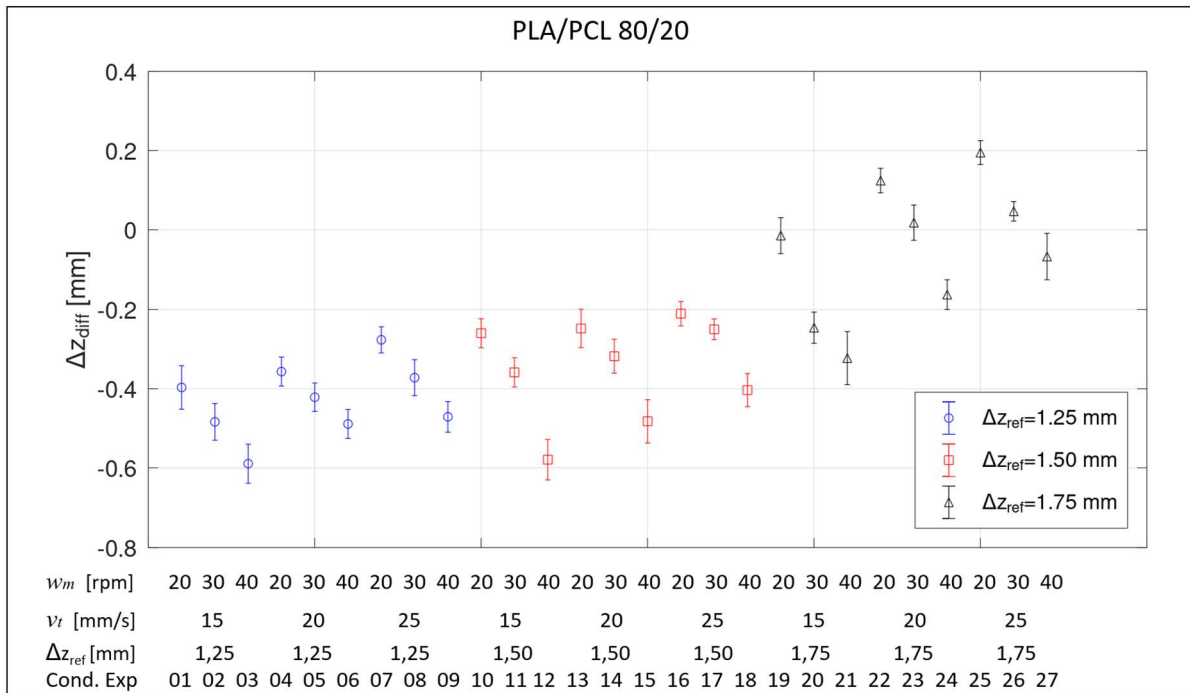


Figura 37. Plotagem individual para o material PLA/PCL 80/20 do erro (Δz_{diff}). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão

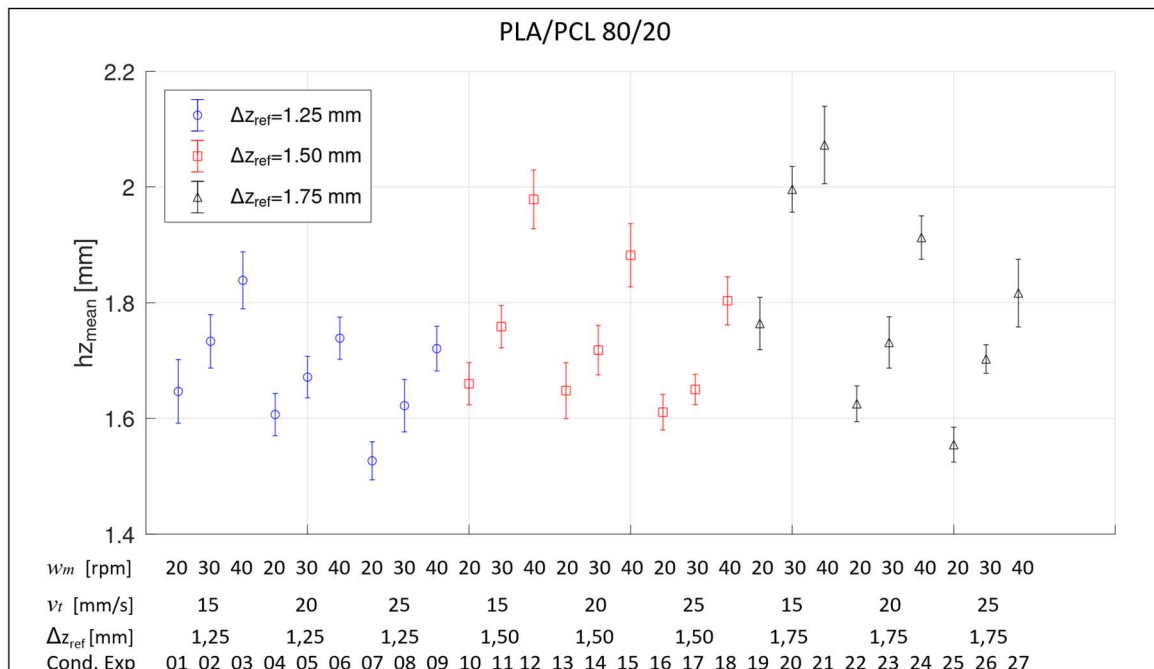


Figura 38. Plotagem individual para o material PLA/PCL 80/20 da altura média ($h_{z_{mean}}$). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão

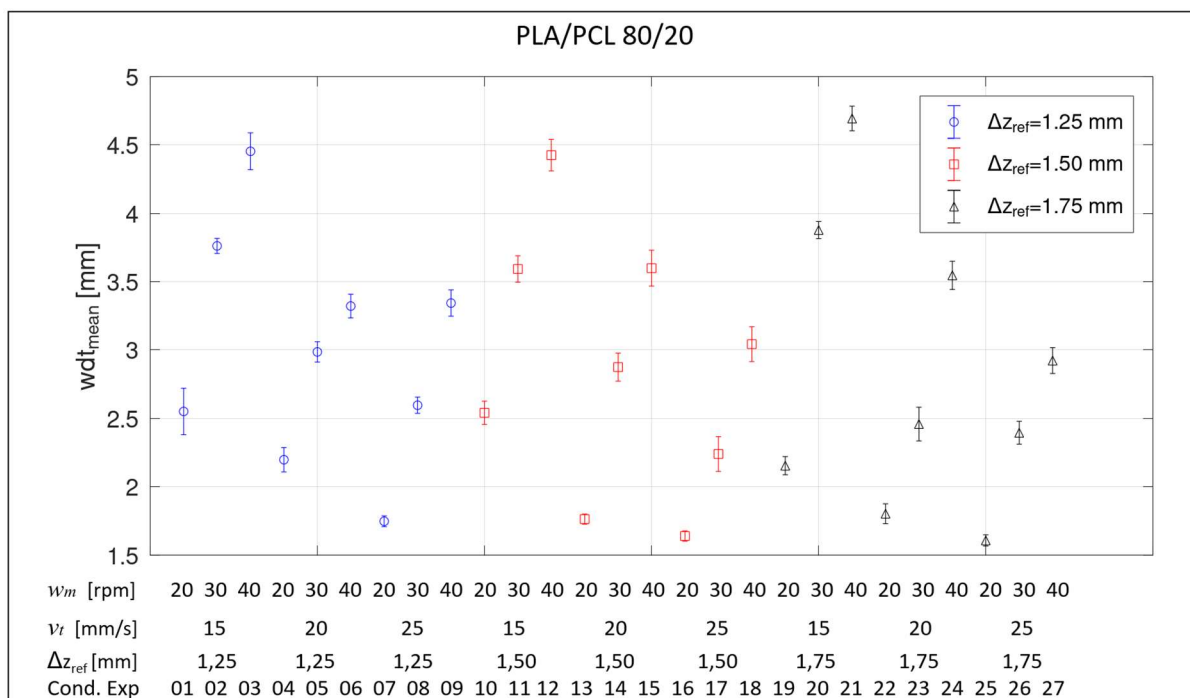


Figura 39. Plotagem individual para o material PLA/PCL 80/20 da largura média ($w_{dt_{mean}}$). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão

O desvio padrão das medições de altura e largura mostraram-se relativamente baixos, o que demonstra boa estabilidade do sistema de impressão.

Foi possível obter combinações de processo com Δz_{diff} nula próximo a nula. A Figura 37 demonstra que, em as combinações de processo que consideraram Δz_{ref} igual a 1,25 ou 1,50mm, foram obtidos Δz_{diff} abaixo de zero, ou seja, a altura real do filete depositado ($h_{z_{mean}}$) ficou maior que a altura nominal (Δz_{ref}). Já no caso das combinações de processo com Δz_{ref} igual a 1,75mm, foi possível obter Δz_{diff} nula próximo nula. Os menores erros de altura encontrados, ou seja, menor diferença entre a altura nominal e real (Δz_{diff}), aconteceram nas condições experimentais 19 ($w_m=20rpm$; $v_t=15mm/s$; e $\Delta z_{ref}=1,75mm$), 23 ($w_m=30rpm$; $v_t=20mm/s$; e $\Delta z_{ref}=1,75mm$) e 26 ($w_m=30rpm$; $v_t=25mm/s$; e $\Delta z_{ref}=1,75mm$). De maneira geral, nota-se que a diminuição no Δz_{ref} proporcionou maiores erros no Δz_{diff} . Para impressão de peças com a blenda PLA/PCL 80/20, utilizando o sistema de impressão em estudo, deve-se optar, preferencialmente, por combinações de processo que considerem Δz_{ref} igual a 1,75mm. Trata-se de condições em que será possível obter o erro na altura depositada (Δz_{diff}) mais próximo a zero (nulo). Baixos valores de Δz_{diff} , ou mesmo

valores próximos a zero (nulo) são desejáveis sob o ponto de vista de fabricação como forma de obter acuracidade dimensional de peças impressas. Testes com Δz_{ref} maiores que 1,75mm poderiam confirmar a tendencia de estabilização de Δz_{diff} nulo ou próximo a nulo, ou mesmo a obtenção de mais combinações de processo com Δz_{diff} nulo ou próximo a nulo.

As Figuras 38 e 39 demonstram que, em uma mesma velocidade de translação do robô, o aumento da rotação da extrusora representou aumento da altura média do filete depositado, devido a maior quantidade de polímero extrudado disponível para deposição no processo de impressão. Em todas as combinações de processo testadas, notou-se o aumento na altura média com o aumento da rotação da extrusora, no entanto não é possível afirmar que, em rotações ainda superiores às testadas, haveria equilíbrio da altura média conforme altura nominal, apesar dos resultados obtidos sugerirem este comportamento.

Em se tratando da largura média dos filetes, mostrado na Figura 39, notou-se comportamento semelhante em que o aumento da rotação da extrusora proporcionou aumento na largura maior do filete. A largura do filete pode ser entendida como uma consequência dos parâmetros de processo selecionados. Em outras palavras, pode-se definir combinações de parâmetros de processo que atinjam uma altura de filete (camada impressa) desejada, sendo a largura do filete uma consequência. Os valores da altura e da largura devem ser empregados na estratégia de fatiamento da peça.

Blenda PLA/PCL 80/20: Uniformidade da extrusão e da camada depositada

O Sistema de extrusão utilizado foi capaz de produzir filamentos sem interrupção em todos os testes, o que demonstra que os parâmetros de processo de transformação do polímero (Tabela 6) aliado às condições de processo de impressão (Tabela 8), em especial, a rotação da rosca da extrusora - ω_m – geraram taxa de cisalhamento suficientes fundir e misturar os polímeros PLA e PCL, e gerar filamentos contínuos.

A uniformidade da seção da camada depositada foi avaliada através da razão entre $h_{z_{mean}}$ e $w_{dt_{mean}}$ da Equação (4), e os resultados são apresentados na Figura 40.

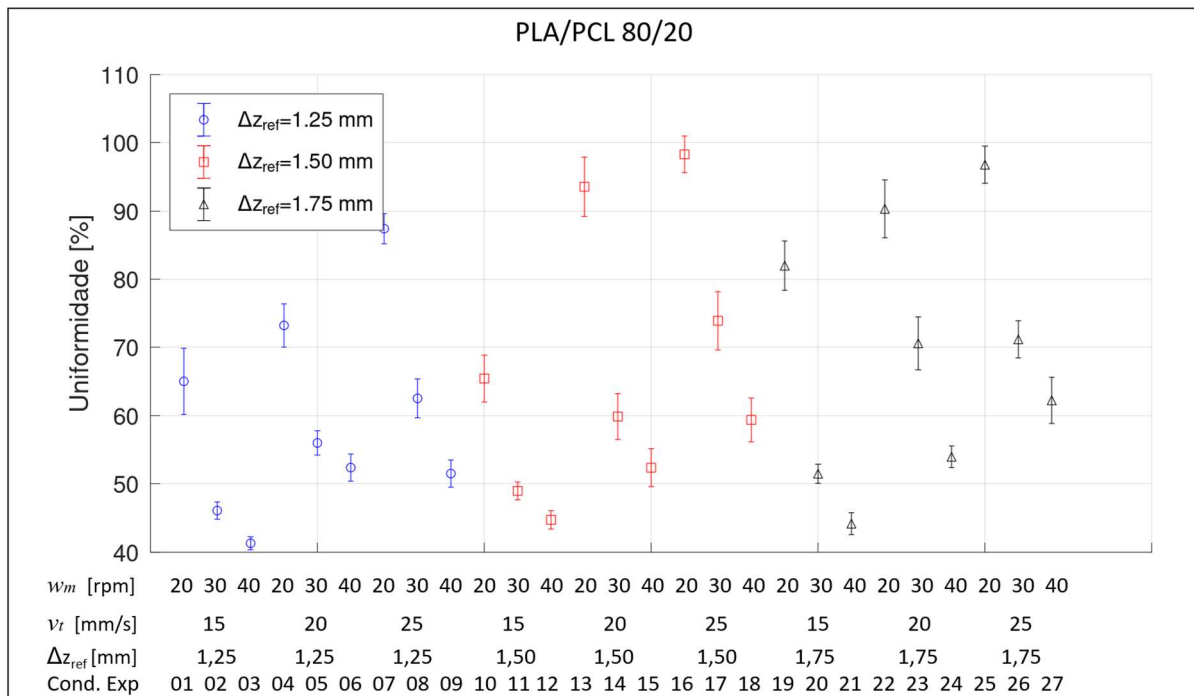


Figura 40. Uniformidade da seção da camada depositada para a Blenda PLA/PCL 80/20

Quanto maior a razão entre estas as grandezas hz_{mean} e wdt_{mean} , em uma mesma condição experimental, mais uniforme é a camada, sendo a seção transversal do filamento mais parecido com um círculo. Quanto menor a razão entre hz_{mean} e wdt_{mean} , a seção transversal do filete assemelha-se a uma elipse. Li et al (2002) propôs modelo teórico para analisar o efeito da densidade de vazios no processo de deposição de camadas de impressão. A situação ideal para minimizar a densidade de vazios durante o preenchimento são filamentos com seção transversal mais próximas a uma elipse (Li et al., 2002), representado na Figura 25. De acordo com Magnoni et al (2017), filamentos mais uniformes, com seção transversal assemelhados aos círculos, ou seja, filamentos cilíndricos simplesmente depositados sobre a mesa de impressão, são prejudiciais sob o ponto de vista da fabricação da peça.

Os resultados apresentados na Figura 40 demonstram que quanto menor a altura nominal (Δz_{ref}), existe uma tendência maior em o filete depositado obter uma seção transversal mais parecido com uma seção elíptica, ou seja, mais desejáveis sob o ponto de vista de impressão em manufatura aditiva. Nas condições de Δz_{ref} avaliados (1,25, 1,50 e 1,75mm), foi possível obter filetes impressos com seção

transversal assemelhadas às elipses. Como extremos, a condição experimental 03 ($\omega_m=40\text{rpm}$; $v_t=15\text{mm/s}$; e $\Delta z_{ref}=1,25\text{mm}$) proporcionou o melhor aspecto com filetes com seção transversal pouco uniformes (41,30%), portanto elípticos, enquanto a condição experimental 25 ($\omega_m=20\text{ rpm}$; $v_t=25\text{mm/s}$; e $\Delta z_{ref}=1,75\text{mm}$) apresentou o pior aspecto com filetes muito uniformes (96,77%), portanto, cilíndricos. Com isso, a condição experimental 25 pode ser considerada não-satisfatória sob o ponto de vista de fabricação, pois, a seção transversal assemelhadas aos círculos é uma condição não-desejável de acordo com as observações de Magnoni et al (2017).

Blenda PLA/PCL 80/20: Análise de regressão

Como forma de correlacionar a relação dos parâmetros de processo ω_m , v_t e Δz_{ref} com os resultados de Δz_{diff} , hz_{mean} e wdt_{mean} dos filetes impressos, foi feita análise de regressão com múltiplas variáveis com o auxílio do software Microsoft Excel, obtendo-se modelos matemáticos. O modelo matemático para Δz_{diff} é expresso na Equação (14), para hz_{mean} na Equação (15), e para wdt_{mean} na Equação (16). Os principais resultados da análise de regressão linear (valor-p) e desvio padrão estimado) são apresentados na Tabela 14. A adequação dos modelos de regressão é demonstrada pelos altos coeficientes de determinação (R^2_{adj}) de 93,64%, 85,74% e 96,12% respectivamente.

$$\begin{aligned} \Delta z_{diff} = & -1,2352 + (0,0056 \times \omega_m) + (-0,0015 \times v_t) \\ & + (0,4935 \times \Delta z_{ref}) + [0,0003 \times (\omega_m \times v_t)] \\ & + [-0,0103 \times (\omega_m \times \Delta z_{ref})] + [0,0296 \times (v_t \times \Delta z_{ref})] \\ & + (-0,0001 \times \omega_m^2) + (-0,0009 \times v_t^2) \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} hz_{mean} = & 1,2352 + (-0,0056 \times \omega_m) + (0,0015 \times v_t) \\ & + (0,5065 \times \Delta z_{ref}) + [-0,0003 \times (\omega_m \times v_t)] \\ & + [0,0103 \times (\omega_m \times \Delta z_{ref})] + [-0,0296 \times (v_t \times \Delta z_{ref})] \\ & + (0,0001 \times \omega_m^2) + (0,0009 \times v_t^2) \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned}
wdt_{mean} = & 3,9946 + (0,1809 \times \omega_m) + (-0,3529 \times v_t) \\
& + (-0,3655 \times \Delta z_{ref}) + [-0,0034 \times (\omega_m \times v_t)] \\
& + [0,0308 \times (\omega_m \times \Delta z_{ref})] + [-0,0423 \times (v_t \times \Delta z_{ref})] \\
& + (-0,0012 \times \omega_m^2) + (0,0100 \times v_t^2)
\end{aligned} \tag{16}$$

Tabela 14. Resultado da análise de regressão múltipla para o material PLA/PCL 80/20 (valor-p)

Fator	Valor-p		
	Δz_{diff}	hz_{mean}	wdt_{mean}
Intersecção	$5,54 \times 10^{-14}$	$5,54 \times 10^{-14}$	$1,29 \times 10^{-13}$
ω_m	$1,99 \times 10^{-1}$	$1,99 \times 10^{-1}$	$4,53 \times 10^{-31}$
v_t	$8,85 \times 10^{-1}$	$8,85 \times 10^{-1}$	$1,25 \times 10^{-22}$
Δz_{ref}	$6,62 \times 10^{-10}$	$2,46 \times 10^{-10}$	$1,54 \times 10^{-1}$
$\omega_m \cdot v_t$	$3,55 \times 10^{-4}$	$3,55 \times 10^{-4}$	$4,02 \times 10^{-32}$
$\omega_m \cdot \Delta z_{ref}$	$8,21 \times 10^{-11}$	$8,21 \times 10^{-11}$	$2,79 \times 10^{-9}$
$v_t \cdot \Delta z_{ref}$	$7,42 \times 10^{-20}$	$7,42 \times 10^{-20}$	$3,53 \times 10^{-5}$
ω_m^2	$1,74 \times 10^{-2}$	$1,74 \times 10^{-2}$	$7,46 \times 10^{-11}$
v_t^2	$1,32 \times 10^{-4}$	$1,32 \times 10^{-4}$	$9,28 \times 10^{-35}$
Erro Padrão [mm]	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,17$
R^2_{adj} [%]	93,64	85,74	96,12

Para impressão de peças com a blenda PLA/PCL 80/20 utilizando o sistema de impressão em estudo, parâmetros de processo podem ser selecionados a partir dos modelos de regressão encontrados. A Equação (14) pode ser utilizada para encontrar combinações de parâmetros de processo que proporcionem uma diferença nula (ou próximo a nula) entre as alturas nominal e real (Δz_{diff}), ou seja, combinações entre rotação rosca da extrusora, velocidade de translação do robô e altura nominal, que proporcionem fluxo adequado de polímero no processo de fabricação. Como consequência dos ajustes feitos através da Equação (14), as Equações (15) e (16) podem ser utilizada para estimar valores da altura (hz) e da largura (wdt) do filete,

que são informações úteis como dado de entrada para *softwares* de fatiamento para definir a estratégia de fatiamento para fabricação de objetos ou peças 3D complexas.

4.2.5 Blenda PLA/PCL 70/30: Impressão de Filetes e Modelagem Matemática

Blenda PLA/PCL 70/30: Impressão e Características dos filetes impressos

Com o uso dos parâmetros de transformação do polímero da Tabela 6 e aplicando-se as combinações de parâmetros de processo em estudo da Tabela 8, obteve-se amostras na forma de filetes com 200mm de comprimento, em uma camada depositada, utilizando a blenda PLA/PCL 70/30. A Figura 41 exemplifica os filetes obtidos.



Figura 41. Blenda PLA/PCL 70/30: exemplificação dos filetes impressos como amostra

Após o resfriamento das amostras, a altura (h) e a espessura (w) da camada foram medidas com paquímetro (Mitutoyo Digimatic CD-8" ASX, com resolução 0,01mm) em cinco regiões da amostra, igualmente espaçadas, gerando a média dos valores, $h_{z_{mean}}$ e $w_{dt_{mean}}$, respectivamente. A diferença entre a altura nominal do filete (Δz_{ref}) e a altura média ($h_{z_{mean}}$) foi calculada pela Equação (3), expressando Δz_{diff} . As Figuras 42, 43 e 44 apresentam os resultados Δz_{diff} , $h_{z_{mean}}$ e $w_{dt_{mean}}$, respectivamente.

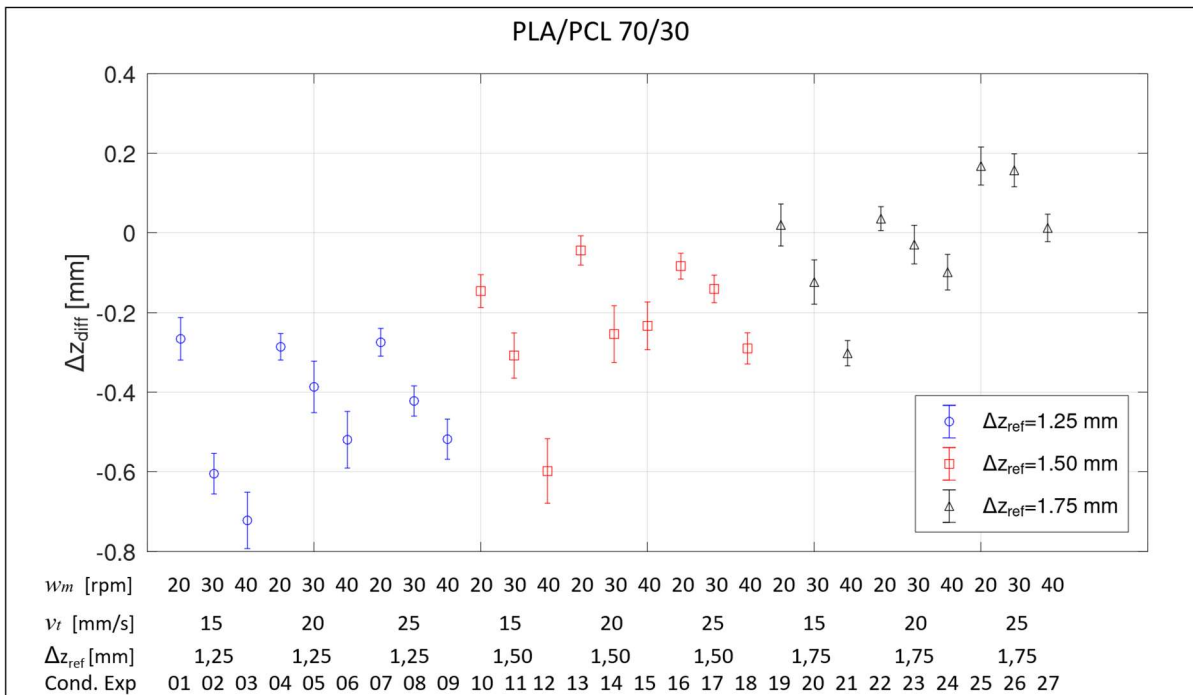


Figura 42. Plotagem individual para o material PLA/PCL 70/30 do erro (Δz_{diff}). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão

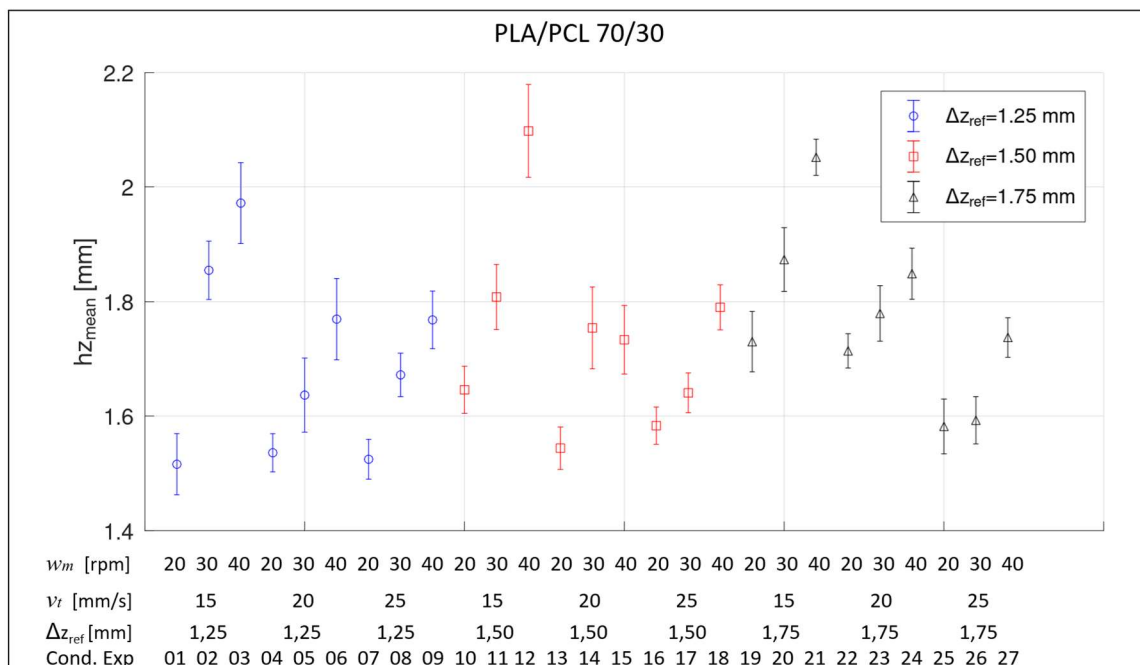


Figura 43. Plotagem individual para o material PLA/PCL 70/30 da altura média ($h_{z_{mean}}$). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão

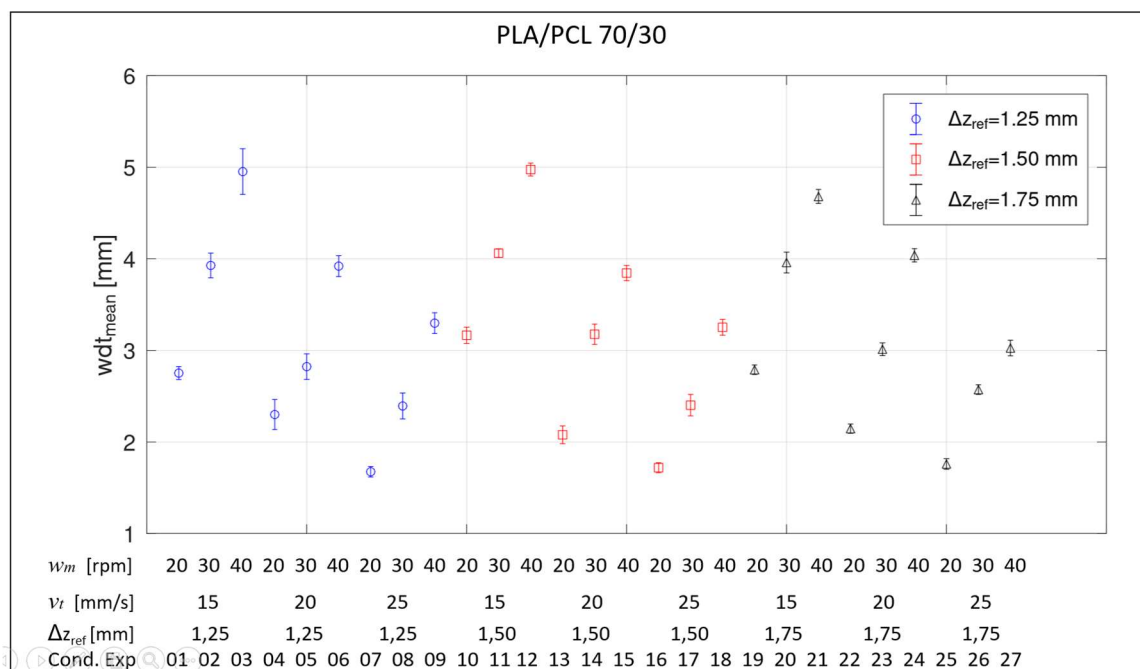


Figura 44. Plotagem individual para o material PLA/PCL 70/30 da largura média ($w_{dt_{mean}}$). O círculo, o quadrado e o triângulo representam os valores médios encontrados, e as barras o desvio padrão

O desvio padrão das medições de altura e largura mostraram-se relativamente baixos, o que demonstra boa estabilidade do sistema de impressão.

Foi possível obter combinações de processo com Δz_{diff} nula próximo a nulo. A Figura 42 demonstra que para as combinações de processo que consideraram Δz_{ref} igual a 1,25 e 1,50mm, obteve-se Δz_{diff} abaixo de zero, ou seja, a altura real do filete depositado ($h_{z_{mean}}$) ficou maior que a altura nominal (Δz_{ref}). Já no caso das combinações de processo com Δz_{ref} igual a 1,75mm, foi possível obter Δz_{diff} nula próximo a nulo. A figura 42 demonstra que os menores erros de altura encontrados, ou seja, menor diferença entre a altura nominal e real (Δz_{diff}), aconteceram nas condições experimentais 19 ($w_m=20rpm$; $v_t=15mm/s$; e $\Delta z_{ref}=1,75mm$), 22 ($w_m=20rpm$; $v_t=20mm/s$; e $\Delta z_{ref}=1,75mm$) e 27 ($w_m=40rpm$; $v_t=25mm/s$; e $\Delta z_{ref}=1,75mm$). De maneira geral, nota-se que a diminuição no Δz_{ref} proporcionou maiores erros no Δz_{diff} . Para impressão de peças com a blenda PLA/PCL 70/30, utilizando o sistema de impressão em estudo, deve-se optar, preferencialmente, por combinações de processo que considerem Δz_{ref} igual a 1,75mm. Trata-se de condições em que será possível obter o erro na altura depositada (Δz_{diff}) mais próximo a zero (nulo). Baixos

valores de Δz_{diff} , ou mesmo valores próximos a zero (nulo) são desejáveis sob o ponto de vista de fabricação como forma de obter acuracidade dimensional de peças impressas. Testes com Δz_{ref} maiores que 1,75mm poderiam confirmar a tendência de estabilização de Δz_{diff} nulo ou próximo a nulo, ou mesmo a obtenção de mais combinações de processo com Δz_{diff} nulo ou próximo a nulo.

As Figuras 43 e 44 demonstram que, em uma mesma velocidade de translação do robô, o aumento da rotação da extrusora representou aumento da altura do filete depositado, devido a maior quantidade de polímero extrudado disponível para deposição no processo de impressão. Em todas as combinações de processo testadas, notou-se a aumento na altura média com o aumento da rotação da extrusora, no entanto não é possível afirmar que, em rotações ainda superiores às testadas, haveria equilíbrio da altura média conforme altura nominal, apesar dos resultados obtidos sugerirem este comportamento.

Em se tratando da largura média dos filetes (Figura 44), notou-se comportamento semelhante em que o aumento da rotação da extrusora proporcionou aumento na largura maior do filete. A largura do filete pode ser entendida como uma consequência dos parâmetros de processo selecionados. Em outras palavras, pode-se definir combinações de parâmetros de processo que atinjam uma altura de filete (camada impressa) desejada, sendo a largura do filete uma consequência. Os valores da altura e da largura devem ser empregados na estratégia de fatiamento da peça.

Blenda PLA/PCL 70/30: Uniformidade da extrusão e da camada depositada

O Sistema de extrusão utilizado foi capaz de produzir filamentos sem interrupção em todos os testes, o que demonstra que os parâmetros de processo de transformação do polímero (Tabela 6) aliado às condições de processo de impressão, em especial, a rotação da rosca da extrusora - ω_m (Tabela 8) geraram taxa de cisalhamento suficientes fundir e misturar os polímeros PLA e PCL, e gerar filamentos contínuos.

A uniformidade da seção da camada depositada foi avaliada através da razão entre $h_{z_{mean}}$ e $w_{dt_{mean}}$ - Equação (4) - e os resultados são apresentados na Figura 45.

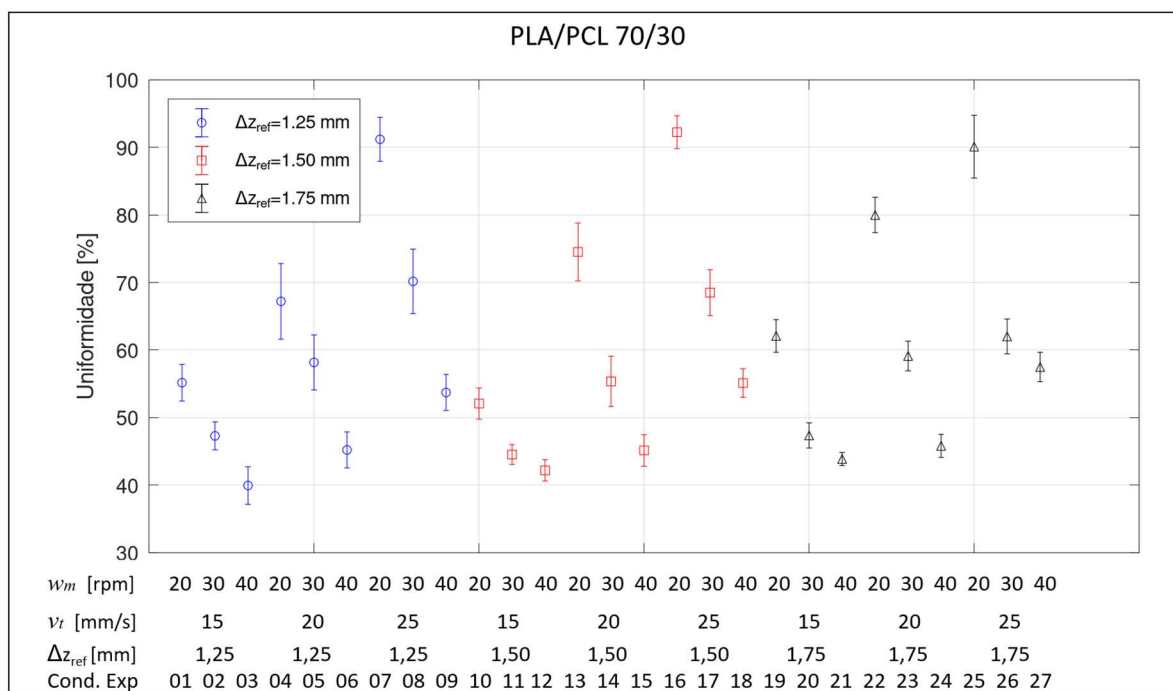


Figura 45. Uniformidade da seção da camada depositada para a Blenda PLA/PCL 70/30

Quanto maior a razão entre estas duas grandezas, em uma mesma condição experimental, mais uniforme é a camada, sendo a seção transversal do filamento mais parecido com um círculo. Quanto menor a razão entre $h_{z_{mean}}$ e $w_{dt_{mean}}$, a seção transversal do filete assemelha-se a uma elipse. Li et al (2002) propôs modelo teórico para analisar o efeito da densidade de vazios no processo de deposição de camadas de impressão. A situação ideal para minimizar a densidade de vazios durante o preenchimento são filamentos com seção transversal mais próximas a uma elipse (Li et al., 2002), representado na Figura 25. De acordo com Magnoni et al (2017), filamentos mais uniformes, com seção transversal assemelhados aos círculos, ou seja, filamentos cilíndricos simplesmente depositados sobre a mesa de impressão, são prejudiciais sob o ponto de vista da fabricação da peça.

Os resultados apresentados na Figura 45 demonstram que quanto menor a altura nominal (Δz_{ref}), existe uma tendência maior em o filete depositado obter uma seção transversal mais parecido com uma seção elíptica, ou seja, mais desejáveis sob o ponto de vista de impressão em manufatura aditiva. Nas condições de Δz_{ref} avaliados (1,25, 1,50 e 1,75mm), foi possível obter filetes impressos com seção transversal assemelhadas às elipses. Como extremos, a condição experimental 03

($\omega_m=40\text{rpm}$; $v_t=15\text{mm/s}$; e $\Delta z_{ref}=1,25\text{mm}$) proporcionou o melhor aspecto com filetes com seção transversal pouco uniformes (39,95%), portanto elípticos, enquanto a condição experimental 16 ($\omega_m=20\text{rpm}$; $v_t=25\text{mm/s}$; e $\Delta z_{ref}=1,50\text{mm}$) apresentou o pior aspecto com filetes muito uniformes (92,25%), portanto, cilíndricos. Desta forma, a condição experimental 25 pode ser considerada não-satisfatória sob o ponto de vista de fabricação, pois, a seção transversal assemelhadas aos círculos é uma condição não-desejável de acordo com as observações de Magnoni et al (2017).

Blenda PLA/PCL 70/30: Análise de regressão

Como forma de correlacionar a relação dos parâmetros de processo ω_m , v_t e Δz_{ref} com os resultados de Δz_{diff} , hz_{mean} e wdt_{mean} dos filetes impressos, foi feita análise de regressão com múltiplas variáveis com o auxílio do software Microsoft Excel, obtendo-se modelos matemáticos. O modelo matemático para Δz_{diff} é expresso na Equação (17), para hz_{mean} na Equação (18), e para wdt_{mean} na Equação (19). Os principais resultados da análise de regressão linear (valor-p) e desvio padrão estimado) são apresentados na Tabela 15. A adequação dos modelos de regressão é demonstrada pelos altos coeficientes de determinação (R^2_{adj}) de 91,84%, 82,27% e 97,35% respectivamente.

$$\begin{aligned} \Delta z_{diff} = & -0,2992 + (-0,0527 \times \omega_m) + (0,0227 \times v_t) \\ & + (0,0456 \times \Delta z_{ref}) + [0,0010 \times (\omega_m \times v_t)] \\ & + [0,0107 \times (\omega_m \times \Delta z_{ref})] + [0,0244 \times (v_t \times \Delta z_{ref})] \\ & + (0,00004 \times \omega_m^2) + (-0,0018 \times v_t^2) \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} hz_{mean} = & 0,2992 + (0,0527 \times \omega_m) + (-0,0227 \times v_t) \\ & + (0,9544 \times \Delta z_{ref}) + [-0,0010 \times (\omega_m \times v_t)] \\ & + [-0,0107 \times (\omega_m \times \Delta z_{ref})] \\ & + [-0,0244 \times (v_t \times \Delta z_{ref})] + (-0,00004 \times \omega_m^2) \\ & + (0,0018 \times v_t^2) \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned}
wdt_{mean} = & 3,9557 + (0,1650 \times \omega_m) + (-0,3302 \times v_t) \\
& + (0,1199 \times \Delta z_{ref}) + [-0,0025 \times (\omega_m \times v_t)] \\
& + [-0,0131 \times (\omega_m \times \Delta z_{ref})] + [0,0130 \times (v_t \times \Delta z_{ref})] \\
& + (-0,0002 \times \omega_m^2) + (0,0060 \times v_t^2)
\end{aligned} \tag{19}$$

Tabela 15. Resultado da análise de regressão múltipla para o material PLA/PCL 70/30 (Valor-p)

Fator	Valor-p		
	Δz_{diff}	hz_{mean}	wdt_{mean}
Intersecção	$1,45 \times 10^{-1}$	$1,45 \times 10^{-1}$	$9,63 \times 10^{-16}$
ω_m	$2,19 \times 10^{-19}$	$2,19 \times 10^{-19}$	$6,04 \times 10^{-32}$
v_t	$8,48 \times 10^{-2}$	$8,48 \times 10^{-2}$	$1,95 \times 10^{-24}$
Δz_{ref}	$6,52 \times 10^{-1}$	$2,74 \times 10^{-19}$	$6,07 \times 10^{-1}$
$\omega_m \cdot v_t$	$9,13 \times 10^{-23}$	$9,13 \times 10^{-23}$	$8,79 \times 10^{-24}$
$\omega_m \cdot \Delta z_{ref}$	$1,36 \times 10^{-7}$	$1,36 \times 10^{-7}$	$4,64 \times 10^{-3}$
$v_t \cdot \Delta z_{ref}$	$2,30 \times 10^{-9}$	$2,30 \times 10^{-9}$	$1,58 \times 10^{-1}$
ω_m^2	$5,39 \times 10^{-1}$	$5,39 \times 10^{-1}$	$3,34 \times 10^{-1}$
v_t^2	$4,59 \times 10^{-10}$	$4,59 \times 10^{-10}$	$2,43 \times 10^{-18}$
Erro Padrão [mm]	$\pm 0,07$	$\pm 0,07$	$\pm 0,15$
R^2_{adj} [%]	91,84	82,27	97,35

Para impressão de peças com a blenda PLA/PCL 80/20 utilizando o sistema de impressão em estudo, parâmetros de processo podem ser selecionados a partir dos modelos de regressão encontrados. A Equação (17) pode ser utilizada para encontrar combinações de parâmetros de processo que proporcionem uma diferença nula (ou próximo a nula) entre as alturas nominal e real (Δz_{diff}), ou seja, combinações entre rotação rosca da extrusora e velocidade de translação do robô, que proporcionem fluxo adequado de polímero no processo de fabricação. Como consequência dos ajustes feitos através da Equação (17), as Equações (18) e (19) podem ser utilizada para estimar valores da altura (hz) e da largura (wdt) do filete, que são informações uteis como dado de entrada para *softwares* de fatiamento para definir a estratégia de fatiamento para fabricação de objetos ou peças 3D complexas.

4.7 IMPRESSÃO DE PEÇAS E ANÁLISE DIMENSIONAL

4.7.1 Impressão e Preparação de Corpos de Prova

Impressão direta de corpos de prova para DMA

Devido às características do sistema de manufatura aditiva robotizada utilizado, em que se observou grande o volume de material extrudado por unidade de tempo, a impressão de Corpos de Prova ou de objetos de pequeno porte (pequenas dimensões) fica comprometida. A impressão de corpos de prova para o ensaio DMA mostrou-se incompatível com o sistema de impressão utilizado devido ao tamanho diminuto do objeto (50,0mm x 12,5mm x 2,5mm, sendo, comprimento x largura x espessura, respectivamente). A Figura 46 apresenta os corpos de prova para ensaio de DMA que foram impressos diretamente, porém, não bem-sucedidos devido às irregularidades no formato observadas.

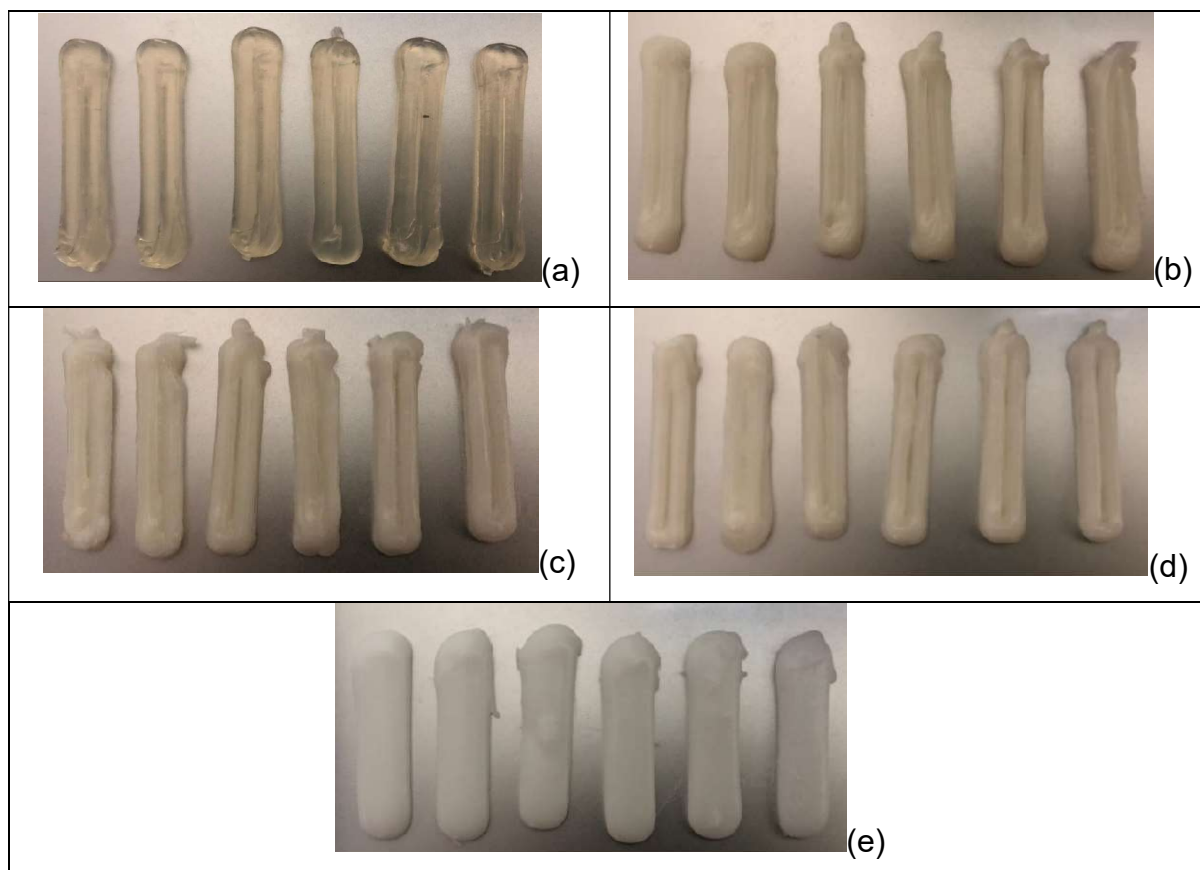


Figura 46. Corpos de Prova para DMA com impressão direta. (a) PLA 100, (b) PLA/PCL 90/10; (c) PLA/PCL 80/20; (d) PLA/PCL 70/30

Obtenção indireta de corpos de prova para DMA

Como alternativa à impressão direta mau-sucedida de corpos de prova, optou-se por imprimir um objeto com maior dimensão para retirada de corpos de prova DMA a partir de cortes. Neste sentido, desenvolveu-se o modelo 3D apresentado na Figura 47, cuja largura, comprimento e altura são fixas para todos os materiais em estudo. A espessura da parede é variável conforme indicado na estratégia de impressão da Tabela 16 (identificado como “largura $w_{dt_{mean}}$ ”). Além da espessura da parede do corpo de prova, a Tabela 16 também apresenta as condições do processo de impressão.

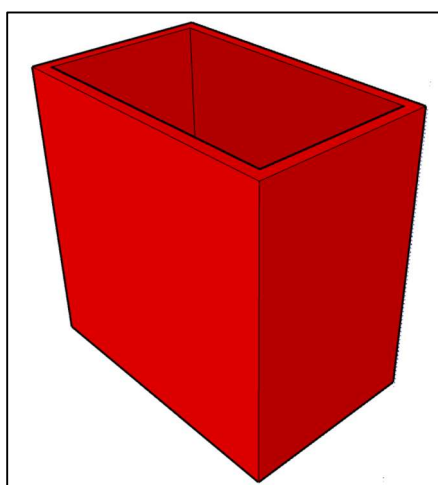


Figura 47. Modelo 3D .STL para impressão de peças com dimensões nominais

Tabela 16. Combinações de processo e detalhes do fatiamento de peças

Material	Combinação de Processo de impressão (Inseridos nos Modelos Matemáticos)			Dados para Fatiamento (Resultado dos cálculos do modelo matemático)			
	w_m [rpm]	v_t [mm/s]	Δz_{ref} [mm]	Δz_{diff}^* [mm]	Altura ($h_{z_{mean}}$) [mm]	Largura ($w_{dt_{mean}}$) [mm]	# camadas
PLA 100	40	21	1,50	0,25	1,25	3,66	54
PLA 90/10	30	20	1,70	0,45	1,25	3,54	47
PLA 80/20	40	20,5	2,00	0,00	2,00	3,46	40
PLA 70/30	30	19,5	1,75	0,00	1,75	3,12	46
PCL 100	30	25	1,20	0,00	1,20	3,89	67

* Δz_{diff} : Altura da primeira camada de impressão. A partir da segunda camada, cada altura de camada é Δz_{ref}

Com o uso dos modelos matemáticos obtidos e descritos na seção 4.2, foi selecionada uma combinação de processo que gerou dados para fatiamento para cada material em estudo (Tabela 16). A estratégia de impressão foi implementada através do uso do *software* Ultimaker Cura, sendo o modelo de fatiamento e a representação de impressão ilustrados na Figura 48.

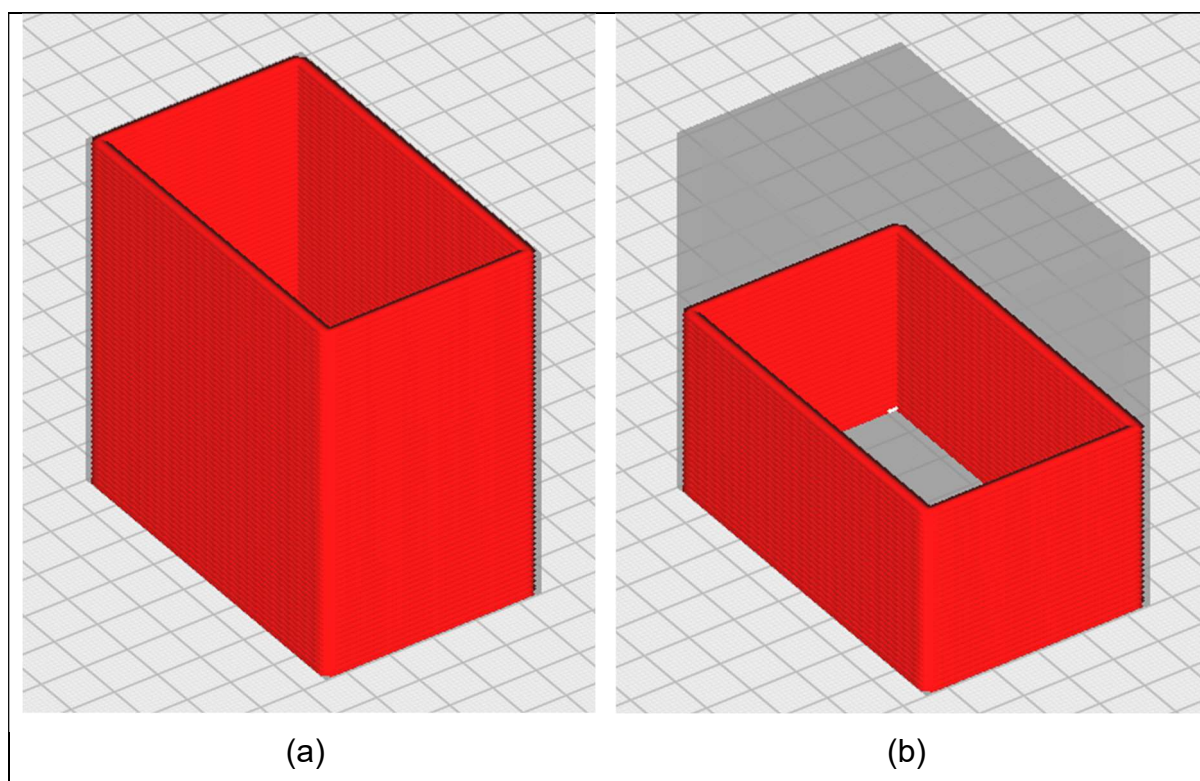


Figura 48. (a) Modelo 3D fatiado no *software* Ultimaker Cura; b) Representação da maneira com a qual o material é depositado camada a camada

Obteve-se, então, peças impressas na forma de perfis com seção retangular, a partir das quais foram obtidos os corpos de prova para o DMA através de cortes com serra circular. A Figura 49 apresenta as peças impressas e os corpos de prova para o ensaio de DMA obtidos.

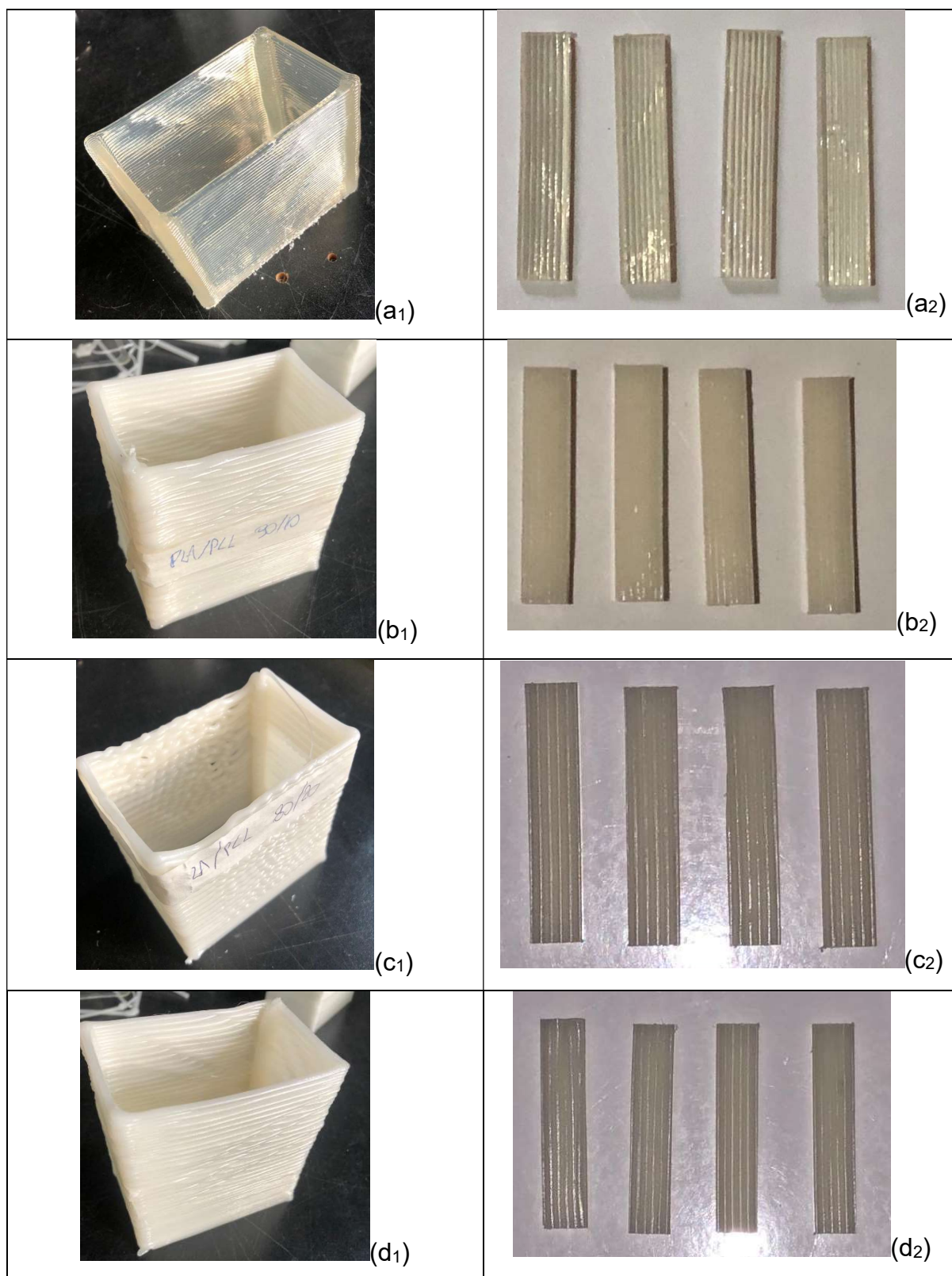


Figura 49. Peças impressas (esquerda) e corpos de prova para DMA obtidos a partir do corte delas (direita), sendo: (a1-2) PLA 100; (b1-2) PLA/PCL 90/10; (c1-2) PLA/PCL 80/20; (d1-2) PLA/PCL 70/30.

No caso do material PCL100, não foi possível obter uma peça impressa neste mesmo perfil de peça com a seção retangular (Figura 47). O PCL puro não conferiu estabilidade de processo de impressão para estruturar uma parede formada com a sobreposição de camadas. A parede formada desestruturou-se, ficando sem forma. A Figura 50 apresenta as peças mau formadas na tentativa de impressão com PCL100.

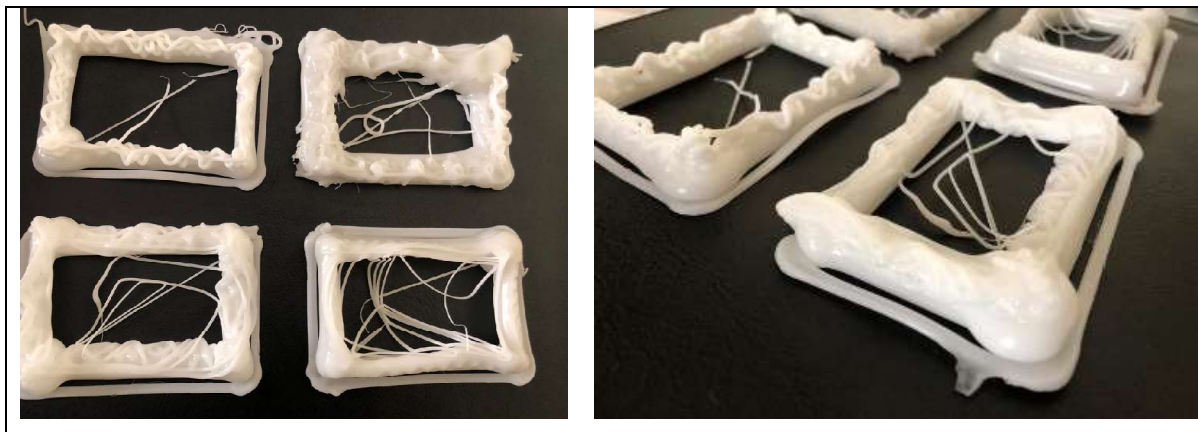


Figura 50. Peças mau formadas na tentativa de impressão com PCL 100

4.7.2 Análise da Qualidade de Impressão

As dimensões das peças impressas (comprimento, largura e espessura) foram medidas para avaliar a acuracidade e eventuais desvios nas dimensões. A Figura 51 apresenta as dimensões da peça que foram avaliadas.

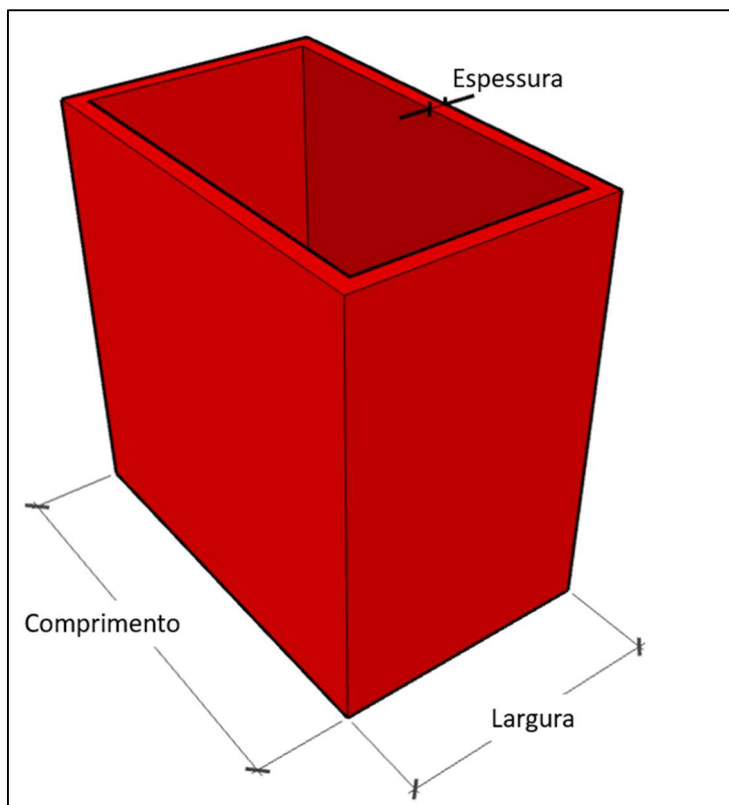


Figura 51. Dimensões avaliadas na análise dimensional

Análise Dimensional

Em se tratando de análise da acuracidade dimensional de peças impressas por MA com tecnologia de extrusão de polímeros, em um trabalho anterior de Mertkan, Tezel e Kovan (2023), foi encontrado erro dimensional na ordem de 0,35 a 0,70mm para peças impressas em PLA no processo FFF. Já Caminero e outros colaboradores (2019), encontraram erro dimensional na ordem de 0,05 a 0,25mm em processo de impressão FFF em PLA, para corpos de prova para ensaio de tração. Em outro trabalho, De Freitas e Pegado (2023) encontraram erro dimensional, no sentido do comprimento de corpos de prova de tração impressos em PLA, na ordem de 0,06 a 0,34mm.

No presente trabalho, para avaliação da acuracidade dimensional, a medição foi feita com paquímetro (Mitutoyo Digimatic CD-8" ASX, com resolução 0,01mm). Os resultados encontrados são apresentados nas Tabelas 17, 18 e 19.

Tabela 17. Espessura da parede da peça impressa

Material	Espessura [mm]			
	Nominal	Real	Desvio Padrão	Diferença (Erro)
PLA 100	3,66	3,56	0,10	-0,10
PLA 90/10	3,54	3,51	0,08	-0,04
PLA 80/20	3,25	3,46	0,07	+0,21
PLA 70/30	3,12	3,18	0,11	+0,06

A espessura das peças impressas em cada caso apresentou desvio padrão relativamente baixo, o que demonstra uma boa estabilidade do sistema de impressão 3D utilizado. Em comparação com estudos de outros autores, que trataram de erro dimensional, nota-se, que os resultados obtidos ficaram dentro do observado. A maior diferença foi observada na peça impressa com o material PLA/PCL 80/20.

Tabela 18. Largura da peça impressa

Material	Largura [mm]			
	Nominal	Real	Desvio Padrão	Diferença (erro)
PLA 100	50,00	50,15	0,41	+0,15
PLA 90/10	50,00	50,15	0,07	+0,15
PLA 80/20	50,00	50,04	0,09	+0,04
PLA 70/30	50,00	50,23	0,12	+0,23

A largura das peças impressas em cada caso apresentou desvio padrão relativamente baixo, exceto no caso da peça impressa com o material PLA100, o que demonstra uma boa estabilidade do sistema de impressão 3D utilizado. Nota-se, também, boa acuracidade uma vez que a diferença as espessuras nominal e real foram aceitáveis sob o ponto de vista de fabricação de peças plásticas. A menor diferença foi observada na peça impressa com o material PLA/PCL 80/20.

Tabela 19. Comprimento da peça impressa

Material	Comprimento [mm]			
	Nominal	Real	Desvio Padrão	Diferença (erro)
PLA 100	80,00	79,67	0,44	-0,33
PLA 90/10	80,00	79,65	0,11	-0,35
PLA 80/20	80,00	79,48	0,15	-0,52
PLA 70/30	80,00	79,27	0,13	-0,73

O comprimento das peças impressas em cada caso apresentou desvio padrão relativamente baixo, exceto no caso da peça impressa com o material PLA100, o que demonstra uma boa estabilidade do sistema de impressão 3D utilizado. O comprimento é a maior dimensão da peça em estudo, notando-se, um maior erro dimensional em comparação com as outras dimensões avaliadas. A acuracidade ficou dentro do observado em outros trabalhos, sendo aceitáveis sob o ponto de vista de fabricação de peças plásticas. A maior diferença foi observada na peça impressa com o material PLA/PCL 70/30.

O robô utilizado possui variação de repetibilidade de 0,03mm, o que pode contribuir para erro dimensional observado nas peças impressas.

4.8 CARACTERIZAÇÃO TERMOMECÂNICA

A influência da adição do PCL nas propriedades térmicas e mecânicas do PLA foi analisada por meio da técnica de DMA. As seções posteriores apresentam os resultados obtidos com esta análise.

4.8.1 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A caracterização mecânica dos polímeros foi realizada por testes de DMA. Durante o ensaio, foi avaliado o módulo de armazenamento, propriedade termomecânica relacionada ao comportamento elástico do material. Tem-se, com maiores valores de módulo de armazenamento, o indicativo de que o material requer maiores níveis de solicitação mecânica para serem deformados (Shenoy, 1999). Para fins de comparação, o módulo de armazenamento de todas as amostras foi indicado à temperatura ambiente (25 °C), sendo os resultados apresentados nas Figuras 52 e 53, e na Tabela 20.

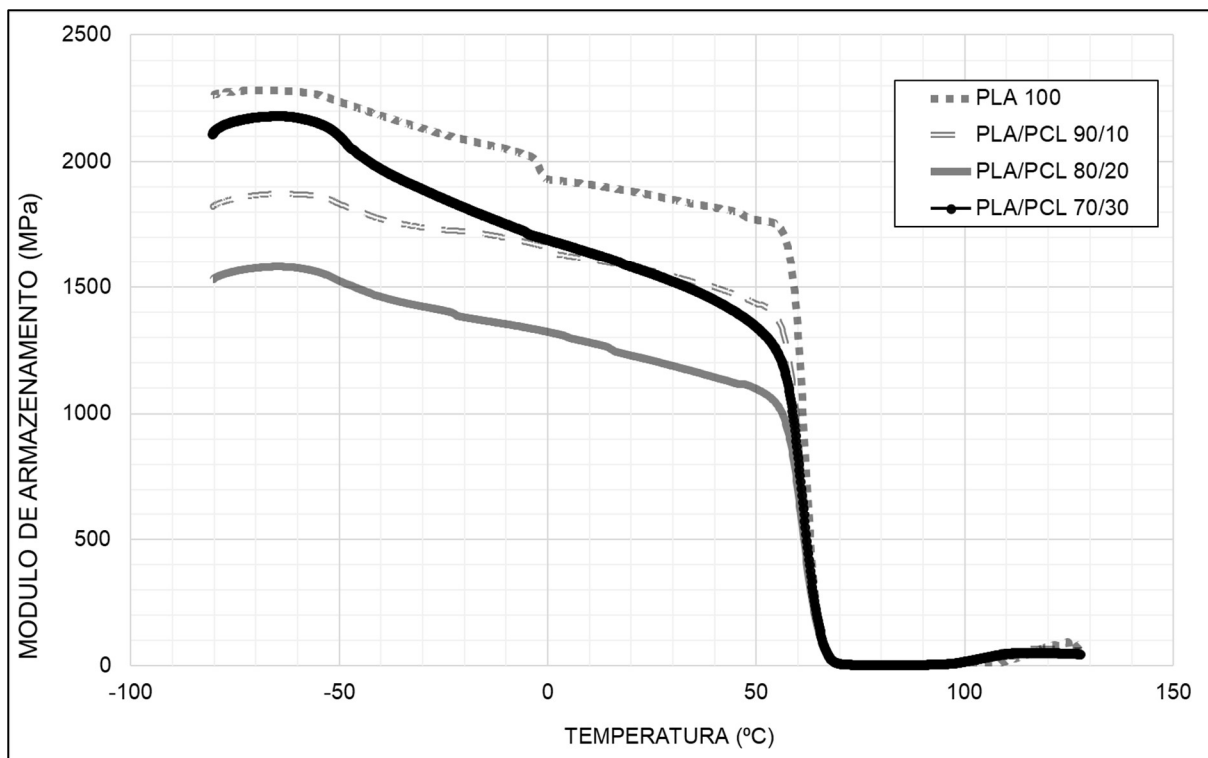


Figura 52. Módulo de Armazenamento em curvas de DMA para PLA e blendas PLA/PCL

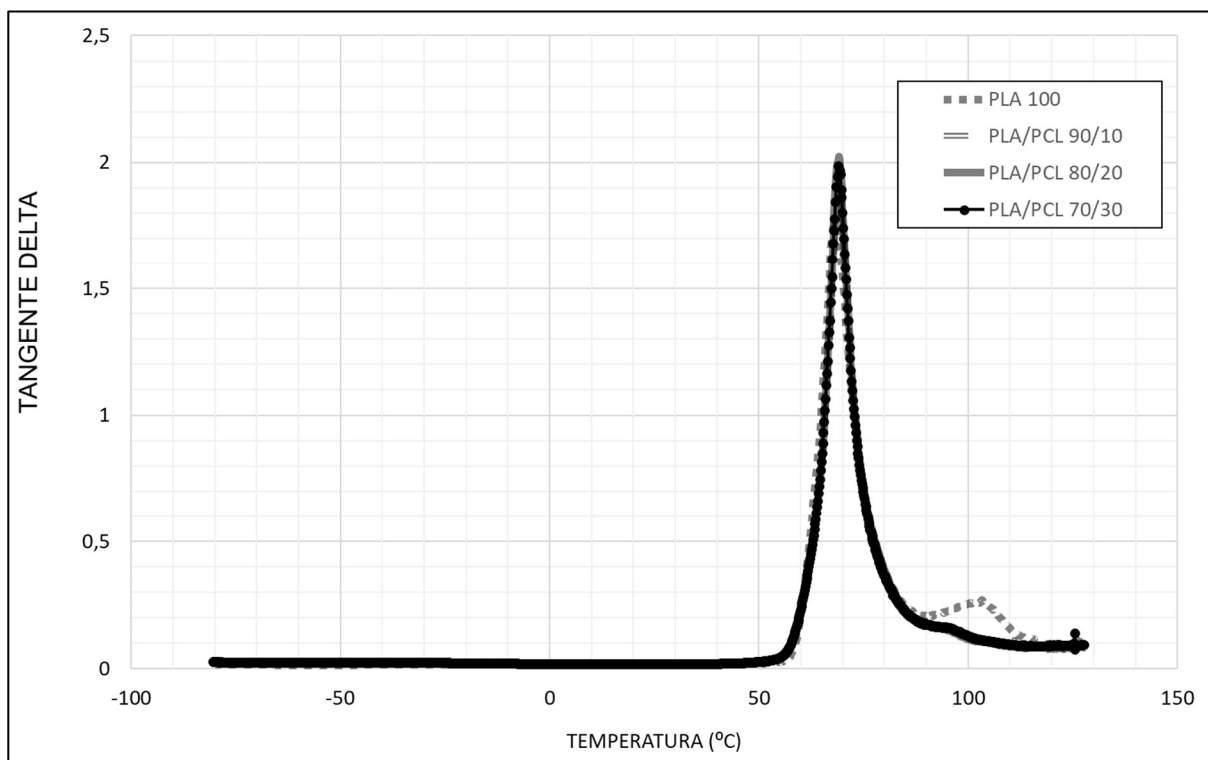


Figura 53. Tan (δ) em curvas de DMA para PLA e blendas PLA/PCL

Tabela 20. Resultados de DMA para PLA e blendas PLA/PCL

Material	Modulo de Armazenamento* (MPa)	Tan (δ) ($^{\circ}$ C)
PLA 100	1866,49	68,03
PLA 90/10	1563,99	69,41
PLA 80/20	1210,30	69,11
PLA 70/30	1752,61	69,01

*Modulo de Armazenamento à 25 $^{\circ}$ C

Nota-se que a adição de PCL no PLA diminui o módulo de armazenamento, representando a diminuição da resistência mecânica na blenda formada com relação ao PLA puro. Para blendas com adição de até 30% em peso de PCL no PLA, observou-se uma redução no modulo de armazenamento em 16,21% (blenda PLA/PCL 90/10), em 35,16% (blenda PLA/PCL 80/20), e em 6,10% (blenda PLA/PCL 70/30). No caso da blenda PLA/PCL 70/30, houve comportamento distinto, pois, a adição de 30% em peso de PCL no PLA apresentou um modulo de armazenamento maior que as blendas com menor quantidade de PCL (10 e 20% em peso). Ainda assim, o modulo de armazenamento do PLA/PCL 70/30 foi menor que o observado no PLA puro. Ensaio complementares, como microscopia eletrônica de varredura, ajudariam a desvendar os motivos deste comportamento, que pode estar relacionado a microestrutura formada, com baixa mistura e dispersão do PCL no PLA. Para aplicações onde seja necessário biomateriais menos rígidos que PLA puro, blendas PLA/PCL com composição de PCL até 30% em peso atendem a este requisito.

O valor Tan (δ) está relacionada com a temperatura de transição vítrea (T_g). Em estudo anterior, foi encontrado T_g na ordem de 64-66 $^{\circ}$ C para PLA em ensaio de DMA em corpos de prova impressão com tecnologia de extrusão FFF (Backes, 2020). Também foi encontrado T_g na ordem de 60 $^{\circ}$ C para PLA em ensaios de DMA com corpos de prova moldados por injeção (Mahović Poljaček et al., 2022).

Com relação aos resultados de Tan (δ) obtidos, não houve alteração significativa na T_g comparando-se o PLA puro e as Blendas PLA/PCL. Os valores de T_g se mantiveram na ordem 68-70 $^{\circ}$ C no ensaio de DMA.

4.9 ESTUDO DE CASO – IMPRESSÃO DE PEÇA DE GRANDE PORTE

Como estudo de caso, uma peça de grande porte do segmento de decoração e jardinagem foi fabricada em resina PLA 100. Utilizou-se o modelamento matemático de regressão múltipla obtido e descrito na seção 4.2.1, em específico as Equações (5), (6) e (7). Os parâmetros de processo utilizados são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Parâmetros de processo para impressão 3D no estudo de caso

Dados para o processo de impressão (inseridos nos modelos matemáticos de regressão)			Dados para o procedimento de fatiamento (resultados dos modelos matemáticos para isenção na estratégia de fatiamento)		
w_m (rpm)	v_t (mm/s)	Δz_{ref} (mm)	Δz_{diff}^* (mm)	hz (mm)	wdt (mm)
40	15	1.50	$0,15 \pm 0,06$	$1,35 \pm 0,06$	$4,95 \pm 0,14$

* Δz_{diff} é a altura da primeira camada. A partir da Segunda camada, as alturas são constantes conforme Δz_{ref} .

O Ultimaker Cura 5.5.0, que funciona como um programa de CAD/CAM, gerou a trajetória de impressão, ou seja, as instruções de movimento para o robô do sistema de impressão utilizado. A Figura 54 apresenta o modelo 3D da peça utilizado no estudo de caso e a simulação da impressão camada-a-camada.

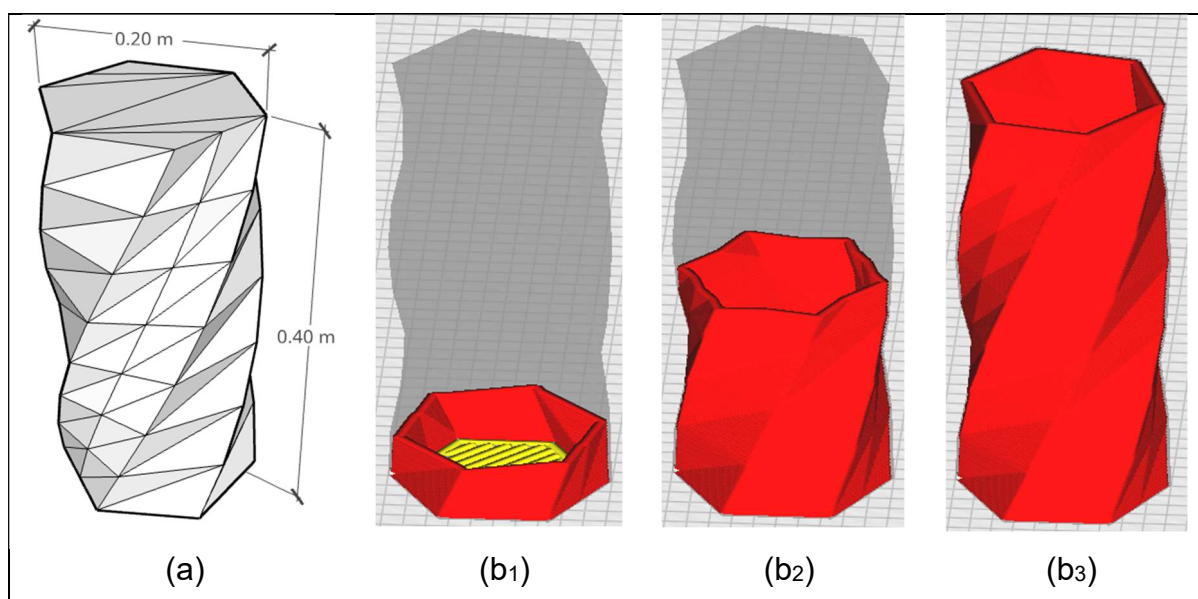


Figura 54. (a) Modelo 3D .STL de uma peça de grande porte; (b₁), (b₂) e (b₃) Representação da deposição de material camada-a-camada.

O Sistema de impressão 3D utilizado foi capaz de produzir um vaso (Figura 55), em, aproximadamente, 3,40h, com massa de 1402g em PLA. Com a estratégia de impressão utilizada, a taxa de deposição foi de $333\text{cm}^3/\text{h}$, tendo sido impressas 296 camadas sobrepostas.

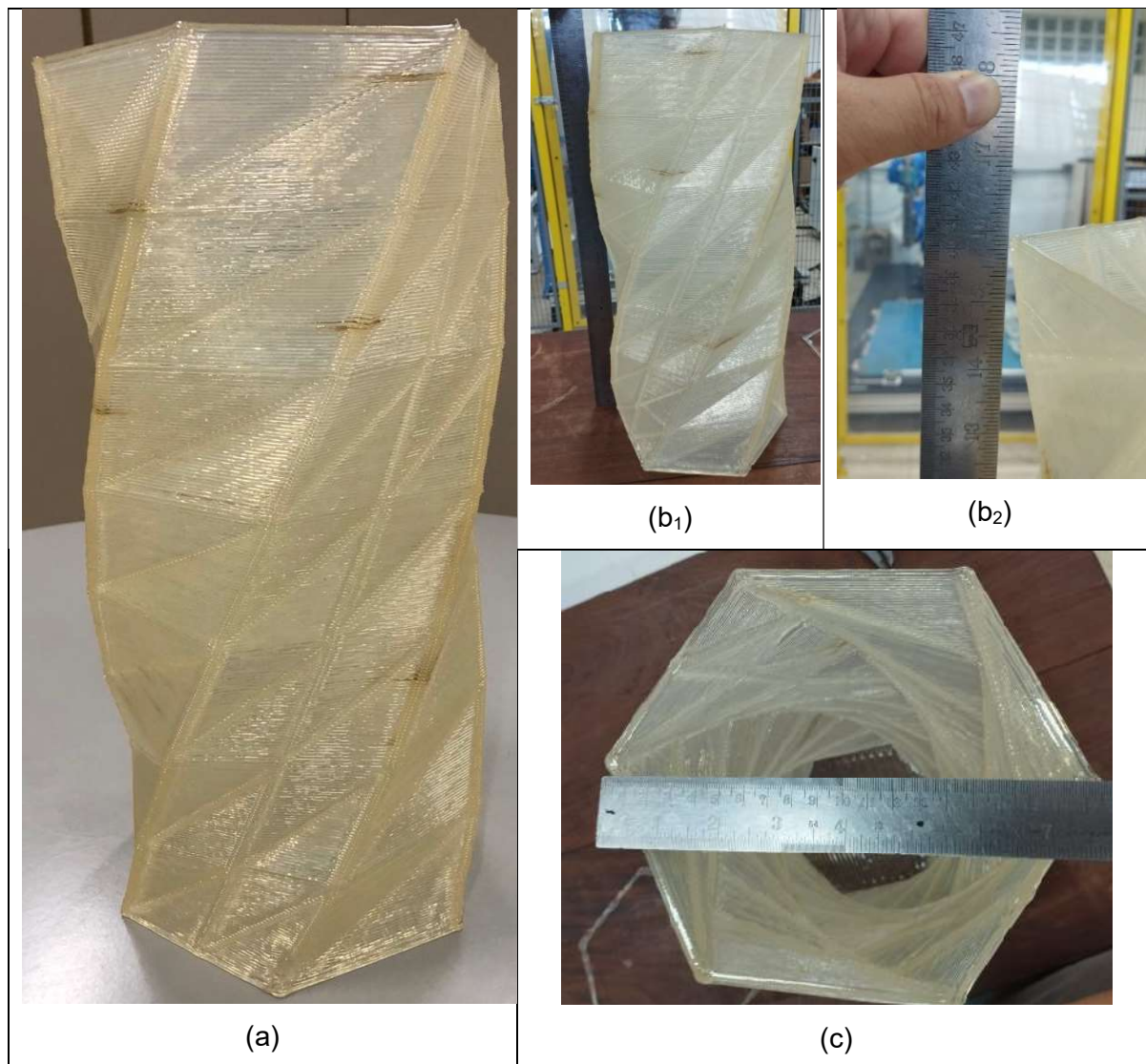


Figura 55. (a) Exemplo final de objeto de grande porte obtido: um vaso fabricado em polímero PLA na cor natural. (b₁) e (b₂) comparação com a altura do vaso; e (c) comparação com a largura do vaso

As principais dimensões do vaso foram mensuradas. Os resultados obtidos foram comparados com as dimensões nominais da peça conforme apresentado a seguir:

- Altura:
 - real 403 ± 1 [mm] vs. nominal 400 mm.
 - Resultado: diferença de +0.65%.

- Largura
 - real 198 ± 1 [mm] vs. nominal 200 mm.
 - Resultado: Diferença de -1.10%

- Espessura da parede
 - real 5.20 ± 0.25 [mm] vs. nominal 4.95 mm
 - Resultado: diferença de +5.05%

O estudo de caso demonstrou a efetividade da abordagem utilizada neste trabalho, que é composto por uma campanha experimental para encontrar uma faixa adequada de parâmetros de processo que garanta uma deposição regular de camadas para impressão 3D de peças.

5. CONCLUSÕES

O principal objetivo deste estudo, desenvolver uma faixa adequada de parâmetros de processo que garantisse uma deposição regular de camadas para impressão 3D de peças em sistema de manufatura aditiva robotizada, foi alcançado. Para tanto, foram desenvolvidos: 1) parâmetros de processo de transformação dos polímeros e blendas em estudo que conferiu boa mistura, homogeneização e plastificação para uma extrusão contínua e sem interrupção; 2) combinações dos principais parâmetros de processo de impressão 3D (rotação da rosca da extrusora, velocidade de translação do robô, e altura nominal da camada) que garantiu deposição regular da camada depositada. As combinações de parâmetros de processo geraram amostras cuja geometria foi mensurada e, após análise de regressão múltipla, gerou modelos matemáticos para previsão da geometria (altura, largura) da camada depositada no processo de impressão 3D para os polímeros PLA e PCL e para Blendas PLA/PCL.

A funcionalidade dos modelos matemáticos obtidos foi comprovada através da impressão de peças / objetos 3D. Os modelos matemáticos foram utilizados para gerar os dados de entrada para o programa Ultimaker Cura 5.5.0 para desenvolvimento da estratégia de impressão 3D, gerando o fatiamento de peças, portanto, instruções de movimento para o braço robótico do sistema de manufatura aditiva utilizado. Foram impressos perfis 3D com seção retangular em PLA puro e nas Blendas PLA/PCL. No caso do PCL puro, não foi possível obter uma peça impressa no perfil retangular utilizado, pois este material não conferiu estabilidade para estruturar as paredes da peça impressa com sobreposição de sucessivas camadas. Como estudo de caso, um objeto 3D de grande porte – um vaso do segmento de mercado de decoração e jardinagem – foi impresso em PLA puro. Nos casos de impressões 3D realizadas, ficou demonstrada a efetividade da abordagem utilizada neste trabalho, composto por uma campanha experimental que encontrou uma faixa adequada de parâmetros de processo para impressão 3D de peças.

Outro objetivo deste estudo, avaliar as características e propriedades dos materiais e peças fabricadas com o sistema de impressão 3D em estudo, também foi alcançado. Para tanto, os materiais foram caracterizados em ensaios de DSC e de DMA. No ensaio de DSC, foram obtidas as temperaturas de transição dos materiais e avaliado o efeito da adição de PCL nas características térmicas no PLA. O PLA puro

apresentou T_g na ordem de 59°C , que é equivalente ao observado por outros autores. A adição de PCL na matriz de PLA não modificou, de forma significativa, a T_g do PLA. A T_g do PLA obtida por DSC nas blendas PLA/PCL em estudo foi de $59-62^\circ\text{C}$. No ensaio de DMA, foi avaliado o módulo de armazenamento, propriedade termomecânica relacionada ao comportamento elástico do material. O módulo de armazenamento encontrado para o PLA puro foi de $1866,49\text{Mpa}$ à 25°C . A adição de PCL ao PLA reduziu o módulo de armazenamento em $16,21\%$ na blenda PLA/PCL 90/10 ($1563,99\text{Mpa}$) e em $35,16\%$ na blenda PLA/PCL 80/20 ($1210,30\text{Mpa}$). A blenda PLA/PCL 70/30, apresentou um módulo de armazenamento maior que nas blendas PLA/PCL 90/10 e PLA/PCL 80/20, porém, ainda assim, menor que o PLA puro. O resultado obtido no PLA/PCL 70/30 foi de $1752,61\text{Mpa}$ à 25°C . Para aplicações tecnológicas onde seja necessário biomateriais menos rígidos que o PLA puro, blendas PLA/PCL atendem a este requisito.

O ensaio de DMA também caracterizou a T_g dos materiais. Os valores de T_g obtidos estão na ordem de 68 a 70°C , não observando-se alterações significativa na T_g com a adição de PCL no PLA. A T_g foi estimada por duas técnicas diferentes (DSC e DMA), que apresentaram pequenas diferenças de valores. Este fato já era esperado, uma vez que o DSC é uma análise puramente térmica, enquanto no DMA existe uma solicitação mecânica e térmica simultaneamente. Os valores de T_g se mantiveram na ordem de $59-62^\circ\text{C}$ no DSC, e de $68-69^\circ\text{C}$ no DMA.

Outra característica observada refere-se a acuracidade dimensional das peças e objetos 3D impressos, que ficou dentro do observado em outros trabalhos, sendo aceitáveis sob o ponto de vista de fabricação de peças plásticas. O robô utilizado possui variação de repetibilidade de $0,03\text{mm}$, o que pode contribuir para erro dimensional observado nas peças impressas.

Publicações

Parte dos resultados obtidos já foram divulgados através de publicação em congresso internacional (Pulquerio et al., 2023), e por meio de depósito de pedido de patente no INPI (Barbosa et al., 2023). O Apêndice C apresenta a lista de publicações.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os principais objetivos deste trabalho foram alcançados e, considerando, os resultados obtidos, sugere-se para trabalhos futuros:

- Explorar faixa de combinações de processo que considere rotações da rosca da extrusora acima de 40rpm e a velocidades de transação do robô acima de 25mm/s, com o objetivo de promover ganhos de produtividade, ou seja, taxas de deposição de camadas ainda maiores que as obtidas neste trabalho;
- Explorar combinações de processo com Δz_{ref} menores
 - No caso de PLA puro, sugere-se Δz_{ref} menor que 1,50mm, para obtenção erros experimentais (Δz_{dif}) próximos a zero (nulo);
 - Para as Blendas PLA/PCL e PCL, sugere-se Δz_{ref} abaixo de 1,25mm, para obtenção de uma gama maior de dados com erro experimental (Δz_{dif}) próximos a zero (nulo);
- Em campanhas experimentais semelhantes, incluir na metodologia ensaios de microscopia eletrônica para analisar a microestrutura formada pelos materiais;
- Ampliar o uso da metodologia proposta para uma gama maior de materiais, utilizando os conhecimentos desenvolvidos neste estudo para encontrar uma faixa adequada de parâmetros de processo para impressão 3D para outros materiais de interesse tecnológico, tais como:
 - Polímeros: ABS, PA, PC, PET-g, OS e TPU;
 - Blendas poliméricas: ABS/PC, ABS/PLA e PC/PET-g;
 - Obs.: A efetividade do uso da metodologia deste trabalho foi aplicada para o polímero ABS em estudo recente, conduzido por este autor e outros colaboradores (Pulquerio et al., 2023).
- Explorar e desenvolver aplicações tecnológicas com impressão 3D com materiais compósitos, incluindo biocompósitos, nanocompósitos e fibras

vegetais, uma vez que o sistema de impressão utilizado permite a dosagem direta na extrusora de materiais granulados ou na forma de pó.

- Considerar e incluir na metodologia uma etapa de otimização topológica da geometria das peças em programas CAD;
- Utilizar sensores para medição da geometria da camada depositada em tempo real, para viabilizar:
 - Estratégia de controle e correção da altura do robô em tempo real, de acordo com os dados medidos durante a deposição do material. O objetivo é melhorar ainda mais a configuração dos parâmetros do processo para compensar o encolhimento e outros efeitos do processo de extrusão de polímeros. Trata-se da implementação de algoritmo para re-fatiamento em tempo real;
 - Utilizar dados obtidos para aperfeiçoar constantemente os modelos matemáticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adler Jr., J. R., Chang, S. D., Murphy, M. J., Doty, J., Geis, P., & Hancock, S. L. (1997). The Cyberknife: A Frameless Robotic System for Radiosurgery. *Stereotactic and Functional Neurosurgery*, 69(1–4), 124–128.
<https://doi.org/10.1159/000099863>
- Agarwala, M. K., Jamalabad, V. R., Langrana, N. A., Safari, A., Whalen, P. J., & Danforth, S. C. (1996). Structural quality of parts processed by fused deposition. *Rapid Prototyping Journal*, 2(4), 4–19.
<https://doi.org/10.1108/13552549610732034>
- Ahn, D.-G. (2021). Directed Energy Deposition (DED) Process: State of the Art. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 8(2), 703–742. <https://doi.org/10.1007/s40684-020-00302-7>
- Alhaj, M., & Narayan, R. (2023). Scalable Continuous Manufacturing Process of Stereocomplex PLA by Twin-Screw Extrusion. *Polymers*, 15(4), 922.
<https://doi.org/10.3390/polym15040922>
- Alrashoudi, A. A., Albalawi, H. I., Aldoukhi, A. H., Moretti, M., Bilalis, P., Abedalthagafi, M., & Hauser, C. (2021). Fabrication of a Lateral Flow Assay for Rapid In-Field Detection of COVID-19 Antibodies Using Additive Manufacturing Printing Technolog. *International Journal of Bioprinting*, 7(4), 399.
<https://doi.org/10.18063/ijb.v7i4.399>
- Androsch, R., Schick, C., & di Lorenzo, M. L. (2017). *Kinetics of Nucleation and Growth of Crystals of Poly(l-lactic acid)* (p. 235–272).
https://doi.org/10.1007/12_2016_13
- ASTM International. (2012a). *Designation: D 3418–12E1 - Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (D3418 – 12)*.
<https://doi.org/10.1520/D3418-12E01>
- ASTM International. (2012b). *Designation F2792–12a: Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies (Withdrawn 2015)*. ASTM International.

<https://doi.org/10.1520/F2792-12A>

ASTM International. (2024). *Designation: D 7028 – 07 - Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA Tg) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA)*. <https://doi.org/10.1520/D7028-07R24>

Backes, E. H. (2020). *Desenvolvimento de Biocompósitos de Poli(ácido Lático)/Biocargas para Impressão 3D de Scaffolds para Engenharia de Tecidos Ósseos* [Tese (Doutorado), Universidade Federal de São Carlos].
<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/13161>

Backes, E. H., Fernandes, E. M., Diogo, G. S., Marques, C. F., Silva, T. H., Costa, L. C., Passador, F. R., Reis, R. L., & Pessan, L. A. (2021). Engineering 3D printed bioactive composite scaffolds based on the combination of aliphatic polyester and calcium phosphates for bone tissue regeneration. *Materials Science and Engineering: C*, 122, 111928. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.111928>

Bai, Y., & Williams, C. B. (2015). An exploration of binder jetting of copper. *Rapid Prototyping Journal*, 21(2), 177–185. <https://doi.org/10.1108/RPJ-12-2014-0180>

Barbosa, G. F., Shiki, S. B., Costa, L. C., Araújo, L. A. O., Malavolta, A. T., Oliveria, R. O. de, Lovo, J. F. P., Roque, R., Savazzi, J. O., Pulquerio, E. C., Lessa, C. C., & Guerra-Zubiaga, D. A. (2023). *Sistema de Manufatura Aditiva de Material Polimérico Robotizada e Peças Assim Obtidas* (Patent BR 10 2023 016521 4). INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

Beaman, J. J., & Deckard, C. R. (1990). *Selective laser sintering with assisted powder handling* (Patent US4938816A).
<https://patentimages.storage.googleapis.com/bf/cb/03/4cbcb828f78e25/US4938816.pdf>

Beniak, J., Šooš, L., Križan, P., Matúš, M., & Ruprich, V. (2022). Resistance and Strength of Conductive PLA Processed by FDM Additive Manufacturing. *Polymers*, 14(4). <https://doi.org/10.3390/polym14040678>

Benwood, C., Anstey, A., Andrzejewski, J., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2018). Improving the Impact Strength and Heat Resistance of 3D Printed Models:

- Structure, Property, and Processing Correlations during Fused Deposition Modeling (FDM) of Poly(Lactic Acid). *ACS Omega*, 3(4), 4400–4411.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00129>
- Bhatt, P. M., Malhan, R. K., Shembekar, A. V., Yoon, Y. J., & Gupta, S. K. (2020). Expanding capabilities of additive manufacturing through use of robotics technologies: A survey. *Additive Manufacturing*, 31, 100933.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100933>
- Billmeyer, F. W. (1984). *Textbook of polymer science* (3^o ed). John Wiley & Sons, Inc. <http://cryssmat.fq.edu.uy/ricardo/libro.pdf>
- Boran, S., Kiziltas, A., Erbas Kiziltas, E., & Gardner, D. J. (2016). Characterization of Ultrafine Cellulose-filled High-Density Polyethylene Composites Prepared using Different Compounding Methods. *BioResources*, 11(4).
<https://doi.org/10.15376/biores.11.4.8178-8199>
- Bourque, A. J. (2017). *Molecular Modeling of Polymer Crystallization and the Effect of Nucleating Agents LIBRARIES ARCHIVES)ignature redacted Signature redacted* [Doutorado, Massachusetts Institute of Technology].
<http://libraries.mit.edu/ask>
- Brock, O., Park, J., & Toussaint, M. (2016). *Mobility and Manipulation* (p. 1007–1036). https://doi.org/10.1007/978-3-319-32552-1_40
- Bulina, N. v., Baev, S. G., Makarova, S. v., Vorobyev, A. M., Titkov, A. I., Bessmeltsev, V. P., & Lyakhov, N. Z. (2021). Selective Laser Melting of Hydroxyapatite: Perspectives for 3D Printing of Bioresorbable Ceramic Implants. *Materials*, 14(18), 5425. <https://doi.org/10.3390/ma14185425>
- Chang, B., Parandoush, P., Li, X., Ruan, S., Shen, C., Behnagh, R. A., Liu, Y., & Lin, D. (2020). Ultrafast printing of continuous fiber-reinforced thermoplastic composites with ultrahigh mechanical performance by ultrasonic-assisted laminated object manufacturing. *Polymer Composites*, 41(11), 4706–4715.
<https://doi.org/10.1002/pc.25744>
- Chen, L.-Y., Zhang, H.-Y., Zheng, C., Yang, H.-Y., Qin, P., Zhao, C., Lu, S., Liang,

- S.-X., Chai, L., & Zhang, L.-C. (2021). Corrosion behavior and characteristics of passive films of laser powder bed fusion produced Ti–6Al–4V in dynamic Hank's solution. *Materials & Design*, 208, 109907. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109907>
- Cheng, T., Wood, D., Kiesewetter, L., Özdemir, E., Antorveza, K., & Menges, A. (2021). Programming material compliance and actuation: Hybrid additive fabrication of biocomposite structures for large-scale self-shaping. *Bioinspiration and Biomimetics*, 16(5). <https://doi.org/10.1088/1748-3190/ac10af>
- Chien, Y., Chuang, W.-T., Jeng, U.-S., & Hsu, S. (2017). Preparation, Characterization, and Mechanism for Biodegradable and Biocompatible Polyurethane Shape Memory Elastomers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(6), 5419–5429. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11993>
- Cicala, G., Latteri, A., del Curto, B., lo Russo, A., Recca, G., & Farè, S. (2017). Engineering Thermoplastics for Additive Manufacturing: A Critical Perspective with Experimental Evidence to Support Functional Applications. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 15(1), 10–18. <https://doi.org/10.5301/jabfm.5000343>
- Cooper, K. (2001). *Rapid Prototyping Technology*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203910795>
- Costa, S. F., Duarte, F. M., & Covas, J. A. (2017). Estimation of filament temperature and adhesion development in fused deposition techniques. *Journal of Materials Processing Technology*, 245, 167–179. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.02.026>
- Daskalakis, E., Hassan, M. H., Omar, A. M., Acar, A. A., Fallah, A., Cooper, G., Weightman, A., Blunn, G., Koc, B., & Bartolo, P. (2023). Accelerated Degradation of Poly-ε-caprolactone Composite Scaffolds for Large Bone Defects. *Polymers*, 15(3), 670. <https://doi.org/10.3390/polym15030670>
- Dayam, S., Tandon, P., & Priyadarshi, S. (2022). Development of paste extrusion-based metal additive manufacturing process. *Rapid Prototyping Journal*, 28(10),

1920–1932. <https://doi.org/10.1108/RPJ-05-2021-0118>

Dermeik, B., & Travitzky, N. (2020). Laminated Object Manufacturing of Ceramic-Based Materials. *Advanced Engineering Materials*, 22(9), 2000256.

<https://doi.org/10.1002/adem.202000256>

Devol Jr., G. C. (1961). *Programmed article transfer* (Patent U.S. 2,988,237). USPTO - United State Patent Office.

Diener, S., Schubert, H., Held, A., Katsikis, N., Günster, J., & Zocca, A. (2022). Influence of the dispersant on the parts quality in slurry-based binder jetting of SiC ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 105(12), 7072–7086. <https://doi.org/10.1111/jace.18693>

Elliott, A. M., Ivanova, O. S., Williams, C. B., & Campbell, T. A. (2013). Inkjet Printing of Quantum Dots in Photopolymer for Use in Additive Manufacturing of Nanocomposites. *Advanced Engineering Materials*, n/a-n/a.

<https://doi.org/10.1002/adem.201300020>

Felber, S. O., Aburaia, M., Wöber, W., & Lackner, M. (2021). *Parameter Optimization for the 3D Print of Thermo-Plastic Pellets with an Industrial Robot* (p. 236–247).

https://doi.org/10.1007/978-3-030-62784-3_20

Feuerbach, T., & Thommes, M. (2021). Design and Characterization of a Screw Extrusion Hot-End for Fused Deposition Modeling. *Molecules*, 26(3), 590.

<https://doi.org/10.3390/molecules26030590>

Gao, W., Zhang, Y., Ramanujan, D., Ramani, K., Chen, Y., Williams, C. B., Wang, C. C. L., Shin, Y. C., Zhang, S., & Zavattieri, P. D. (2015). The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering. *Computer-Aided Design*, 69, 65–89. <https://doi.org/10.1016/j.cad.2015.04.001>

Garlotta, D. (2001). A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63–84. <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>

Gaspar-Cunha, A., Covas, J. A., & Sikora, J. (2022). Optimization of Polymer Processing: A Review (Part I—Extrusion). *Materials*, 15(1), 384.

<https://doi.org/10.3390/ma15010384>

- Gibson, I., Rosen, D., & Stucker, B. (2015). Development of Additive Manufacturing Technology. Em *Additive Manufacturing Technologies* (p. 19–42). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2113-3_2
- Gloria, A., Frydman, B., Lamas, M. L., Serra, A. C., Martorelli, M., Coelho, J. F. J., Fonseca, A. C., & Domingos, M. (2019). The influence of poly(ester amide) on the structural and functional features of 3D additive manufactured poly(ϵ -caprolactone) scaffolds. *Materials Science and Engineering: C*, *98*, 994–1004. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.063>
- Guan, X., & Zhao, Y. F. (2020). Modeling of the laser powder–based directed energy deposition process for additive manufacturing: a review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, *107*(5–6), 1959–1982. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05027-0>
- Gülcan, O., Günaydın, K., & Tamer, A. (2021). The State of the Art of Material Jetting—A Critical Review. *Polymers*, *13*(16), 2829. <https://doi.org/10.3390/polym13162829>
- Guo, N., & Leu, M. C. (2013). Additive manufacturing: technology, applications and research needs. *Frontiers of Mechanical Engineering*, *8*(3), 215–243. <https://doi.org/10.1007/s11465-013-0248-8>
- Hagihara, K., & Nakano, T. (2022). Control of Anisotropic Crystallographic Texture in Powder Bed Fusion Additive Manufacturing of Metals and Ceramics—A Review. *JOM*, *74*(4), 1760–1773. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04966-7>
- Himmer, T., Nakagawa, T., & Anzai, M. (1999). Lamination of metal sheets. *Computers in Industry*, *39*(1), 27–33. [https://doi.org/10.1016/S0166-3615\(98\)00122-5](https://doi.org/10.1016/S0166-3615(98)00122-5)
- Hokayem, P. F., & Spong, M. W. (2006). Bilateral teleoperation: An historical survey. *Automatica*, *42*(12), 2035–2057. <https://doi.org/10.1016/j.automatica.2006.06.027>

- Hu, C., & Qin, Q. H. (2020). Advances in fused deposition modeling of discontinuous fiber/polymer composites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 24(5). <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2020.100867>
- Huang, J., Qin, Q., & Wang, J. (2020). A Review of Stereolithography: Processes and Systems. *Processes*, 8(9), 1138. <https://doi.org/10.3390/pr8091138>
- Hyvärinen, M., Jabeen, R., & Kärki, T. (2020). The Modelling of Extrusion Processes for Polymers—A Review. *Polymers*, 12(6), 1306. <https://doi.org/10.3390/polym12061306>
- İpekçi, A., & Ekici, B. (2022). Effect of fiber set-up and density on mechanical behavior of robotic 3D-printed composites. *Emerging Materials Research*, 11(1), 160–166. <https://doi.org/10.1680/jemmr.21.00120>
- Isa, M. A., & Lazoglu, I. (2019). Five-axis additive manufacturing of freeform models through buildup of transition layers. *Journal of Manufacturing Systems*, 50, 69–80. <https://doi.org/10.1016/j.jmsy.2018.12.002>
- Ishak, I. Bin, & Larochelle, P. (2019). MotoMaker: a robot FDM platform for multi-plane and 3D lattice structure printing. *Mechanics Based Design of Structures and Machines*, 47(6), 703–720. <https://doi.org/10.1080/15397734.2019.1615943>
- ISO/ASTM International. (2021). *ISO/ASTM 52900:2021(E) - Additive manufacturing — General principles — Fundamentals and vocabulary*. ASTM International.
- Jiang, R., Kleer, R., & Piller, F. T. (2017). Predicting the future of additive manufacturing: A Delphi study on economic and societal implications of 3D printing for 2030. *Technological Forecasting and Social Change*, 117, 84–97. <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2017.01.006>
- Keith, H. D., & Padden, F. J. (1964). Spherulitic Crystallization from the Melt. II. Influence of Fractionation and Impurity Segregation on the Kinetics of Crystallization. *Journal of Applied Physics*, 35(4), 1286–1296. <https://doi.org/10.1063/1.1713607>
- Keller, A. (1959). The morphology of crystalline polymers. *Die Makromolekulare*

Chemie, 34(1), 1–28. <https://doi.org/10.1002/macp.1959.020340101>

- Khambatta, F. B., Warner, F., Russell, T., & Stein, R. S. (1976). Small-angle x-ray and light scattering studies of the morphology of blends of poly(ϵ -caprolactone) with poly(vinyl chloride). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 14(8), 1391–1424. <https://doi.org/10.1002/pol.1976.180140805>
- Kiani, P., Sedighi, M., Kasaeian-Naeini, M., & Jabbari, A. H. (2023). High cycle fatigue behavior and thermal properties of PLA/PCL blends produced by fused deposition modeling. *Journal of Polymer Research*, 30(7), 264. <https://doi.org/10.1007/s10965-023-03651-4>
- Kisielewicz, A., Thalavai Pandian, K., Sthen, D., Hagqvist, P., Valiente Bermejo, M. A., Sikström, F., & Ancona, A. (2021). Hot-Wire Laser-Directed Energy Deposition: Process Characteristics and Benefits of Resistive Pre-Heating of the Feedstock Wire. *Metals*, 11(4), 634. <https://doi.org/10.3390/met11040634>
- Krevelen, D. W. van, & Nijenhuis, K. te. (2009). *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions* (4^o ed). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-054819-7.00006-6>
- Kube, C. R., & Hong Zhang. (1993). Collective Robotics: From Social Insects to Robots. *Adaptive Behavior*, 2(2), 189–218. <https://doi.org/10.1177/105971239300200204>
- Lang, V., Weingarten, S., Wiemer, H., Scheithauer, U., Glausch, F., Johne, R., Michaelis, A., & Ihlenfeldt, S. (2020). Process Data-Based Knowledge Discovery in Additive Manufacturing of Ceramic Materials by Multi-Material Jetting (CerAM MMJ). *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 4(3), 74. <https://doi.org/10.3390/jmmp4030074>
- Lanzolla, A. M. L., Attivissimo, F., Percoco, G., Ragolia, M. A., Stano, G., & di Nisio, A. (2022). Additive Manufacturing for Sensors: Piezoresistive Strain Gauge with Temperature Compensation. *Applied Sciences*, 12(17), 8607. <https://doi.org/10.3390/app12178607>

- Li, L., Sun, Q., Bellehumeur, C., & Gu, P. (2002). Composite Modeling and Analysis for Fabrication of FDM Prototypes with Locally Controlled Properties. *Journal of Manufacturing Processes*, 4(2), 129–141. [https://doi.org/10.1016/S1526-6125\(02\)70139-4](https://doi.org/10.1016/S1526-6125(02)70139-4)
- Liu, G., Zhang, X., Chen, X., He, Y., Cheng, L., Huo, M., Yin, J., Hao, F., Chen, S., Wang, P., Yi, S., Wan, L., Mao, Z., Chen, Z., Wang, X., Cao, Z., & Lu, J. (2021). Additive manufacturing of structural materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 145, 100596. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100596>
- Lv, J., Shen, H., & Fu, J. (2022). Fabrication of multi-functional Ni–Ti alloys by laser powder bed fusion. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 119(1–2), 357–365. <https://doi.org/10.1007/s00170-021-08039-6>
- Magnoni, P., Rebaioli, L., Fassi, I., Pedrocchi, N., & Tosatti, L. M. (2017). Robotic AM System for Plastic Materials: Tuning and On-line Adjustment of Process Parameters. *Procedia Manufacturing*, 11, 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.07.117>
- Mahović Poljaček, S., Priselac, D., Tomašegović, T., Elesini, U. S., Leskovšek, M., & Leskovac, M. (2022). Effect of the Addition of Nano-Silica and Poly(ϵ -caprolactone) on the Mechanical and Thermal Properties of Poly(lactic acid) Blends and Possible Application in Embossing Process. *Polymers*, 14(22), 4861. <https://doi.org/10.3390/polym14224861>
- Mason, M. (2012). Creation Myths: The Beginnings of Robotics Research. *IEEE Robotics & Automation Magazine*, 19(2), 72–77. <https://doi.org/10.1109/MRA.2012.2191437>
- Mason, M. T. (2018). Toward Robotic Manipulation. *Annual Review of Control, Robotics, and Autonomous Systems*, 1(1), 1–28. <https://doi.org/10.1146/annurev-control-060117-104848>
- McIlroy, C., & Olmsted, P. D. (2017). Disentanglement effects on welding behaviour of polymer melts during the fused-filament-fabrication method for additive

manufacturing. *Polymer*, 123, 376–391.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.06.051>

Mertkan, İ. A., Tezel, T., & Kovan, V. (2023). Improving surface and dimensional quality with an additive manufacturing-based hybrid technique. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 128(5–6), 1957–1963.

<https://doi.org/10.1007/s00170-023-12055-z>

Moreno Nieto, D., Casal López, V., & Molina, S. I. (2018). Large-format polymeric pellet-based additive manufacturing for the naval industry. *Additive Manufacturing*, 23, 79–85.

<https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.07.012>

Nezhadfar, P. D., Gradl, P. R., Shao, S., & Shamsaei, N. (2022). Microstructure and Deformation Behavior of Additively Manufactured 17–4 Stainless Steel: Laser Powder Bed Fusion vs. Laser Powder Directed Energy Deposition. *JOM*, 74(3), 1136–1148.

<https://doi.org/10.1007/s11837-021-05032-y>

Ostafinska, A., Fortelný, I., Hodan, J., Krejčíková, S., Nevoralová, M., Kredatusová, J., Kruliš, Z., Kotek, J., & Šlouf, M. (2017). Strong synergistic effects in PLA/PCL blends: Impact of PLA matrix viscosity. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 69, 229–241.

<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.01.015>

Păcurar, R., Berce, P., Nemeş, O., Băilă, D.-I., Stan, D. S., Oarcea, A., Popișter, F., Borzan, C. M., Maricic, S., Legutko, S., & Păcurar, A. (2021). Cast Iron Parts Obtained in Ceramic Molds Produced by Binder Jetting 3D Printing—

Morphological and Mechanical Characterization. *Materials*, 14(16), 4502.

<https://doi.org/10.3390/ma14164502>

Pandey, P. M., Reddy, N. V., & Dhande, S. G. (2003). Improvement of surface finish by staircase machining in fused deposition modeling. *Journal of Materials Processing Technology*, 132(1–3), 323–331.

[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00953-6](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00953-6)

Pandey, V., & Maia, J. M. (2021). Extension-dominated improved dispersive mixing in single-screw extrusion. Part 1: Computational and experimental validation.

Journal of Applied Polymer Science, 138(4), 49716.

<https://doi.org/10.1002/app.49716>

Paul, R. P. (1981). *Robot manipulators: mathematics, programming, and control: the computer control of robot manipulators*. MIT Press.

Pfeiffer, S., Florio, K., Makowska, M., Ferreira Sanchez, D., van Swygenhoven, H., Aneziris, C. G., Wegener, K., & Graule, T. (2019). Iron Oxide Doped Spray Dried Aluminum Oxide Granules for Selective Laser Sintering and Melting of Ceramic Parts. *Advanced Engineering Materials*, 21(6), 1801351.

<https://doi.org/10.1002/adem.201801351>

Pham, D. T., & Gault, R. S. (1998). A comparison of rapid prototyping technologies. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 38(10–11), 1257–1287. [https://doi.org/10.1016/S0890-6955\(97\)00137-5](https://doi.org/10.1016/S0890-6955(97)00137-5)

Pires, L. S. O., Fernandes, M. H. F. V., & de Oliveira, J. M. M. (2018). Crystallization kinetics of PCL and PCL–glass composites for additive manufacturing. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134(3), 2115–2125.

<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7307-7>

Pulquerio, E. C., Pasotti, A., Barbosa, G., & Shiki, S. B. (2023). ROBOTIC ADDITIVE MANUFACTURING SYSTEM: DEVELOPMENT OF MATHEMATICAL MODELING TO PREPARE 3D PRINTING PROCESSES FOR ABS COPOLYMER. *Proceedings of the 27th International Congress of Mechanical Engineering*. <https://doi.org/10.26678/ABCM.COBEM2023.COB2023-0922>

Rafiee, M., Abidnejad, R., Ranta, A., Ojha, K., Karakoç, A., & Paltakari, J. (2021). Exploring the Possibilities of Fdm Filaments Comprising Natural Fiber-reinforced Biocomposites for Additive Manufacturing. *AIMS Materials Science*, 8(4), 524–537. <https://doi.org/10.3934/matensci.2021032>

Rauwendaal, C. (1991). Mixing in Single-Screw Extruders. Em C. Rauwendaal (Org.), *Mixing in Polymer Processing* (1^o ed, Vol. 23, p. 129–240). CRC Press. <https://books.google.com.br/books?id=UYJde8aYI20C>

Rauwendaal, C. (2014). *Polymer Extrusion*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. <https://doi.org/10.3139/9781569905395>

- Rebaioli, L., Magnoni, P., Fassi, I., Pedrocchi, N., & Molinari Tosatti, L. (2019). Process parameters tuning and online re-slicing for robotized additive manufacturing of big plastic objects. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, *55*, 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.rcim.2018.07.012>
- Reich, M. J., Woern, A. L., Tanikella, N. G., & Pearce, J. M. (2019). Mechanical properties and applications of recycled polycarbonate particle material extrusion-based additive manufacturing. *Materials*, *12*(10). <https://doi.org/10.3390/ma12101642>
- Rosenthal, M., Hernandez, J. J., Odarchenko, Y. I., Soccio, M., Lotti, N., di Cola, E., Burghammer, M., & Ivanov, D. A. (2013). Non-Radial Growth of Helical Homopolymer Crystals: Breaking the Paradigm of the Polymer Spherulite Microstructure. *Macromolecular Rapid Communications*, *34*(23–24), 1815–1819. <https://doi.org/10.1002/marc.201300713>
- Roy, S., Sridharan, N., Gangopadhyay, A., & Qu, J. (2022). A Comparative Tribo-Mechanical Behavior Analysis of Laser Cladded Nitronic 60 Coating Against Wrought Nitronic 60 Alloy. *Manufacturing Letters*, *33*, 586–592. <https://doi.org/10.1016/j.mfglet.2022.07.072>
- Rytlewski, P., Stepczynska, M., Moraczewski, K., Malinowski, R., Jagodzinski, B., & Zenkiewicz, M. (2018). Mechanical properties and biodegradability of flax fiber-reinforced composite of polylactide and polycaprolactone. *Polimery*, *63*(09), 603–610. <https://doi.org/10.14314/polimery.2018.9.4>
- Sachs, E. M., Hadjiloucas, C., Allen, S., & Yoo, H. J. (2003). *METAL AND CERAMIC CONTAINING PARTS PRODUCED FROM POWDER USING BINDERS DERIVED FROM SALT* (Patent US6508980B1).
- Salerno, A., Guarino, V., Oliviero, O., Ambrosio, L., & Domingo, C. (2016). Bio-safe processing of polylactic-co-caprolactone and polylactic acid blends to fabricate fibrous porous scaffolds for in vitro mesenchymal stem cells adhesion and proliferation. *Materials Science and Engineering: C*, *63*, 512–521. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.03.018>

- Sanchez, L. C. (2018). *Avaliações e Correlações das Propriedades Reológicas, Mecânicas e de Cinética de Cristalização de Polímeros Utilizados em Processo de Impressão 3D por FFF* [Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de São Carlos]. <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/10675>
- Sanchez, L. C., Beatrice, C. A. G., Lotti, C., Marini, J., Bettini, S. H. P., & Costa, L. C. (2019). Rheological approach for an additive manufacturing printer based on material extrusion. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 105(5–6), 2403–2414. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04376-9>
- Schultz, J. M. (2001). *Polymer Crystallization: The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers*. Oxford University Press.
<https://archive.org/details/polymercrystalli0000schu>
- Shembekar, A. V., Yoon, Y. J., Kanyuck, A., & Gupta, S. K. (2019). Generating Robot Trajectories for Conformal Three-Dimensional Printing Using Nonplanar Layers. *Journal of Computing and Information Science in Engineering*, 19(3). <https://doi.org/10.1115/1.4043013>
- Shenoy, A. V. (1999). *Rheology of Filled Polymer Systems*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-015-9213-0>
- Sheridan, T. B. (1989). Telerobotics. *Automatica*, 25(4), 487–507. [https://doi.org/10.1016/0005-1098\(89\)90093-9](https://doi.org/10.1016/0005-1098(89)90093-9)
- Shi, Y., Wu, X. (Dennis), Paydarfar, J. A., & Halter, R. J. (2021). Imaging-compatible oral retractor system for use in image-guided transoral robotic surgery. Em C. A. Linte & J. H. Siewerdsen (Orgs.), *Medical Imaging 2021: Image-Guided Procedures, Robotic Interventions, and Modeling* (p. 4). SPIE. <https://doi.org/10.1117/12.2582233>
- Sun, C., Wang, Y., McMurtrey, M. D., Jerred, N. D., Liou, F., & Li, J. (2021). Additive manufacturing for energy: A review. *Applied Energy*, 282. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.116041>
- Tang, S., Yang, L., Fan, Z., Jiang, W., & Liu, X. (2021). A review of additive manufacturing technology and its application to foundry in China. *China*

Foundry, 18(4), 249–264. <https://doi.org/10.1007/s41230-021-1003-0>

- Taormina, G., Sciancalepore, C., Messori, M., & Bondioli, F. (2018). 3D printing processes for photocurable polymeric materials: technologies, materials, and future trends. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 16(3), 151–160. <https://doi.org/10.1177/2280800018764770>
- Thompson, M. K., Moroni, G., Vaneker, T., Fadel, G., Campbell, R. I., Gibson, I., Bernard, A., Schulz, J., Graf, P., Ahuja, B., & Martina, F. (2016). Design for Additive Manufacturing: Trends, opportunities, considerations, and constraints. *CIRP Annals*, 65(2), 737–760. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2016.05.004>
- Travitzky, N., Bonet, A., Dermeik, B., Fey, T., Filbert-Demut, I., Schlier, L., Schlordt, T., & Greil, P. (2014). Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials. *Advanced Engineering Materials*, 16(6), 729–754. <https://doi.org/10.1002/adem.201400097>
- Tymrak, B. M., Kreiger, M., & Pearce, J. M. (2014). Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions. *Materials & Design*, 58, 242–246. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.02.038>
- Ur Rehman, A., Saleem, M. A., Liu, T., Zhang, K., Pitir, F., & Salamci, M. U. (2022). Influence of Silicon Carbide on Direct Powder Bed Selective Laser Process (Sintering/Melting) of Alumina. *Materials*, 15(2), 637. <https://doi.org/10.3390/ma15020637>
- Urhal, P., Weightman, A., Diver, C., & Bartolo, P. (2019). Robot assisted additive manufacturing: A review. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 59, 335–345. <https://doi.org/10.1016/j.rcim.2019.05.005>
- Walia, K., Khan, A., & Breedon, P. (2021). Polymer-Based Additive Manufacturing: Process Optimisation for Low-Cost Industrial Robotics Manufacture. *Polymers*, 13(16), 2809. <https://doi.org/10.3390/polym13162809>
- Wang, Z., Liu, R., Sparks, T., & Liou, F. (2016). Large-Scale Deposition System by an Industrial Robot (I): Design of Fused Pellet Modeling System and Extrusion

- Process Analysis. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 3(1), 39–47.
<https://doi.org/10.1089/3dp.2015.0029>
- Ward, I. M. (1997). Introduction. In *Structure and Properties of Oriented Polymers* (p. 1–43). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-011-5844-2_1
- Werfel, J., Petersen, K., & Nagpal, R. (2014). Designing Collective Behavior in a Termite-Inspired Robot Construction Team. *Science*, 343(6172), 754–758.
<https://doi.org/10.1126/science.1245842>
- Weyhrich, C. W., Will, J. W., Heifferon, K. v., Brown, J. R., Arrington, C. B., Meenakshisundaram, V., Williams, C. B., & Long, T. E. (2023). 3D-Printing of Poly(arylene ether sulfone)s: Functional High-Performance Polymers for Vat Photopolymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 224(1), 2200240.
<https://doi.org/10.1002/macp.202200240>
- Wilczyński, K. J., Lewandowski, A., Nastaj, A., & Wilczyński, K. (2017). A Global Model for Starve-Fed Nonconventional Single-Screw Extrusion of Thermoplastics. *Advances in Polymer Technology*, 36(1), 23–35.
<https://doi.org/10.1002/adv.21570>
- Wilczyński, K., Nastaj, A., Lewandowski, A., Wilczyński, K. J., & Buziak, K. (2019). Fundamentals of Global Modeling for Polymer Extrusion. *Polymers*, 11(12), 2106. <https://doi.org/10.3390/polym11122106>
- Wilson, J. M., Piya, C., Shin, Y. C., Zhao, F., & Ramani, K. (2014). Remanufacturing of turbine blades by laser direct deposition with its energy and environmental impact analysis. *Journal of Cleaner Production*, 80, 170–178.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.05.084>
- Wilts, E. M., Ma, D., Bai, Y., Williams, C. B., & Long, T. E. (2019). Comparison of Linear and 4-Arm Star Poly(vinyl pyrrolidone) for Aqueous Binder Jetting Additive Manufacturing of Personalized Dosage Tablets. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(27), 23938–23947. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08116>
- Wong, K. v., & Hernandez, A. (2012). A Review of Additive Manufacturing. *ISRN Mechanical Engineering*, 2012, 1–10. <https://doi.org/10.5402/2012/208760>

- Xing, S., Li, R., & Tang, P. (2015). Synthesis and Microphase Separation of PS- *b* - P(MA- *alt* -St) Block Copolymers and Their Ionomers for the Design of Polymer Crystallization Nucleation Agents. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 216(3), 301–313. <https://doi.org/10.1002/macp.201400444>
- Yang, C., Tian, X., Li, D., Cao, Y., Zhao, F., & Shi, C. (2017). Influence of thermal processing conditions in 3D printing on the crystallinity and mechanical properties of PEEK material. *Journal of Materials Processing Technology*, 248, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.04.027>
- Yao, B., Zhu, Y., Xu, Z., Wu, Y., Yang, L., Liu, J., Shang, J., Fan, J., Ouyang, L., & Fan, H. S. (2023). Taguchi design and optimization of the PLA/PCL composite filament with plasticizer and compatibilizer additives for optimal 3D printing. *Polymer Engineering & Science*, 63(11), 3743–3761. <https://doi.org/10.1002/pen.26481>
- Yaragalla, S., Zahid, M., Panda, J. K., Tsagarakis, N., Cingolani, R., & Athanassiou, A. (2021). Comprehensive Enhancement in Thermomechanical Performance of Melt-Extruded PEEK Filaments by Graphene Incorporation. *Polymers*, 13(9), 1425. <https://doi.org/10.3390/polym13091425>
- Zheng, P., wang, H., Sang, Z., Zhong, R. Y., Liu, Y., Liu, C., Mubarak, K., Yu, S., & Xu, X. (2018). Smart manufacturing systems for Industry 4.0: Conceptual framework, scenarios, and future perspectives. *Frontiers of Mechanical Engineering*, 13(2), 137–150. <https://doi.org/10.1007/s11465-018-0499-5>
- Zhu, S., Sun, M., Meng, X., & Cheng, R. (2024). Crystallization improvement of PLA by the talc with “grafting from” method of polymerization of lactide. *Journal of Polymer Research*, 31(1), 20. <https://doi.org/10.1007/s10965-023-03857-6>

APÊNDICE A - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O PLA

Tabela 22. Tabela geral com as condições experimentais para o PLA

Condição Experimental	w_m (rpm)	v_t (mm/s)	Δz_{ref} (mm)
01	20	15	1,50
02	30	15	1,50
03	40	15	1,50
04	20	20	1,50
05	30	20	1,50
06	40	20	1,50
07	20	25	1,50
08	30	25	1,50
09	40	25	1,50
10	20	15	2,00
11	30	15	2,00
12	40	15	2,00
13	20	20	2,00
14	30	20	2,00
15	40	20	2,00
16	20	25	2,00
17	30	25	2,00
18	40	25	2,00
19	20	15	2,50
20	30	15	2,50
21	40	15	2,50
22	20	20	2,50
23	30	20	2,50
24	40	20	2,50
25	20	25	2,50
26	30	25	2,50
27	40	25	2,50

**APÊNDICE B - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O PCL e BLENDA
PLA/PCL**

Tabela 23. Tabela geral com as condições experimentais para o PCL e Blendas
PLA/PCL

Condição Experimental	w_m (rpm)	v_t (mm/s)	Δz_{ref} (mm)
01	20	15	1,25
02	30	15	1,25
03	40	15	1,25
04	20	20	1,25
05	30	20	1,25
06	40	20	1,25
07	20	25	1,25
08	30	25	1,25
09	40	25	1,25
10	20	15	1,50
11	30	15	1,50
12	40	15	1,50
13	20	20	1,50
14	30	20	1,50
15	40	20	1,50
16	20	25	1,50
17	30	25	1,50
18	40	25	1,50
19	20	15	1,75
20	30	15	1,75
21	40	15	1,75
22	20	20	1,75
23	30	20	1,75
24	40	20	1,75
25	20	25	1,75
26	30	25	1,75
27	40	25	1,75

APÊNDICE C - LISTA DE PUBLICAÇÕES

Congressos Internacionais

Pulquerio, E. C., Pasotti, A., Barbosa, G., & Shiki, S. B. (2023). ROBOTIC ADDITIVE MANUFACTURING SYSTEM: DEVELOPMENT OF MATHEMATICAL MODELING TO PREPARE 3D PRINTING PROCESSES FOR ABS COPOLYMER. *Proceedings of the 27th International Congress of Mechanical Engineering*.
<https://doi.org/10.26678/ABCM.COBEM2023.COB2023-0922>

Pedido de Patente

Barbosa, G. F., Shiki, S. B., Costa, L. C., Araújo, L. A. O., Malavolta, A. T., Oliveria, R. O. de, Lovo, J. F. P., Roque, R., Savazzi, J. O., Pulquerio, E. C., Lessa, C. C., & Guerra-Zubiaga, D. A. (2023). *Sistema de Manufatura Aditiva de Material Polimérico Robotizada e Peças Assim Obtidas* (Patent BR 10 2023 016521 4). INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

ANEXO I - FICHA DE PROPRIEDADES DO PLA INGEO BIOPOLYMER 4043D

Ingeo™ Biopolymer 4043D Technical Data Sheet

Biaxially Oriented Films – General Purpose

Film Characteristics/ Applications

Ingeo 4043D – a product from NatureWorks LLC – can be converted into a biaxially oriented film with use temperatures up to 265°F (130°C). This film has excellent optics, good machinability and excellent twist and deadfold. These properties make 4043D film an ideal candidate for candy twist wrap and other packaging applications. Additional properties include advantageous barrier to flavor and grease and superior oil resistance.

Polymer Characteristics

4043D polymer is available in pellet form. Drying prior to processing is essential. The polymer is stable in the molten state, provided that the extrusion and drying procedures are followed.

Machine Configuration

Ingeo polymers will process on conventional extruders using general purpose screws with L/D ratios from 24:1 to 30:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended. Ingeo resins will process on conventional cast tenter equipment that has been designed for OPS or OPET with minimal modifications. Optimization to your specific equipment may require NatureWorks LLC technical support

Process Details

Startup and Shutdown

Ingeo 4043D is not compatible with a wide variety of polyolefin resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low-viscosity, general-purpose polystyrene or high MFR polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo polymer into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once Ingeo polymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high-viscosity polystyrene or polypropylene.

Typical Material & Application Properties ^(1, 2, 3)

Film Properties		Ingeo 4043D	ASTM Method
Density		1.24 g/cc	D1505
Tensile Strength	MD	16 kpsi	D882
	TD	21 kpsi	D882
Tensile Modulus	MD	480 kpsi	D882
	TD	560 kpsi	D882
Elongation at Break	MD	160%	D882
	TD	100%	D882
Elmendorf Tear	MD	15 g/mil	D1922
	TD	13 g/mil	D1922
Spencer Impact		2.5 joules	
Transmission Rates	Oxygen	675 cc-mil/ m ² -24hr-atm	D1434
	Carbon Dioxide	2,850 cc-mil/ m ² -24hr-atm	Internal
	Water Vapor	375 g-mil/ m ² -24hr	F1249
Optical Characteristics	Haze	2.1%	D1003
	Gloss, 20°	90	D1003
Thermal Characteristics	Melting Point	145-160°C	D3418

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

(2) All properties measured on 1.0 mil film.

(3) Typical values for a film oriented 3.5x in MD and 5x in TD.

Processing Temperature Profile

Melt Temp.	410±15°F	210±8 °C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temp.	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Adapter	390°F	200°C
Die	390°F	200°C
Screw Speed	20-100 rpm	
MD Draw Temp.	140-160°F	60-70°C
TD Draw Temp.	160-175°F	70-80°C

Drying

In-line drying is required. A moisture content of less than 0.025% (250ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions are 4 hours at 175°F (80°C) or to a dew point of -30°F (-35°C), with an airflow rate greater than 0.5 cfm/lb of resin throughput. The resin should not be exposed to atmospheric

Ingeo Biopolymer 4043D Technical Data Sheet

conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly reseal any unused material.

Food Packaging Status

U.S. Status

On January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/packagingfcs/notifications/default.htm>

This grade of Ingeo biopolymer may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced Ingeo biopolymer formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use. Again, for any application, should you need further clarification, please do not hesitate to contact NatureWorks LLC.

European Status

This grade of Ingeo biopolymer complies with Plastics Regulation 10/2011 as amended. No SML's for the above referenced grade exist in Plastics Regulation 10/2011 as amended. NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU- Plastics Regulation 10/2011, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm² of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with Plastics Regulation 10/2011 the migration should be measured on

finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in Plastics Regulation 10/2011.

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements.

This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11.

Should you need further clarification, contact NatureWorks LLC.

Bulk Storage Recommendations

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel.

Safety and Handling Considerations

Safety Data Sheets (SDS) for Ingeo biopolymers are available from NatureWorks. SDS's are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations. SDS's are updated regularly; therefore, please request and review the most current SDS's before handling or using any product.

The following comments apply only to Ingeo biopolymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.

Hazards and Handling Precautions

Ingeo biopolymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Pellets or beads may present a slipping hazard.

No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling Ingeo biopolymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication.

Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator.

Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 175°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient for most conditions. Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses (or goggles) to prevent exposure to particles, which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, improve localized fume exhausting methods or use a full-face respirator.

The primary thermal decomposition product of PLA is acetaldehyde, a material also produced during the thermal degradation of PET. Thermal decomposition products also include carbon monoxide and hexanal, all of which exist as gases at normal room conditions. These species are highly flammable, easily ignited by spark or flame, and can also auto ignite. For polyesters such as PLA, thermal

decomposition producing flammable vapors containing acetaldehyde and carbon monoxide can occur in almost any process equipment maintaining PLA at high temperature over longer residence times than typically experienced in extruders, fiber spinning lines, injection molding machines, accumulators, pipe lines and adapters. As a rough guideline based upon some practical experience, significant decomposition of PLA will occur if polymer residues are held at temperatures above the melting point for prolonged periods, e.g., in excess of 24 hours at 175°C, although this will vary significantly with temperature.

Combustibility

Ingeo biopolymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

Disposal

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred option is to recycle into the process otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. Disposal must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

Environmental Concerns

Generally speaking, lost pellets, while undesirable, are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by wildlife, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the environment.

Product Stewardship

NatureWorks has a fundamental duty to all those that use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, and then take appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

Ingeo Biopolymer 4043D Technical Data Sheet

Customer Notice

NatureWorks encourages its customers and potential users of its products to review their applications from the standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they

were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks literature should be consulted prior to the use of the company's products.

NOTICE:

No freedom from infringement of any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. No information in this publication can be considered a suggestion to infringe patents.

The technical information, recommendations and other statements contained in this document are based upon tests or experience that NatureWorks believes are reliable, but the accuracy or completeness of such information is not guaranteed. Many factors beyond NatureWorks control can affect the use and performance of a NatureWorks product in a particular application, including the conditions under which the product is used and the time and environmental conditions in which the product is expected to perform. Since these factors are uniquely within the user's knowledge or control, it is essential that the user evaluate the NatureWorks product to determine whether it is fit for a particular purpose and suitable for the user's method of application. In addition, because use conditions are outside of NatureWorks control and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is solely responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace, use and disposal practices are in compliance with applicable laws and regulations. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document.

NATUREWORKS MAKES NO WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE INFORMATION CONTAINED HEREIN OR ITS PRODUCTS, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY WARRANTY AS TO ACCURACY OR COMPLETENESS OF INFORMATION, OR ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE.

NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS: Unless specifically agreed to in writing by NatureWorks, NatureWorks LLC will not knowingly sell or sample any product into any of the following commercial or developmental applications (i) components of or packaging for tobacco products, (ii) components of products intended for human or animal consumption, (iii) any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues, (iv) as a critical component in any medical device that supports or sustains human life, (v) in any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women, (vi) in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction, (vii) in microbeads, including those used in personal care/cosmetic applications, or (viii) to manufacture bottles or bottle pre-forms in North America.

For additional information please contact NatureWorks via our [website](#) on the tab called [FAQ's](#) or by clicking [here](#).



15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345

ANEXO II - FICHA DE PROPRIEDADES DO PCL CAPROLACTONA 6500

Capa™ 6500



Description

- Capa™ 6500 is a high molecular weight thermoplastic linear polyester derived from caprolactone monomer.
- It is supplied in granular form, approx. 3 mm pellets.

Applications

- Capa™ 6500 is used in a variety of adhesive applications.
- Compatible with a wide range of common thermoplastics and soluble in several common solvents.

Delivery forms

- Bulk bag in a box
- Bulk in 1000 kg bags
- Bulk in 500 kg bags
- 20 kg net paper sacks on 1000 kg pallets
- 20 kg net paper sacks

Storage

- Undisturbed packaging as delivered until shortly before use. Storage area should be covered and protected from higher than ambient temperatures at all time

Sales Specification

Melt flow index, g/10 min ¹	7.90-5.90*
Water content, % ²	Max. 0.35
Colour, Hazen ³	Max. 75

* Melt flow index is tested with 2.16 kg, 1" PVC die at 160°C

Typical properties

Mean molecular weight	50 000
Melting point, °C	58-60
Elongation at break, %	800

Solubility parameters

The solubility parameter (δ) is 9.34 – 9.43 (cal/cm³)^{1/2}.

Analytical method

¹ WC600/SV, ² WC600/W/MA40, ³ WC600C

Analytical methods available on request

CAS no.: 24980-41-4

HS No.: 3907 99

Valid from: August 1, 2013

ANEXO III - FICHA DE PROPRIEDADES DO ROBÔ YASKAWA MOTOMAN GP88

GP88

VERSATILE, HIGH-SPEED ROBOT

KEY BENEFITS

High speeds and mounting flexibility allow use in a variety of applications

High wrist ratings provide higher handling capacity

Engineered for easy installation, operation and maintenance

Single robot-to-controller cable connection enables fast setup

SPECIFICATIONS

88 kg payload

2,236 mm horizontal reach

3,751 mm vertical reach

0.03 mm repeatability

APPLICATION

Dispensing

Machine Tending

Material Cutting

Material Handling

Press Tending

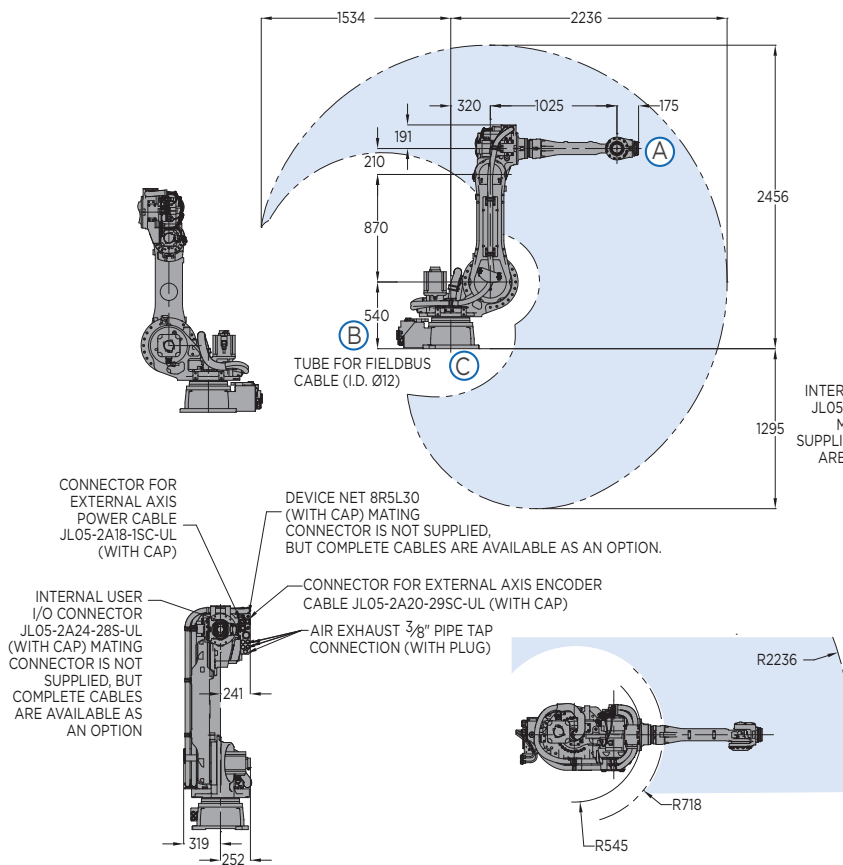
CONTROLLER

YRC1000

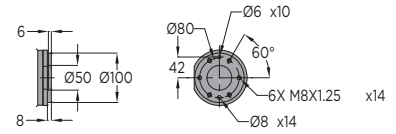


- Increase productivity with the powerful and efficient GP88 robot.
- Flexible six-axis robot offers superior performance for a variety of applications.
- Exceptionally fast axis speeds and acceleration capabilities reduce cycle time and increase production output.
- 88 kg payload supports a wide variety of tooling and sensors to fulfill diverse application needs.
- Reduced interference design allows close proximity placement of robots for high-density workcells.
- Wide wrist motion range eliminates interference and improves application flexibility.
- High moment and inertia ratings allow handling of larger and heavier payloads.
- Cable installation tube facilitates fieldbus routing through the S-axis.
- Single power and control cable reduces wiring time and increases work efficiency.
- Modular robot harness design for improved diagnostics and maintenance.
- Home position data can be saved without battery connection for easy maintenance.
- The GP88 has an IP67-rated wrist and an IP54 body standard. An XP (eXtra Protection) package that increases the body protection rating to IP65 is available.
- The GP88 can be floor-, wall-, tilt- or ceiling-mounted. Brakes on all axes.
- Compact YRC controller utilizes the lightweight standard teach pendant with intuitive programming.

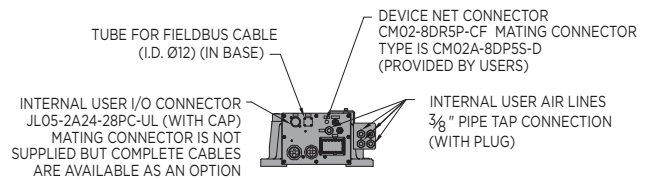
GP88 ROBOT



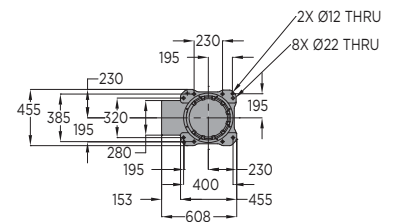
VIEW A



VIEW B



VIEW C



All dimensions are metric (mm) and for reference only. Request detailed drawings for all design/engineering requirements.

SPECIFICATIONS

Axes	Maximum motion range	Maximum speed	Allowable moment	Allowable moment of inertia
	degrees	°/sec	N·m	kg·m ²
S	±180	170	-	-
L	+155/-90	140	-	-
U	+90/-80	160	-	-
R	±360	230	408	30
B	±125	230	408	30
T	±360	350	206	11

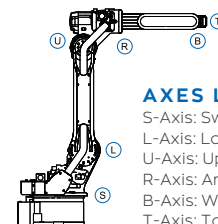
Specifications for GP88 with XP package may be different.
Mounting Options: Floor, Wall, Tilt or Ceiling

* The MLX300 software option is not available for use with arc or spot welding applications.
MLX300 fieldbus cards, I/O cards and vision equipment must be purchased separately from the supplier. All peripherals are programmed using a PLC.

Item	Unit	GP88
Controlled axes		6
Maximum payload	kg	88
Repeatability	mm	0.03
Horizontal reach	mm	2,236
Vertical reach	mm	3,751
Weight	kg	630
Internal user I/O cable		24 conductors w/ ground
Internal user air line		(5) 3/8" connection
Power requirements		380-480
Power rating	kVA	4

OPTIONS

- Robot risers and base plates
- Extended length manipulator cables
- Wide variety of fieldbus cards
- External axes
- PLC integration via MLX300 software option*
- Functional Safety Unit (FSU)
- MotoSight™ 2D and 3D vision



AXES LEGEND

S-Axis: Swivel Base
L-Axis: Lower Arm
U-Axis: Upper Arm
R-Axis: Arm Roll
B-Axis: Wrist Bend
T-Axis: Tool Flange

YASKAWA

YASKAWA AMERICA, INC. 100 Automation Way | Miamisburg, OH 45342
937.847.6200 | motoman.com

Technical specifications subject to change without notice. | Motoman is a registered trademark.
All other marks are the trademarks and registered trademarks of Yaskawa America, Inc.
DS-877 ©2021 Yaskawa America, Inc. JANUARY 2021