

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

RECICLAGEM DE PETG PARA PRODUÇÃO DE FILAMENTOS E
APLICAÇÃO EM MANUFATURA ADITIVA

João Daniel Seno Flores

São Carlos-SP
2021

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

**RECICLAGEM DE PETG PARA PRODUÇÃO DE FILAMENTOS E
APLICAÇÃO EM MANUFATURA ADITIVA**

João Daniel Seno Flores

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

Orientadora: Dra. Lidiane Cristina Costa

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88887.474416/2020-00

São Carlos-SP
2021

DEDICATÓRIA

A todos os brasileiros trabalhadores e honestos que reconhecem o indispensável papel da ciência para o desenvolvimento da nossa nação.

À minha mãe Marilda Seno.

VITAE

Bacharel em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho” (2019).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

FOLHA DE APROVAÇÃO

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato João Daniel Seno Flores, realizada em 25/11/2021.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Marini (UFSCar)

Profa. Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza (FEI)

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

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

AGRADECIMENTOS

A professora Dra. Lidiane Cristina Costa pela orientação, compartilhamento de conhecimentos, dedicação e paciência ao longo da trajetória para transformar meu entusiasmo em um trabalho. Sua atuação como professora e pesquisadora sempre serão um grande exemplo para mim.

À minha mãe Marilda pelos valiosos conselhos, valores transmitidos e humildade. Você sempre será uma grande inspiração. “O que se pode fazer agora, não se deixa para depois.”

À minha companheira Raquel Ostasiuk por todo suporte emocional, paciência e ajuda inestimável com as imagens deste trabalho. Obrigado por sempre me lembrar que sou capaz de alcançar meus objetivos.

A minha família pelo suporte durante toda a minha formação como ser humano.

Ao professor Dr. Juliano Marini e a professora Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza por participarem como membros da banca de defesa da dissertação.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) – UFSCar pela estrutura fornecida e a todo o corpo docente pelos ensinamentos compartilhados.

Ao técnico Oswaldo pelo valioso desempenho na produção dos filamentos que embasaram este trabalho e possibilitaram resultados satisfatórios.

Ao técnico Lourival pelo treinamento nos equipamentos de análise térmica e ajuda com as dúvidas sobre os resultados obtidos.

Ao técnico Fernando pelo treinamento no equipamento de ensaio de tração.

Ao Dr. César Beatrice pelas incontáveis e essenciais ajudas com os equipamentos de laboratório e análises de resultados.

Aos mestres e amigos Marcos Vinícius Nicolino, Daniel Aparecido da Cunha e Rafael Barbosa por me ajudarem a trilhar o caminho de uma forma mais fácil e assertiva. Vocês são exemplos da seriedade e empenho que os pós-graduandos aplicam durante a trajetória da pesquisa acadêmica.

Ao Dr. Eduardo Backes pelo compartilhamento de informações e ajuda com as impressoras 3D do Laboratório de Manufatura Aditiva da UFSCar.

Ao Msc. Henrique Takashi Idogava pela ajuda com a metodologia científica do processo de Fabricação Aditiva.

Ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) pela possibilidade da utilização de equipamentos e colaboração para a pesquisa científica dentro da UFSCar.

Ao Técnico e Engenheiro Mecânico Victor de Almeida pelo compartilhamento de experiências, suporte com os equipamentos do CCDM e pelos empréstimos das variadas ferramentas que me auxiliaram em momentos importantes.

Ao professor Dr. Tiago Venâncio do Departamento de Química da UFSCar pelo ensaio de RMN e ajuda com a análise dos resultados.

Aos colegas da UFSCar que me ajudaram nos mais diversos momentos: Aline Duarte, Ana Beatriz Suquizaqui, Caio Natarelli, Ewerton Teotônio, Fernando Duarte, Guilherme Biazin, Gustavo, Murilo Tambolim e Thiago Assis.

A financiadora deste trabalho, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado, processo nº 88887.474416/2020-00.

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

RESUMO

Na busca por uma sociedade mais sustentável, um dos principais desafios da atualidade encontra-se nos malefícios ambientais, sociais e econômicos causados pela predominância da economia linear. Uma alternativa está no retorno dos resíduos poliméricos à cadeia produtiva (logística reversa) como na aplicação em novos métodos de fabricação, como na Manufatura Aditiva (MA), com destaque para a Fabricação por Filamento Fundido (FFF). Neste aspecto, esse trabalho de mestrado propôs a aplicação de resíduos de Poli(tereftalato de etileno) glicol (PETG), advindos da fabricação de *Faceshields* (EPI auxiliar para prevenção à transmissão da Covid-19), para a produção de filamentos destinados à FFF. Inicialmente caracterizou-se o PETG em formato de *flake* com os ensaios de FTIR, RMN, reometria de placas paralelas e capilar, TGA e DSC, identificando-o neste último como um PETG semicristalino. Na sequência, por meio da simulação de 5 ciclos de reciclagem mecânica do PETG e obtenção de filamentos ao final de cada ciclo, avaliou-se a influência do reprocessamento nas propriedades reológicas e térmicas desses filamentos com os ensaios de reometria de placas paralelas e capilar, TGA e DSC. Para análise da influência da reciclagem, os 5 filamentos foram empregados na fabricação aditiva de corpos de prova (Norma ABNT D638 - Tipo I) com ângulo de deposição de $\pm 45^\circ$ e um padrão de calibração (#3DBenchy) para análise da qualidade de fabricação. Apesar do reprocessamento ocasionar à degradação do polímero, verificado pela redução da viscosidade e favorecimento da cristalização, todos os filamentos apresentaram-se adequados para aplicação na FFF. Na resistência à tração observa-se um crescimento do 1º até o 3º ciclo de processamento e posterior redução até o 5º ciclo, devido principalmente a variação na massa molar e difusão molecular. Na análise da qualidade de fabricação verificou-se que os filamentos mais reprocessados apresentaram melhor qualidade superficial/dimensional devido a maior cinética de cristalização.

Palavras-chave: Poli(tereftalato de etileno) glicol (PETG); Reciclagem; Manufatura Aditiva; Fabricação por Filamento Fundido.

ABSTRACT

POST-CONSUMPTION PETG RECYCLING FOR FILAMENT PRODUCTION AND APPLICATION IN ADDITIVE MANUFACTURING

In the search for a more sustainable society, one of the main challenges of today is the environmental, social and economic damage caused by the predominance of the linear economy. An alternative is the return of polymeric waste to the production chain (reverse logistics) for application in new manufacturing methods, such as Additive Manufacturing (MA), with an emphasis on Fused Filament Fabrication (FFF). In this aspect, this master's work proposed the application of Poly(ethylene terephthalate) glycol (PETG) residues, arising from the manufacture of Faceshields (Auxiliary EPI to prevent the transmission of Covid-19), for the production of filaments for the FFF. Initially, PETG in flake format was characterized by FTIR, NMR, parallel plate and capillary rheometry, TGA and DSC, identifying in the last it as a semi-crystalline PETG. Subsequently, by simulating 5 cycles of mechanical PETG recycling and obtaining filaments at the end of each cycle, the influence of reprocessing on the rheological and thermal properties of these filaments was evaluated with parallel plate and capillary rheometry tests, TGA and DSC. To analyze the influence of recycling, the 5 filaments were used in the additive fabrication of specimens (Norm ABNT D638 - Type I) with a deposition angle of $\pm 45^\circ$ and fabrication quality using a calibration standard (#3DBenchy). Despite the reprocessing causing polymer degradation, verified by the reduction of viscosity and favoring crystallization, all filaments were adequate for application in FFF. In tensile strength there is a growth from the 1st to the 3rd processing cycle and subsequent reduction to the 5th cycle, mainly due to the variation in molar mass and molecular diffusion. In the analysis of manufacturing quality, it was found that the most reprocessed filaments had better surface / dimensional quality due to higher crystallization kinetics.

Keywords: Poly(ethylene terephthalate) glycol (PETG); Recycling; Additive Manufacturing; Fused Filament Fabrication.

PUBLICAÇÕES

Seno Flores, J.D., de Assis Augusto, T., Lopes Vieira Cunha, D.A. *et al.* Sustainable polymer reclamation: recycling poly(ethylene terephthalate) glycol (PETG) for 3D printing applications. *J Mater. Sci: Mater Eng.* 19, 16 (2024).
<https://doi.org/10.1186/s40712-024-00163-x>

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Polímeros	5
2.1.1 PETG e Poliésteres com CHDM.....	5
2.1.2 Reciclagem de Polímeros.....	11
2.2 Manufatura Aditiva.....	17
2.2.1 Fabricação por Filamento Fundido (FFF)	19
2.2.2 Parâmetros de Processo	21
2.2.3 Reologia Aplicada a Manufatura Aditiva por Extrusão de Material ..	26
2.2.4 Adesão entre Camadas e Comportamento Térmico	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Materiais	35
3.2 Métodos.....	36
3.2.1 Descrição das Etapas.....	36
3.2.2 Primeira Etapa: Caracterização do Material	38
3.2.2.1 Preparação do Material	38
3.2.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	39
3.2.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ...	39
3.2.2.4 Reometria de Placas Paralelas e Reometria Capilar.....	40

3.2.2.5	Termogravimetria (TGA).....	41
3.2.2.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	41
3.2.3	Segunda etapa: Produção dos Filamentos.....	43
3.2.4	Terceira etapa: Caracterização dos Filamentos Extrudados	45
3.2.5	Quarta etapa: Processo de Fabricação Aditiva e suas Análises	45
3.2.5.1	Impressora 3D	45
3.2.5.2	Medição Auxiliar do Diâmetro dos Filamentos Extrudados.....	45
3.2.5.3	Corpos de Prova para Ensaio de Tração.....	46
3.2.5.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	48
3.2.5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	48
3.2.5.6	Ensaio de Tração	49
3.2.5.7	Padrão de Calibração para Análise Dimensional	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
4.1	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	51
4.2	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	52
4.3	Caracterização reológica	54
4.3.1	Propriedades Reológicas em Regime Permanente.....	54
4.3.2	Propriedades Reológicas Dinâmicas.....	58
4.3.3	Fluência e Recuperação Elástica	61
4.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	63
4.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	66
4.5.1	Aparas de PETG (<i>flakes</i>) e Filamentos de PETG Reprocessado ...	66
4.5.2	Cinética de Cristalização Não-Isotérmica.....	74
4.5.3	Cristalinidade de Corpos de Prova Impressos	86
4.6	Análise do Processo de Fabricação Aditiva.....	90
4.6.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	90
4.6.2	Influência da Variação do Diâmetro dos Filamentos na Resistência à Tração e Massa dos Corpos de Prova.....	94
4.6.3	Resistência à Tração e Módulo de Elasticidade.....	103
4.6.4	Qualidade dimensional do padrão de calibração.....	111
5	CONCLUSÕES.....	119

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	121
7 REFERÊNCIAS	123
APÊNDICE A	138
APÊNDICE B	140

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Variação da temperatura de fusão do PETG em função da porcentagem de CHDM (Adaptado de [15]).	10
Tabela 2.2 - Principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil no ano de 2020 [5].	13
Tabela 2.3 - Categorias da Manufatura Aditiva e suas principais características de acordo com a norma ISO/ASTM 52900:2015.....	18
Tabela 3.4 - Perfil de temperatura utilizado na produção dos filamentos nos 5 ciclos de processamento.	44
Tabela 3.5 - Parâmetros de processo para fabricação aditiva dos corpos de prova.	47
Tabela 3.6 - Parâmetros de processo para fabricação dos padrões de calibração.	50
Tabela 4.7 - Valores dos termos n e m do modelo Lei das Potências.....	57
Tabela 4.8 - Resultados da deformação recuperada a 245°C para as amostras de flake e 1° ao 5° ciclo de processamento.	62
Tabela 4.9 - Valores de Tonset, Tdmáx e resíduos obtidos das curvas de termogravimetria.	65
Tabela 4.10 - Resultados obtidos através do ensaio de DSC nas etapas de resfriamento e 2° aquecimento das amostras antes da Fabricação Aditiva.	69

Tabela 4.11 - Tempo necessário para obter 50% da cristalinidade relativa ($t_{1/2}$), para todas as amostras resfriadas nas diferentes taxas Φ (20°C/min, 10°C/min, 5°C/min e 3°C/min).....	77
Tabela 4.12 - Parâmetros do modelo de Jeziorny para as amostras analisadas.	82
Tabela 4.13 - Resultados de energia de ativação (ΔE) obtidos da análise gráfica pelo modelo de Kissinger.	85
Tabela 4.14 - Parâmetros dos corpos de prova (CPs) impressos obtidos do ensaio de DSC a taxa de aquecimento de 10°C/min.	88
Tabela 4.15 - Cristalinidade atingida pelas amostras antes da fabricação aditiva resfriadas a diferentes taxas e cristalinidade do impresso.	89
Tabela 4.16 - Média das dimensões das elipses calculadas com os dados fornecidos pelo software ImageJ.....	91
Tabela 4.17 - Índice de correlação entre a resistência à tração e a área da seção transversal média.	98
Tabela 4.18 - Dados de desvio padrão da média das áreas e da resistência a tração na ruptura dos CPs fabricados com os filamentos do 2º e 5º.....	98
Tabela 4.19 - Valores de massa em gramas dos 7 corpos de provas fabricados com cada um dos filamentos.....	100
Tabela 4.20 - Índice de correlação entre a área da seção transversal média dos filamentos e a massa dos corpos para todas as amostras.....	100

Tabela 4.21 - Valores das médias da área da seção transversal e seus respectivos desvios padrão para cada grupo de amostra.	103
Tabela 4.22 - Valores médios de $\sigma_{\text{máx}}$ (MPa) e E (MPa) e seus respectivos grupamentos obtidos no teste Tukey.	104
Tabela 4.23 - Valores de massa e sua média para os CPs fabricados com cada um dos filamentos e os grupamentos obtidos no teste Tukey.....	107
Tabela 4.24 - Medidas das partes do modelo #3DBenchy para os diferentes filamentos.....	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Fórmula estrutural e unidade de repetição formadora do copolímero PETG (adaptado de [1,3]).	5
Figura 2.2 - Representação da redução do DMT para obtenção do CHDM (adaptado de [2]).	6
Figura 2.3 - Reações de síntese para obtenção do PETG (adaptado de [3]).	7
Figura 2.4 - Fórmulas estruturais representantes do PET, PCT e suas variações (adaptado de [2]).	7
Figura 2.5 - Gráfico de temperatura de fusão versus porcentagem de 1,4-Ciclohexanodimetanol em mol% e indicação do intervalo da região amorfa (adaptado de [2]).	8
Figura 2.6 - Fluxograma com as principais etapas da reciclagem mecânica de polímeros (adaptado de [4]).	12
Figura 2.7 - Identificação das embalagens dos produtos pelo tipo de material plástico (adaptado de [5]).	13
Figura 2.8 - Reação de degradação de um poliéster por hidrólise (adaptado de [6]).	14
Figura 2.9 - Ilustração esquemática do processo de fabricação por filamento fundido (Adaptado de [7]).	20
Figura 2.10 - Ilustração esquemática dos principais componentes da mesoestrutura do impresso (adaptado de [57]).	22

Figura 2.11 - Formação do “pescoço” (área de contato) entre a interface de filamentos (adaptado de [9]).....	30
Figura 3.12 - Modelo de uma Face Shield e as aparas recolhidas de PETG. ...	35
Figura 3.13 - Fluxograma representativo do reprocessamento em extrusora e fabricação dos filamentos.....	36
Figura 3.14 - Diagrama esquemático das quatro etapas executadas no trabalho.	37
Figura 3.15 - Imagens de uma apara de chapa e sua película protetora.	39
Figura 3.16 - Perfil de rosca utilizado na extrusão dos filamentos, composto por 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 de 19mm, 4 blocos de malaxagem à 30°, 2 à 60°, 12 à 90°, 4 blocos de condução de 19mm, 8 blocos de malaxagem à 60°, 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 de 19mm, 4 blocos de malaxagem à 30°, 2 à 60°, 12 à 90°, 4 blocos de condução de 19mm, 8 blocos de malaxagem à 60°, 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 bloco de condução de 28,5mm de passo reduzido.....	43
Figura 3.17 - Imagens dos filamentos de PETG pós-processo obtidos nos 5 ciclos de processamento e do filamento de PETG comercial.	44
Figura 3.18 - Representação do corpo de prova: a. posicionamento na mesa de impressão e b. ângulo de deposição de $\pm 45^\circ$	47
Figura 3.19 - Imagens da tira da seção transversal retirada do CP e a amostra final para o ensaio de DSC.....	48
Figura 3.20 - a. Desenho esquemático do modelo 3D benchy e b. dimensões aferidas para análise (adaptado de [53]).	50

Figura 4.21 - Espectro obtido do ensaio ATR-FTIR para o PETG pós-processo.	51
Figura 4.22 - Espectros de ^1H RMN do PETG com a indicação de atribuições para os sinais e sua fórmula estrutural.....	52
Figura 4.23 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento (s^{-1}) para as amostras de PETG ensaiadas a 245°C	55
Figura 4.24 - Propriedades reológicas dinâmicas do PETG em flake e filamento comercial na temperatura de 245°C : módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'').	59
Figura 4.25 - Propriedades reológicas dinâmicas do PETG para as amostras de flake, filamentos do 1° ao 5° ciclo de processamento e filamento comercial na temperatura de 245°C : a. módulo de armazenamento (G') e b. módulo de perda (G'').	60
Figura 4.26 - Fluência ($\tau = 1000 \text{ Pa}$, $t = 300 \text{ s}$) e recuperação elástica ($\tau = 0 \text{ Pa}$, $t = 300 \text{ s}$) a 245°C para as amostras de flake e do 1° ao 5° ciclo de processamento.	62
Figura 4.27 - Curvas de a. TG e b. DTG em função da temperatura do PETG para as amostras de flake, 1° ao 5° ciclo de processamento e filamento comercial.....	64
Figura 4.28 - Curvas de DSC obtidas durante o resfriamento das amostras de flake e filamentos do 1° ao 5° reprocessamento nas diferentes taxas de resfriamento a. $20^\circ\text{C}/\text{min}$, b. $10^\circ\text{C}/\text{min}$, c. $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e d. $3^\circ\text{C}/\text{min}$	67

Figura 4.29 - Curvas das obtidas durante o 2º aquecimento para as amostras de flake e filamentos do 1º ao 5º reprocessamento nas diferentes taxas de resfriamento a. 20°C/min, b. 10°C/min, c. 5°C/min e d. 3°C/min..... 68

Figura 4.30 - Curvas de cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização obtidas em diferentes taxas de resfriamento Φ (20°C/min, 10°C/min, 5°C/min e 3°C/min) para a. flake, b. 1º processamento, c. 2º processamento, d. 3º processamento, e. 4º processamento e f. 5º processamento..... 75

Figura 4.31 - Curvas de cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização para as amostras de flake e 1º ao 5º reprocessamento obtidas na taxa de resfriamento de 20°C/min..... 78

Figura 4.32 - Curvas de $\log(-\ln(1-X_r))$ em função de $\log(t)$ das amostras analisadas nas diferentes taxas de resfriamento Φ : a. 20°C/min; b. 10°C/min; c. 5°C/min; d. 3°C/min..... 80

Figura 4.33 - Gráfico de $\ln(\Phi/T_{cp}^2)$ versus $1/T_{cp}^2$ para as amostras de flake e do 1º ao 5º reprocessamento..... 85

Figura 4.34 - Curvas das amostras impressas obtidas no ensaio de DSC a taxa de aquecimento de 10°C/min..... 87

Figura 4.35 - Imagens da seção transversal dos corpos de provas obtidas pelo MEV. 92

Figura 4.36 - Média da área da seção transversal e resistência à tração de corpos de prova fabricados com os filamentos: a. 1º Reprocessamento; b. 2º Reprocessamento; c. 3º Reprocessamento; d. 4º Reprocessamento; e. 5º Reprocessamento; e. Comercial. 95

Figura 4.37 - Relação da seção transversal média dos filamentos com a massa dos CPs fabricados com os filamentos: a. 1º Reprocessamento; b. 2º Reprocessamento; c. 3º Reprocessamento; d. 4º Reprocessamento; e. 5º Reprocessamento; f. Comercial. 102

Figura 4.38 - Média da resistência à tração ($\sigma_{\text{máx}}$) e módulo de elasticidade (E).
..... 104

Figura 4.39 - Gráfico para comparação entre as medidas das partes do modelo #3DBenchy para os diferentes filamentos. 112

Figura 4.40 - Imagens dos detalhes dos padrões de calibração impressos em PETG a temperatura de 245 °C: I. 1º Reprocessamento; II. 2º Reprocessamento; III. 3º Reprocessamento; IV. 4º Reprocessamento; V. 5º Reprocessamento; VI. Comercial. 115

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

1º REP	Primeiro reprocessamento
2º REP	Segundo reprocessamento
3º REP	Terceiro reprocessamento
4º REP	Quarto reprocessamento
5º REP	Quinto reprocessamento
3D	Tridimensional
ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABS	Terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno
ANOVA	Análise de variância
AM	Manufatura Aditiva
ASTM	American Standard for Testing of Materials
CAD	Computer Aided Design
CHDM	1,4-ciclohexanodimetanol
CP	Corpo de prova
CPs	Corpos de prova
DMT	Dimetil tereftalato
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
E	Módulo elástico (MPa)
EPI	Equipamento de Proteção Individual
FFF	Fused Filament Fabrication – Fabricação por Filamento Fundido
G'	Módulo de armazenamento sob cisalhamento
G''	Módulo de perda sob cisalhamento
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
n	Índice da lei das potências ou constante de Avrami
PC	Policarbonato
PCT	Poli (1,4-ciclohexilenodimetileno tereftalato)
PCTG	Poli (1,4-ciclohexilenodimetileno tereftalato) glicol
PEEK	Poli-éter-éter-cetona
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PETG	Poli (tereftalato de etileno) glicol

PLA	Poli (Ácido Láctico)
PPS	Polifenilsulfona
R	Constante dos gases (J/mol.K)
R²	Coeficiente de correlação linear
STL	Arquivo no formato <i>stereolithography</i> nativo do software CAD
t	Tempo (s)
t_{1/2}	Tempo para atingir metade da cristalização relativa
T	Temperatura (°C)
T_{cc}	Temperatura de cristalização a frio (°C)
T_{c^{on}}	Temperatura na qual a se inicia a cristalização (°C)
T_{c^p}	Temperatura do pico da cristalização (°C ou K)
T_g	Temperatura de transição vítrea (°C)
T_m	Temperatura de fusão (°C)
T_{m1}	Temperatura de fusão do pico 1 (°C)
T_{m2}	Temperatura de fusão do pico 2 (°C)
T_{onset}	Temperatura de início da degradação (°C)
T_{d máx}	Temperatura máxima de degradação (°C)
T_s	Temperatura de sinterização (°C)
TGA	Análise termogravimétrica
X_{c^{imp}}	Grau de cristalinidade média do impresso (%)
X_c	Grau de cristalinidade (%)
X_{c^{pot}}	Grau de cristalinidade potencial
X_r	Cristalinidade relativa em um tempo arbitrário t
Z_c	Constante da taxa de cristalização modificada por Jerziony
Z_t	Constante da taxa de cristalização de Avrami
γ̇	Taxa de cisalhamento (s ⁻¹)
γ_{final}	Deformação final
γ_r	Deformação recuperada (%)
γ_{total}	Deformação total
ΔH	Varição de entalpia do sistema
ΔH_c	Calor de cristalização

ΔH_{cc}	Entalpia de cristalização a frio (J/g)
ΔH_f	Entalpia de fusão da amostra (J/g)
ΔH_f^0	Entalpia de fusão de equilíbrio (J/g)
$\eta(\dot{\gamma})$ ou η	Viscosidade do material (Pa.s)
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento (s ⁻¹)
μ	Viscosidade newtoniana (Pa.s)
$\sigma_{m\acute{a}x}$	Resistência à tração máxima (MPa)
Φ	Taxa de resfriamento (°C/min)

1 INTRODUÇÃO

Atualmente um dos principais desafios da sociedade é o gerenciamento dos resíduos sólidos e os impactos negativos decorrentes do descarte inadequado. No Brasil os esforços para a tratativa dessa questão são relativamente recentes e se aprimoraram com a aprovação da Política Nacional dos Resíduos Sólidos (Lei 12.305/2010) em 2010 que regulamentou o princípio de responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos [1]. No entanto, ainda existem muitas etapas a serem superadas, como no caso dos resíduos sólidos poliméricos.

Os polímeros tornaram-se indispensáveis para a evolução e funcionamento das atividades humanas por serem leves, resistentes, duráveis e economicamente viáveis. Com estas características os polímeros são aplicados em diversos setores industriais como automobilístico, têxtil, saúde, construção, eletrônicos, embalagens de alimentos, entre outros [2]. Após os polímeros cumprirem seu ciclo de vida útil e serem descartados, a maior parte necessita de um longo tempo para que sua degradação ocorra por meio de agentes naturais. Os produtos plásticos de uso único intensificam as problemáticas, pois sua baixa densidade faz com que ocupem um grande volume em aterros sanitários, diminuindo o tempo de vida útil destes locais [3].

Para minimizar os malefícios dos resíduos poliméricos alternativas inovadoras vêm sendo propostas por entidades governamentais, indústrias e cidadãos. Novas percepções surgiram e ganharam destaque nas discussões de preservação do meio ambiente, como a logística reversa. Este conceito aponta a viabilidade do reaproveitamento dos resíduos como matéria-prima dos processos produtivos [1]. Práticas como essa possibilitam, simultaneamente, atenuar os impactos ambientais e sociais vinculados ao descarte inadequado, bem como aproveitar as oportunidades econômicas oferecidas por estes resíduos. Visando a sustentabilidade, diversos setores vêm desenvolvendo sistemas para implementação do método mais conhecido de logística reversa, a reciclagem.

A reciclagem é capaz de exercer um importante papel no reaproveitamento de resíduos, sendo que, a cada 1 tonelada de material polimérico reciclado:

- 3,16 ocupações para catadores são geradas;
- Reduz-se o descarte médio de 1,1 toneladas de resíduos plásticos em aterros;
- Reduz-se a emissão de gases de efeito estufa;
- Há economia média de 75% de energia; e
- 450 litros de água são poupados na produção [4,5].

Com esses benefícios a reciclagem tem sido aplicada como uma alternativa sustentável em novos setores, como no caso da Manufatura Aditiva (MA), popularmente conhecida como impressão 3D. Atualmente as tecnologias de Manufatura Aditiva compõem os mais diversos setores como a indústria aeroespacial, automobilística, bens de consumo, escritórios comerciais, residências, oficinas *makers*, criação artística, saúde, instituições acadêmicas, governamentais e militares [6–8]. Recentes relatórios indicam um aumento crescente do mercado de MA, mesmo em condições economicamente desfavoráveis trazidas pela pandemia da COVID-19. Segundo a edição mais recente do conceituado relatório da Wohlers (2021), houve um crescimento de 7,1% de provedores de serviços independentes da MA em todo mundo, resultando em uma receita de aproximadamente 5 bilhões de dólares em 2020 [9]. A projeção trazida no relatório *Knowledge Sourcing Intelligence* de 2020 aponta uma estimativa de crescimento do mercado global relacionado à tecnologia aditiva de 12 bilhões de dólares em 2025, uma vez que os valores do ano de 2019 foram de 4,5 bilhões [10].

Dentro da Manufatura Aditiva a Fabricação por Filamento Fundido (FFF) se destaca por ter o equipamento de menor custo, desempenhando um papel relevante para a popularização desta tecnologia [8,11,12]. O processo FFF possui um grande potencial disruptivo por favorecer a fabricação individual de objetos físicos sem subtração de material e com um planejamento de processo ágil, benefício não oferecido pelos métodos convencionais. Os polímeros termoplásticos são a principal matéria-prima empregada na produção dos

filamentos e, com o crescente desenvolvimento da tecnologia, novos polímeros têm sido criados e aprimorados para uso na manufatura aditiva por extrusão de material. A evolução dos materiais tem como principal objetivo atender as demandas de aplicações que exigem cada vez mais peças fabricadas com elevadas propriedades mecânicas, controle dimensional, qualidade superficial do impresso e processos de fabricação mais sustentáveis. Na busca por tornar o processo FFF mais sustentável, a utilização de materiais poliméricos reciclados para produção de filamentos se mostra como uma alternativa viável para lidar com os resíduos poliméricos, retornando os resíduos à cadeia produtiva por meio da logística reversa.

Neste aspecto, o Poli (tereftalato de etileno) glicol (PETG) é um polímero que ganhou destaque na Fabricação por Filamento Fundido, principalmente quando a peça a ser fabricada necessita ser flexível e durável [13]. Sabendo-se das propriedades do PETG e das reais perspectivas de crescimento de seu uso é imprescindível que soluções como a reciclagem do material sejam aprimoradas a fim de atenuar os malefícios advindos da geração de resíduos, de modo a reduzir o consumo de recursos naturais para obtenção do polímero virgem e desenvolver um material com características adequadas as tendências requisitadas pelo processo de Fabricação por Filamento Fundido.

1.1 Objetivos

Este trabalho de mestrado tem como objetivo principal avaliar a viabilidade técnica da reutilização do Poli(tereftalato de etileno) glicol (PETG) pós-consumo submetido a 5 ciclos de processamento, simulando a reciclagem, para a produção de filamentos sustentáveis para Fabricação por Filamento Fundido, bem como mostrar que rejeitos de polímeros pós-processo, que não foram originalmente desenvolvidos para aplicação na Manufatura Aditiva, podem ser aproveitados para este fim.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros

2.1.1 PETG e Poliésteres com CHDM

O PETG foi lançado ao mercado em 1977 pela Eastman Chemical Company como Copoliéster Kodar PETG 6763 e pode ser identificado na literatura como Poli(tereftalato de etileno) glicol ou Poli(etilenoglicol -co- 1,4 ciclohexanodimetanol tereftalato). Este material é um copoliéster aleatório, sintético, obtido de fontes petrolíferas e sintetizado por policondensação. O PETG é um termoplástico composto pelos monômeros Ácido Tereftálico (TPA), Etileno Glicol (EG) e o 1,4-Ciclohexanodimetanol (CHDM). A Figura 2.1 apresenta a fórmula estrutural desses monômeros e as unidade de repetição formadora do copolímero PETG [14–16].

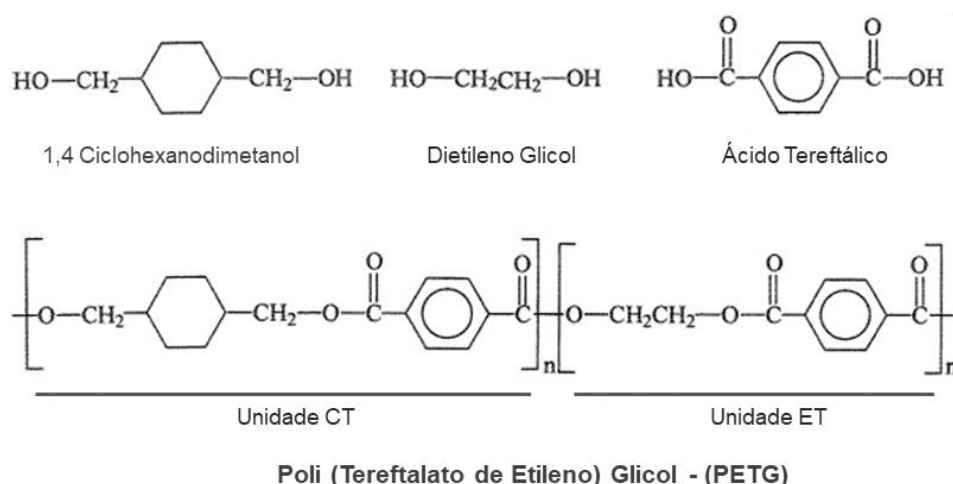


Figura 2.1 - Fórmula estrutural e unidade de repetição formadora do copolímero PETG (adaptado de [1,3]).

No desenvolvimento industrial, a incorporação de CHDM em poliésteres parcialmente aromáticos resultou no desenvolvimento de alguns poliésteres comercialmente importantes com propriedades que variam entre amorfo e altamente cristalino [17]. O CHDM é um diol que foi desenvolvido pela Eastman Chemical Company, sendo obtido comercialmente pela redução do Dimetil tereftalato (DMT). Essa redução do DMT ocorre em 2 etapas:

1ª) DMT é reduzido a dimetil 1,4-ciclohexanodicarboxilato (DMCD);

2ª) DMCD é reduzido com cromita de cobre, resultando em uma relação de equilíbrio de aproximadamente 30/70 cis/trans de CHDM.

A razão 30/70 cis/trans é mantida após a inclusão do CHDM no processo de polimerização de resinas [14,17]. Na Figura 2.2 é apresentada a reação para obtenção do CHDM.

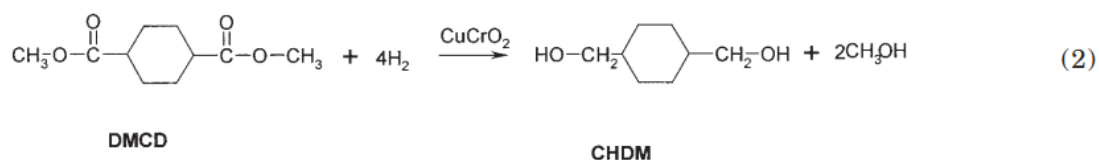
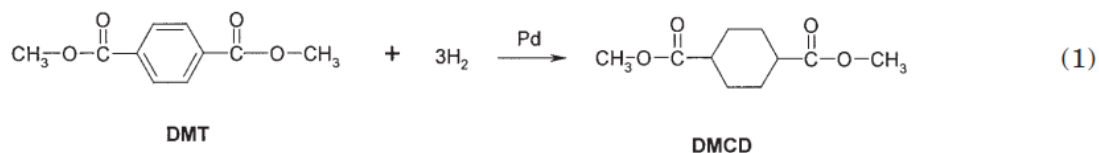


Figura 2.2 - Representação da redução do DMT para obtenção do CHDM (adaptado de [2]).

A formulação de CHDM com DMT resulta em um homopolímero nomeado Poli (1,4-ciclohexilenodimetileno tereftalato) (PCT), altamente cristalino e com alto ponto de fusão, desenvolvido pela Eastman Chemical Company em 1959 e comercializado pelo nome de fibra Kodel. O ponto de fusão deste polímero é dependente da razão cis/trans do CHDM, mantendo-se semicristalino ao longo de toda o intervalo de isômeros. O ponto de fusão pode variar de aproximadamente 250 °C para o CHDM cis até 315 °C para o CHDM trans. A modificação do PCT através da substituição parcial do CHDM por até 50 mol% de etileno glicol resulta no PCTG, um material amorfo, com elevada transparência e boa resistência ao impacto [14,17]. Nesta mesma abordagem de definição, Turner (2004), pesquisador da Eastman Chemical Company, define o PETG como um Poli(Tereftalato de Etileno) (PET) modificado pela substituição parcial de até 50 mol % dos grupos de etileno glicol do PET pelo Diól Cicloalifático 1,4-Ciclohexanodimetanol (CHDM). Portanto, a denominação de glicol ao PETG não diz respeito a inclusão de etileno glicol ao PET e sim a sua substituição parcial pelo CHDM. As reações de síntese do PETG estão apresentadas na Figura 2.3.

Na síntese do PETG, devido a incorporação do grupo CHDM junto ao Etileno Glicol e Ácido Tereftálico, ocorre a diminuição da regularidade espacial típica do PET, o que ocasiona a diminuição do potencial de cristalização do PETG. De acordo com Turner (2003) [17], para uma fração entre 20-30 mol % de CHDM, o PETG é amorfo, como apresentado na Figura 2.5.

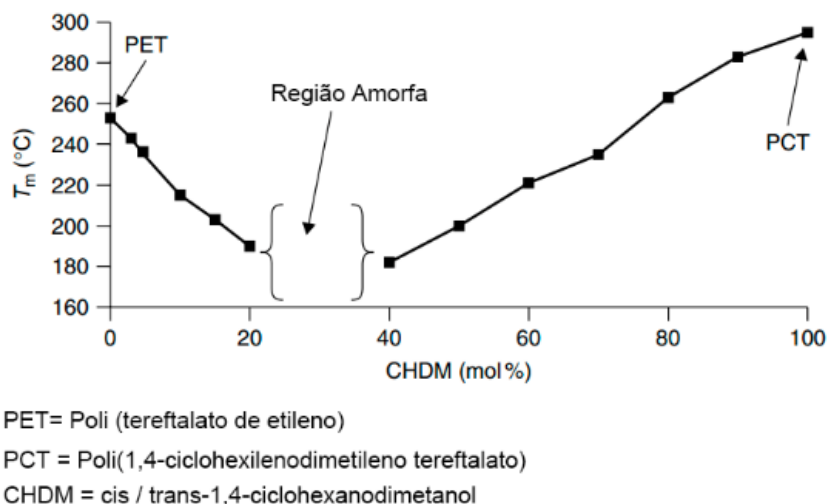


Figura 2.5 - Gráfico de temperatura de fusão versus porcentagem de 1,4-Ciclohexanodimetanol em mol% e indicação do intervalo da região amorfa (adaptado de [2]).

Através da análise de filmes de PETG com diferentes concentrações de CHDM, Rao et.al (2008) constataram em seu trabalho que este polímero é essencialmente amorfo para concentrações entre 32-62 mol % de CHDM. González-Vidal et.al (2009) obtiveram PETG através da polimerização por abertura de anel e verificaram que para composições entre 20-70 em mol % de CHDM o copolímero é amorfo. Deste modo, nota-se que não há um consenso na literatura sobre qual a quantidade percentual em mols de CHDM para que o PETG seja amorfo. No entanto, fica evidente que para quantidades em que a porcentagem de CHDM atribui regularidade suficiente, sob condições favoráveis de temperatura e tempo, o PETG tem a possibilidade de cristalizar, caracterizando-o como um material que pode ser semicristalino ou totalmente amorfo. Ao consultar a literatura é possível verificar que parte dos trabalhos que

utilizam PETG apontam apenas a possibilidade do material ser amorfo, sendo uma condição que não é um fato para esse material [16,20–26].

Uma característica importante dos polímeros é a sua temperatura de transição vítrea (T_g), que é definida como a média de um intervalo de temperaturas atingida por um material polimérico que possibilita que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade e possam mudar de conformação [27]. O PETG tem uma temperatura de transição vítrea próxima dos 80°C [16,20–26]. Deste modo, abaixo dessa temperatura de 80°C o polímero não tem energia interna suficiente que possibilite o deslocamento suficiente de uma cadeia em relação a outra por meio da modificação de sua conformação, mantendo-se rígido.

Para polímeros semicristalinos é importante conhecer a temperatura de fusão (T_m), que é definida como a média de um intervalo de temperaturas que, durante o aquecimento de um material polimérico, ocorre a destruição das regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Para os polímeros semicristalinos o grau de cristalinidade influencia diretamente em suas propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas [28]. O aumento relevante no grau de cristalinidade atingido por um polímero pode levar a elevação de sua temperatura de fusão (T_m) e de transição vítrea (T_g), fundamentais para definição da janela térmica de processo, devido ao aumento de fase cristalina e restrição de mobilidade [29]. Para condições em que o PETG é semicristalino, a temperatura de fusão (T_m) dependerá da concentração de CHDM na composição do material. Em um dos poucos estudos que avaliam este quesito, Chen (2015) identifica os valores da T_m para filmes de PETG com porcentagens em mol % de CHDM de 15, 30, 50 e 70%. Na Tabela 2.1 são apresentadas as temperaturas de fusão de acordo com a porcentagem de CHDM.

Tabela 2.1 - Variação da temperatura de fusão do PETG em função da porcentagem de CHDM (Adaptado de [15]).

Porcentagem de CHDM (%)	Temperatura de fusão (°C)
15	210,1
30	-
50	197,1
70	243,6

Na condição amorfa o PETG é um material menos suscetível a ser utilizado em embalagens de bebidas carbonatadas, que necessitam de propriedades de barreiras a gases adquiridas através da cristalização do material, característica intrínseca ao PET [16]. Por outro lado, o PETG na condição amorfa possui algumas vantagens em relação ao PET, como maior tenacidade e flexibilidade, parâmetros de processamento mais amplos, maior transparência e mantém suas propriedades quando submetido a tratamento térmico. Além disso, o PETG, tanto na condição amorfa como na semicristalina, é considerado *food safe* pois possui resistência a produtos químicos [13,15,16,20,25]. Deste modo, o PETG é destinado a diversas aplicações como para embalagens em diversos setores industriais, chapas para visores e peças médicas injetadas. Recentemente pode-se destacar o uso deste material para fabricação de filamentos para Manufatura Aditiva, bem como visores para os protetores faciais das *Face Shields* que são utilizados como EPI auxiliar no combate a pandemia da COVID-19, sendo este último o produto que gerou os resíduos de PETG utilizados neste projeto.

O PETG por ser um poliéster é suscetível à hidrólise sob altas temperaturas e cisalhamento [30]. Nessas condições as moléculas de água advindas do meio externo ou adsorvidas na superfície dos *pellets* podem se difundir de forma acelerada e a reação da água com o grupo éster rompe a cadeia polimérica, reduz a massa molar do polímero e cria novos grupos funcionais, como o ácido carboxílico. Esses grupos carboxílicos catalisam novas reações de hidrólise, gerando um ciclo de degradação. Ainda durante o processamento, a presença de cisalhamento mecânico intensifica a cisão das cadeias poliméricas, ocorrendo degradação do tipo termo-mecânica [27,31]. A

degradação do material é prejudicial pois pode comprometer as propriedades físicas, resistência à tração, resistência ao impacto e resistência ao fluxo do material em seu estado fundido. Para minimizar estes impactos o PETG deve passar por uma etapa de secagem com a finalidade de diminuir o teor de umidade presente no material [32].

Devido as características do Poli(tereftalato de etileno) glicol (PETG) o interesse em filamentos feito com este material para Fabricação por Filamento Fundido tem aumentado nos últimos anos. Fabricantes, pesquisadores e consumidores afirmam que o filamento de PETG reúne as melhores propriedades encontradas nos filamentos dos materiais mais consumidos, o PLA e o ABS. O filamento de PETG é fácil de imprimir como o PLA e tem a boa resistência mecânica, resistência térmica e é dúctil como o ABS [13,33,34]. A Manufatura Aditiva baseada em extrusão depende diretamente dos materiais escolhidos, pois é necessário que possuam características reológicas e térmicas específicas para atender as exigências de controle de diâmetro na produção de filamentos, boa resistência mecânica e qualidade dimensional/superficial de peças fabricadas aditivamente.

2.1.2 Reciclagem de Polímeros

Os polímeros não biodegradáveis necessitam de um longo tempo para que sua degradação ocorra por meio de agentes naturais e ocupam grandes volumes nos aterros devido a sua baixa densidade. Em 2019 foram fabricadas 368,9 milhões de toneladas de resinas poliméricas no mundo [35]. A nível nacional, em 2019, a produção de resinas termoplásticas atingiu o valor de 8,2 milhões de toneladas, consumo de 7,7 milhões de toneladas de transformados plásticos e reciclagem de apenas 838,5 mil toneladas de resíduos pós-consumo [5]. O alto consumo aliado ao descarte incorreto e o baixo volume no montante de reciclagem são responsáveis por gerar impactos negativos para os meios social, ambiental e econômico. Deste modo, a reciclagem é capaz de exercer um importante papel no reaproveitamento dos resíduos plásticos.

A execução técnica da reciclagem de resíduos plásticos é dividida em 4 categorias: primária, secundária, terciária e quaternária. As categorias primária

e secundária utilizam o processamento mecânico para reciclagem dos polímeros, sendo que a primária converte os rejeitos pós-industriais em produtos equivalentes aos fabricados com a matriz virgem e a secundária converte materiais pós-consumo em produtos com exigências reduzidas em relação à matriz virgem. A terciária tem as reciclagens química e térmica como principais agentes que, através da despolimerização, fornece monômeros e hidrocarbonetos. Na quaternária ocorre a recuperação de energia por meio de incineração controlada, utilizando geralmente plásticos que tiveram suas propriedades reduzidas devido aos processamentos anteriores [3,36,37].

No Brasil a reciclagem mais utilizada é a mecânica, pois oferece bom custo de mão de obra, baixo investimento para construção de uma planta de reciclagem e tem um volume significativo de polímeros pós-consumo disponíveis. Deste modo, no território nacional a otimização dos processos contribuiu para o crescimento no volume da reciclagem mecânica, com aumento da diversidade e qualidade dos produtos [3]. O fluxograma da Figura 2.6 mostra as principais etapas de processo que um polímero deve passar durante a reciclagem mecânica.



Figura 2.6 - Fluxograma com as principais etapas da reciclagem mecânica de polímeros (adaptado de [4]).

Um dos quesitos mais importante da reciclagem mecânica é a etapa de separação, sendo responsável por limitar as impurezas a níveis inferiores a 1% m/m. Mesmo em concentrações pequenas os macrocontaminantes, como o vidro, papel, metal ou outros polímeros, são capazes de alterar as propriedades do produto final [3]. Sabendo-se da importância da etapa de separação, as embalagens plásticas são classificadas em 7 grupos, como apresentado na Figura 2.7.



Figura 2.7 - Identificação das embalagens dos produtos pelo tipo de material plástico (adaptado de [5]).

O consumo percentual dessas resinas no Brasil pode ser verificado na Tabela 2.2, segundo o relatório de 2020 da Associação Brasileira da Indústria do Plásticos (Abiplast). Os dados revelam que há um consumo significativo de Poliolefinas, Poli (cloreto de vinila), Poli (tereftalato de etileno) e Poliestireno, e por serem mais consumidos são os de maior volume disponível para reciclagem.

Tabela 2.2 - Principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil no ano de 2020 [5].

Resina	Consumo (%)
Polietileno de baixa densidade (PEBD)	19,8
Polipropileno (PP)	20,0
Polietileno de alta densidade (PEAD)	13,2
Poli (cloreto de vinila) (PVC)	13,0
Poli (tereftalato de etileno) (PET)	6,2
Poliestireno (PS)	4,8
Plástico Reciclado	10,6
Outros	12,4

O processo de extrusão é amplamente utilizado para reciclagem mecânica de plásticos, podendo gerar um produto acabado ou ser utilizado em conjunto com outros processos, como a moldagem por injeção e a termoformagem. A extrusão de polímeros pós-consumo e/ou pós-processo como etapa de preparação para utilização em outro tipo de processamento pode ser feita para inclusão de aditivos e homogeneização dos rejeitos poliméricos que podem ser de diferentes cores. Além disso, os produtos acabados que advém

de polímeros reciclados por extrusão podem apresentar redução de suas propriedades mecânicas devido à redução de massa molar ocasionada pela degradação que os polímeros sofrem durante as etapas da reciclagem. Durante a extrusão o material é submetido a altas temperaturas e cisalhamento, proporcionando condições para as degradações termomecânica, termo-oxidativa e, para poliésteres na presença de umidade, por hidrólise [3]. De Paoli (2008) classifica as reações de degradação em alguns tipos: cisão de cadeia e reticulação, degradação sem cisão de cadeia, auto-oxidação e despolimerização. No caso dos poliésteres, a cisão da cadeia principal pode ocorrer pela hidrólise (hidro + lisis), que é caracterizada pela reação de uma molécula de água com um determinado grupo químico. A reação de hidrólise rompe as ligações tipo éster ocasionando a regeneração do ácido carboxílico e o álcool, conforme apresentado na Figura 2.8. Além disso, essa reação é similar a uma despolimerização e é catalisada por ácido, acelerada em ambiente úmido e com altas temperaturas. Estas condições tornam os poliésteres sensíveis a umidade e contaminantes ácidos quando são aquecidos [38].

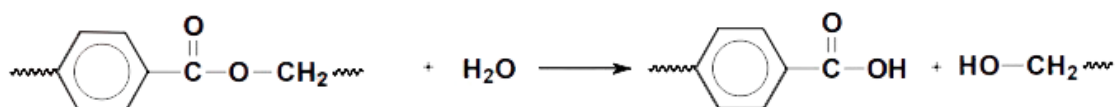


Figura 2.8 - Reação de degradação de um poliéster por hidrólise (adaptado de [6]).

Devido à extensa utilização dos poliésteres, o estudo sobre os processos de degradação durante o processamento e a reciclagem vem sendo conduzido a bastante tempo e é de interesse para diversas áreas [39–42]. Dentro da categoria dos poliésteres existem os biodegradáveis e não-biodegradáveis, possuindo aplicações específicas de acordo com suas características. Entretanto, independentemente da aplicação, embalagens descartáveis, blendas poliméricas, fabricação de *scaffolds* por fabricação aditiva e demais outras, a compreensão do processo de degradação e seu impacto no desempenho do material são fundamentais para a obtenção de produtos de qualidade que atendam aos requisitos de cada aplicação [21,42–45].

Spinancé et.al (2005) afirmam que os poliésteres são mais susceptíveis a degradação por hidrólise que ocasiona a diminuição da massa molar e aumento da polidispersividade do tamanho das cadeias, afetando as propriedades mecânicas, a resistência química e a aparência do polímero. Uma maneira eficaz de minimizar os impactos da degradação por hidrólise, sem alterar a composição do poliéster, é através de secagem prévia para redução de umidade, bem como a separação e retirada de contaminantes. Existem situações em que as alternativas citadas não são suficientes para superar as reduções significativas de massa molar dos poliésteres por hidrólise, exigindo que sejam feitas alterações na composição do polímero. Sabendo-se disso, a utilização de extensores de cadeia, a formação de blendas com polímeros virgens e restauração da massa molar por meio da pós-condensação são técnicas que visam adequar as propriedades dos materiais para aplicações distintas.

Através da análise dos dados apresentados na Tabela 2.2 verifica-se que o consumo de poliésteres atinge valores significativos na sociedade brasileira, sendo 6,2 % do total. Dentro da categoria 1, que considera o PET, também pode ser encontrado o PETG que é um copoliéster com uma ampla gama de utilidades. Ambos são muito utilizados em embalagens plásticas devido a sua transparência e segurança para finalidades que exigem contato com alimentos. Além disso, nos últimos anos o uso do PETG vem aumentando devido a sua aplicação na Fabricação por Filamento Fundido e, considerando as estimativas de crescimento do uso desta tecnologia de processo de fabricação, é válido considerar aplicações para a utilização do PETG reciclado vinculado a Fabricação por Filamento Fundido, contribuindo para atenuar o crescimento no montante de resíduos gerados.

Franciszczak et.al (2018) ao reciclarem o PETG para aplicação em moldagem por injeção constataram um aumento no índice de fluidez em relação ao PETG virgem, evidenciando a degradação do material. Para possibilitar o processamento do material utilizaram o extensor de cadeia Joncryl 4368S da Basf. Neste mesmo trabalho os pesquisadores desenvolveram uma blenda de PETG reciclado com fibras de PET, obtendo um desempenho superior ao PETG virgem no ensaio de resistência ao impacto Izod.

Latko-Durałek et.al (2019) estudaram a possibilidade da mistura de uma blenda de PETG e Poliestireno, ambos reciclados, com PETG virgem para aplicação no processo de injeção. Os autores constataram a miscibilidade entre os polímeros e apontaram que para uma blenda contendo 30% de PETG e Poliestireno reciclados e incluídos no PETG virgem proporciona o aumento de 42% na resistência à tração, 15% no módulo de elasticidade e 27% na elongação na ruptura em comparação a blenda reciclada de PETG e Poliestireno.

Kováčová et.al (2020) estudaram a utilização de PETG reciclado com PETG virgem para produção de filamentos destinados a Manufatura Aditiva e avaliaram a influência da adição cargas, o grafite expandido e a fibra de carbono. Ao analisar as amostras sem a adição de cargas, os autores constataram que o filamento feito de PETG reciclado não teve mudanças significativas em suas propriedades ao ser comparado com filamento de PETG virgem.

Vidakis et.al (2021) simularam a reciclagem de um PETG amorfo específico para FFF através da repetição por 6 vezes do processo de extrusão para produção de filamentos, reservando parte dos filamentos ao final de cada processo para aplicação na Fabricação Aditiva. Os autores apontam que para o ensaio de tração, seguindo a norma ASTM D638-02a – Tipo V, a resistência à tração e módulo de elasticidade atingem seu valor máximo para os corpos de prova fabricados com os filamentos obtidos do 3º e 4º ciclo de processamento, respectivamente. Entretanto, os autores não discutem os fatores da Fabricação Aditiva e as características do material que ocasionaram este comportamento.

A realização de estudos com materiais reciclados demonstra a capacidade de criação de novos materiais e/ou finalidades, promovendo a possibilidade de uma fabricação mais sustentável. O PETG é um material com diversas aplicações e, como mostrado em estudos recentes, exhibe resultados satisfatórios em relação a sua reciclagem. Entretanto, ainda existem lacunas em relação ao seu comportamento quando submetido a reciclagem e posterior aplicação na Fabricação por Filamento Fundido [20,21,43,46].

2.2 Manufatura Aditiva

A Manufatura Aditiva, popularmente conhecida como impressão 3D, é definida pela ISO/ASTM 52900:2015 como o processo de unir materiais camada sobre camadas, com finalidade de construir um objeto a partir de um modelo computacional 3D [47]. As informações do modelo são normalmente transformadas em um arquivo STL (do inglês, *Surface Tessellation Language*) e posteriormente, com auxílio de um software, a peça é fatiada em camadas transversais e enviada para a impressora [11].

A tecnologia da manufatura aditiva vem sendo estudada há mais de 50 anos e seu primeiro sistema foi descrito por Charles Hull em 1986 [11]. Originalmente a Manufatura Aditiva era conhecida como prototipagem rápida devido a sua principal utilidade para criar, de forma rápida, modelos físicos tridimensionais a partir de modelos gerados em software CAD. Recentemente, um comitê técnico da *ASTM International* concordou em adotar o termo Manufatura Aditiva. Essa mudança terminológica pode ser atribuída, principalmente, em decorrência dos aprimoramentos na qualidade do processo que possibilitou a fabricação direta de partes ou produtos finais e inviabilizou a caracterização do método como sendo destinado apenas para prototipagem [6].

Atualmente consumidores domésticos, pesquisadores, empresas e instituições desempenham em conjunto um papel fundamental para o crescimento acelerado da utilização da Manufatura Aditiva, viabilizando novas oportunidades e contribuindo para o desenvolvimento contínuo da tecnologia. Esse grande interesse está associado principalmente à versatilidade do processo, capacidade de fabricar geometrias complexas e economia de material em relação aos métodos subtrativos de fabricação quando o processo é executado da maneira correta. Em comparação aos métodos subtrativos de fabricação, a MA se destaca por evitar o desperdício de matéria-prima, reduzindo o consumo e a geração de resíduos. Nesse aspecto, a reciclagem de resinas poliméricas para a produção de filamentos destinados à MA torna-se uma alternativa viável no âmbito ambiental e econômico, tendo em vista a possibilidade de transformar uma matéria-prima reciclada, comumente

empregada em aplicações de baixo valor agregado, em um produto de alto valor agregado.

Através destes benefícios a manufatura aditiva tem sido aplicada em diversos setores como o industrial, aeroespacial, automobilístico, arquitetura, artístico, educacional e medicinal. [6,8,11,48]. De acordo com a norma ISO/ASTM 52900:2015 o processo de manufatura aditiva pode ser dividido em sete categorias, apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Categorias da Manufatura Aditiva e suas principais características de acordo com a norma ISO/ASTM 52900:2015.

Categoria	Princípios básicos
<i>Binder jetting</i>	Deposição seletiva de aglutinante líquido para junção de partículas em pó.
<i>Directed energy deposition</i>	Deposição de material, sendo fundido por energia térmica focalizada.
<i>Material extrusion</i>	Deposição seletiva de material fundido através de um bico ou orifício.
<i>Material jetting</i>	Deposição seletiva de material em gotas.
<i>Powder bed fusion</i>	Fusão seletiva de material em pó por energia térmica.
<i>Sheet lamination</i>	Junção de várias camadas de material laminado.
<i>Vat photopolymerization</i>	Solidificação seletiva de material líquido fotossensível.

O advento das impressoras 3D de baixo custo culminou no aumento das aplicações populares e domésticas. Dentro das categorias de Manufatura Aditiva apresentadas na tabela 2.3, a Fabricação por Filamento Fundido (FFF), baseada na extrusão de material se destaca por ter o equipamento de menor custo e fácil operação, desempenhando um papel relevante para a popularização desta tecnologia [8,11,12]. Em particular, o processo FFF teve considerável relevância para a popularização da manufatura aditiva [8,11,48]. Deste modo, este trabalho tem como foco o processo de extrusão de filamentos ou Fabricação por Filamento Fundido (FFF) e será detalhado a seguir.

2.2.1 Fabricação por Filamento Fundido (FFF)

A FFF consiste em uma tecnologia de Fabricação Aditiva de código aberto, que é baseada na extrusão de polímeros termoplásticos. O interesse por essa tecnologia vem crescendo devido à sua perspectiva de ser uma opção aos métodos de manufatura estabelecidos e, como esperado, alavancar o desenvolvimento de novos materiais. O primeiro sistema de extrusão de material fundido foi introduzido pela Stratasys® em 1991 [11]. Nesse processo o filamento de polímero termoplástico é direcionado por engrenagens a passar por um cabeçote de extrusão que contem uma câmara que aquece o polímero até o estado fundido ou amolecido. O próprio filamento sólido que está sendo tracionado atua como êmbolo e empurra o material fluído por um orifício extrusor ou bico de impressão. O cabeçote de extrusão se movimenta nos eixos X-Y enquanto deposita material sobre uma plataforma ou mesa de construção plana. Os movimentos verticais no eixo Z são executados pela mesa de construção ou pelo cabeçote extrusor, dependendo do tipo da impressora. Quando em contato com a superfície da mesa o material extrudado se solidifica, entretanto, ainda deve ser capaz de aderir a próxima camada que será depositada [6,8].

Após a deposição completa de uma camada, a mesa de construção ou o cabeçote extrusor se desloca verticalmente no eixo Z em um valor referente a altura das camadas que foram preestabelecidas no modelamento através do software fatiador. Esse deslocamento ocorre repetidas vezes até a construção total da peça em 3D. Para construção de regiões suspensas (sem camadas de suporte abaixo) é necessário a criação de uma estrutura de suporte através de duas alternativas: uma impressora com dois bicos, sendo um para o material de suporte e o outro para o material de fabricação da peça; ou o emprego de uma impressora com um bico e utilizando um único tipo de polímero para fabricação tanto do suporte, como da peça. Este suporte deve ser removido posteriormente na etapa de pós-processamento para finalização do objeto fabricado, sendo por meio da remoção manual ou por imersão em um tanque com água, no caso de ser solúvel neste meio. Em impressoras com dois bicos é possível a fabricação de peças compostas por dois materiais distintos [6,8,49]. A Figura 2.9 ilustra

esquemáticamente mecanismos de funcionamento do processo FFF para uma impressora de bico duplo.

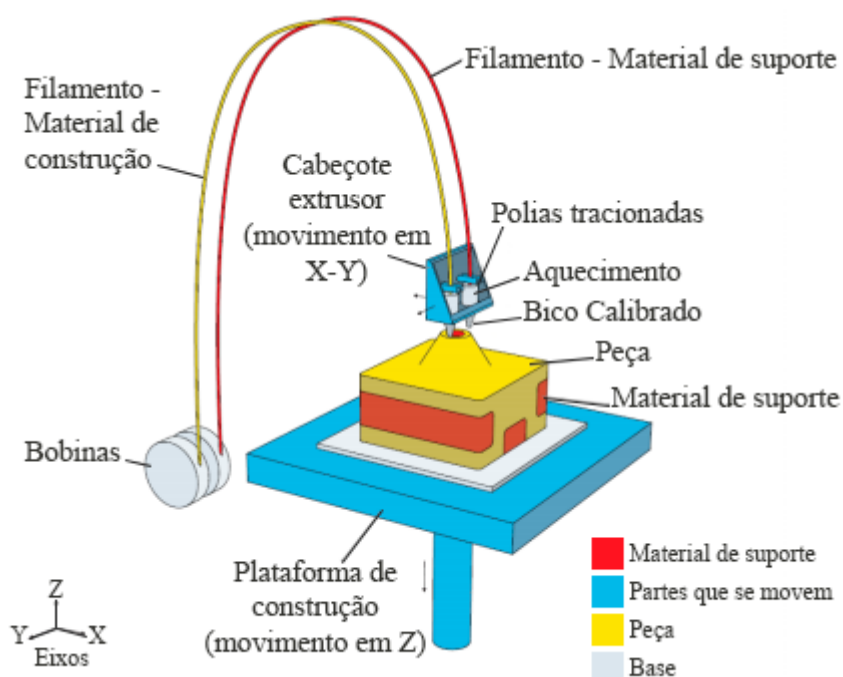


Figura 2.9 - Ilustração esquemática do processo de fabricação por filamento fundido (Adaptado de [7]).

Os materiais normalmente utilizados no processo FFF são o acrílonitrila-butadieno-estireno (ABS), poli (ácido láctico) (PLA), poli(tereftalato de etileno) glicol (PETG), policarbonato (PC), Nylon, polifenilsulfona (PPS), Poli(éter-éter-cetona) (PEEK), blendas poliméricas e compósitos com matrizes variadas [48,50,51]. Esses materiais são polímeros termoplásticos que são transformados em filamentos com diâmetro de 1,75 ou 2,75 mm e tolerância de $\pm 0,05$ mm. Além disso, esses polímeros devem possuir viscosidade adequada entre um valor mínimo para permitir a extrusão e um valor máximo suficiente para fornecer suporte estrutural [8,48,52].

Fatores como redução de custos, desenvolvimento de novos materiais, boas propriedades das peças fabricadas e controle de qualidade impulsionam pesquisadores para uma maior e mais complexa compreensão das condições de processamento da tecnologia FFF. Os estudos envolvem as propriedades térmicas e reológicas dos materiais, os parâmetros de impressão, o fluxo térmico

envolvido, a modelagem do processo e o desenvolvimento de ideias inovadoras para o setor [51–53].

2.2.2 Parâmetros de Processo

Na Fabricação por Filamento Fundido os parâmetros de processo interferem diretamente na precisão dimensional, qualidade superficial e propriedades mecânicas dos objetos fabricados. Essa relação exige que os parâmetros de processos sejam ajustados para que as peças fabricadas atendam as necessidades de acordo com sua aplicação. Neste aspecto, o processo FFF apresenta complexidade para determinação de parâmetros otimizados devido a existência de conflitos entre o favorecimento das propriedades mecânicas ou qualidade dimensional e superficial do objeto, influenciando nas características finais do objeto fabricado [51,54].

Os principais parâmetros definidos durante o modelamento no software de fatiamento são:

- Orientação de construção: É definida como a orientação do impresso referente aos eixos X, Y, e Z da mesa de construção. Este parâmetro interfere na quantidade de material usado para suporte e nas propriedades das peças. A resistência da peça na direção paralela a deposição dos filamentos é maior que na direção perpendicular[51,54].
- Espessura da camada: É a altura de cada camada do modelo 3D e determinada de acordo com o diâmetro do bico de impressão, o tempo de fabricação e qualidade do objeto desejados. Ao adotar valores menores de espessura de camada as peças serão fabricadas com maior resistência, melhor qualidade superficial e maior precisão dimensional, entretanto, o tempo de fabricação aumenta [51,54–56].

Srinivasan et.al (2020) avaliaram a variação da espessura das camadas de corpos de prova fabricados com PETG para diferentes densidades de preenchimento e confirmaram que o aumento da espessura da camada diminuiu a resistência à tração para todas as densidades de preenchimento. Outra análise

obtida no estudo foi que camadas mais espessas resultaram em uma maior rugosidade superficial.

- Aspectos da mesoestrutura: A mesoestrutura também pode ser identificada como a arquitetura de construção do objeto. Na Figura 2.10 estão ilustrados os principais componentes da mesoestrutura de um objeto fabricado aditivamente [51,54,56].

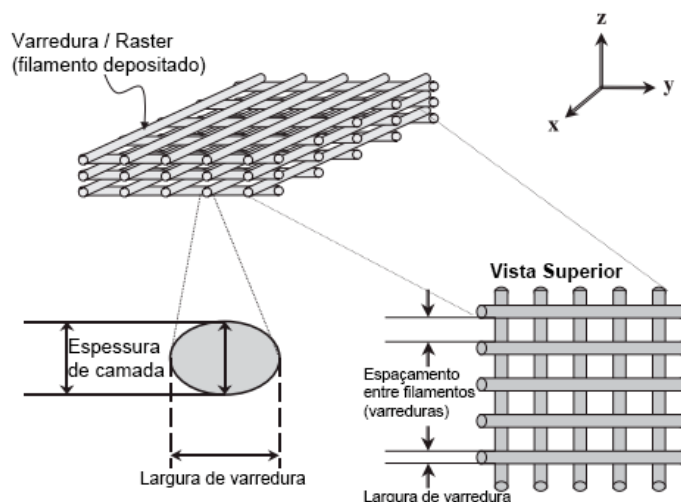


Figura 2.10 - Ilustração esquemática dos principais componentes da mesoestrutura do impresso (adaptado de [57]).

- Porcentagem de preenchimento: É a quantidade de material que compõem a estrutura interna do objeto fabricado aditivamente. O aumento deste valor implica no aumento da resistência mecânica. No entanto, o tempo de impressão e a quantidade de material aumentam [55].

- Geometria de preenchimento: É a geometria utilizada para a construção da parte interna do objeto e está relacionada ao percurso percorrido pelo cabeçote da impressora durante a Fabricação Aditiva. As geometrias de preenchimento disponíveis no *software* de fatiamento Cura® são: grade, linhas, triângulos, tri-hexágono, cúbico, subdivisão cúbica, octeto, quarto cúbico, concêntrico, ziguezague, cruzado, cruzado 3D e giróide. Outras geometrias difundidas na Manufatura Aditiva por extrusão são: honeycomb (favo de mel), curvas de Hilbert, acordes de Arquimedes e espiral Octagram [8]. A resistência à tração de corpos de prova fabricados aditivamente podem variar de acordo com a escolha da

geometria de preenchimento, entretanto, essa interferência pode ser reduzida para porcentagens de preenchimento de 100% [55,58].

- Ângulo de deposição ou ângulo de varredura: É o ângulo entre a direção em que os filamentos foram depositados e o eixo X da mesa de construção. O valor do ângulo pode variar entre 0° e 90° e interfere na precisão da forma e propriedades mecânicas. O ângulo de deposição possui um valor padrão ao se definir uma geometria de preenchimento específica, mas pode ser alterado de acordo com as necessidades do usuário e disponibilidade no *software* de fatiamento utilizado.

- Número de contornos: É o número de filamentos depositados, internos e externos, que compõem o perímetro da peça.

- Largura do depositado ou largura de varredura: É a largura do filamento depositado nas camadas e pode ser identificado como o eixo X (maior eixo) do depositado com formato elíptico. O aumento deste valor pode contribuir para que as peças fabricadas aditivamente possuam uma melhor adesão entre camadas e maior resistência mecânica.

- Espaçamento entre filamentos: É a distância entre dois filamentos adjacentes depositados em uma mesma camada. Em alguns casos pode haver a sobreposição de filamentos adjacentes (espaçamento negativo)[8].

- Temperatura de extrusão: É a temperatura do cabeçote da impressora que deve aquecer o material até sua fusão para ser extrudado.

Miranda et.al (2019) abordaram a influência da temperatura de extrusão no módulo de elasticidade de corpos de prova de PETG. Com os resultados, os autores afirmam que o aumento da temperatura de extrusão promove o aumento do módulo de elasticidade em consequência da melhor ligação entre as camadas dos corpos de prova fabricados aditivamente. Os autores alertam sobre a diminuição da qualidade superficial do impresso em temperaturas de extrusão mais altas em função da maior possibilidade de contração da peça e presença de *String* (escorrimento indesejável de material pelo bico). Portanto, esses dois quesitos devem ser ponderados de acordo com a aplicação.

Alafaghani et.al (2017) realizaram um estudo experimental com PLA para avaliar o efeito de forma independente de seis parâmetros de impressão nas propriedades mecânicas de corpos de prova fabricados aditivamente, sendo um desses parâmetros a temperatura de extrusão. Os resultados obtidos mostraram que as propriedades mecânicas e a precisão dimensional são afetadas pela temperatura de extrusão. Constatou-se que maiores temperaturas resultam em melhores propriedades mecânicas em razão da melhor fusão entre depositados adjacentes e de diferentes camadas. No entanto, os autores apontam que não há melhora das propriedades mecânicas a partir de um certo limite de temperatura de extrusão. Coogan e Kazmer (2017) desenvolveram um modelamento para medição da resistência entre as camadas de objetos fabricados aditivamente com ABS e verificaram que maiores temperaturas de extrusão resultam em uma maior resistência de adesão entre as camadas. O comportamento observado em ambos os estudos é esperado pois temperaturas mais altas diminuem a viscosidade do material e favorecem a movimentação molecular, contribuindo para o aumento da área de contato e a adesão entre os filamentos depositados, tanto adjacentes como entre diferentes camadas.

Como observado pelos estudos citados a temperatura interfere diretamente nas propriedades mecânicas de objetos fabricados aditivamente. Deste modo, é fundamental realizar uma análise aprofundada entre a relação da temperatura com a resposta viscoelástica e térmica do material. Durante a fabricação aditiva a temperatura deve ser adequada para o controle da viscosidade do material, possibilitando sua deposição, e ao mesmo tempo para evitar sua degradação [48,51,54].

- Temperatura da mesa: É a temperatura que a mesa de construção se mantém durante a fabricação aditiva de objetos.

O processo de Fabricação por Filamento Fundido com mesa aquecida favorece uma boa adesão da primeira camada com a mesa e também a adesão entre as primeiras camadas do objeto [51]. Para materiais como o ABS a temperatura da mesa deve ser adequada de modo a limitar o efeito de contração, decorrente do elevado comportamento elástico do material, que pode causar o empenamento do objeto fabricado aditivamente.

Coogan e Kazmer (2017) em uma parte de seu estudo avaliaram a interferência da temperatura da mesa na adesão entre camadas de peças impressas em ABS. Os autores utilizaram temperaturas da mesa de 100°C, 125°C e 150°C, mantendo os demais parâmetros constantes, e constataram que o aumento da temperatura da mesa contribui para o aumento da resistência da adesão entre as camadas do impresso pois maiores temperaturas favorecem a difusão das cadeias poliméricas entre as interfaces dos filamentos depositados.

- Temperatura da câmara: É a temperatura interna do ambiente de fabricação para impressoras de cabine fechada. Algumas impressoras possuem sistemas capazes de ajustar a temperatura interna do ambiente de fabricação [51].

Sun et.al (2008) desenvolveram um estudo para avaliar o efeito das condições de processo na ligação entre as camadas de objetos fabricados aditivamente com ABS. Os autores constataram que o aumento da temperatura da câmara eleva os limites mínimo e máximo do perfil de temperatura alcançado pelos filamentos depositados. Esta condição de maior temperatura favoreceu o crescimento da área de contato (pescoço) entre filamentos adjacentes e de diferentes camadas, contribuindo para o aumento da resistência mecânica entre as interfaces dos depositados. A temperatura da câmara interfere, intrinsecamente, nas variações térmicas impostas ao polímero, principalmente em seu resfriamento após a deposição do material para fabricação do objeto. Este fator influencia diretamente no grau de cristalinidade atingido por polímeros semicristalinos pois, quanto maior a permanência da temperatura entre a T_g e a T_m (menor taxa de resfriamento) do material, maior será o período para a formação dos cristalitos. Em contrapartida, para maiores taxas de resfriamento o polímero tende a aumentar seu percentual de estrutura amorfa [27,62].

- Velocidade de impressão: É a velocidade linear do deslocamento do cabeçote durante a deposição do polímero fundido para composição das camadas e fabricação do objeto.

Wongwisitchai et.al (2018) em estudo comparativo entre os filamentos de Policarbonato, PETG e PLA constataram que diferentes velocidades de

impressão não interferem nas propriedades mecânicas de tração dos corpos de prova. De forma contrária, Sanchez (2018) ao analisar filamentos de PLA com e sem pigmentos constatou que o aumento da velocidade de impressão gera uma diminuição das propriedades mecânicas sob flexão em função da tendência de redução da área de contato entre filamentos depositados que ocasiona uma menor capacidade de transferência de tensões entre os filamentos. Portanto, não há um consenso sobre a influência da velocidade de impressão nas propriedades mecânicas.

- Multiplicador de extrusão: É responsável por controlar o fluxo de material através da gestão do volume de extrudado, unidade de tempo e distância percorrida [13,53]. Este parâmetro ainda é pouco abordado na literatura.

O avanço no conhecimento das variáveis do processo da Fabricação por Filamento Fundido cria perspectivas para uma ampliação ainda maior no campo de aplicações para esta tecnologia. Na prática, a definição dos parâmetros de impressão existe para facilitar a interação do usuário com o processo FFF e para a padronização de procedimentos. Para ser possível entender as respostas geradas pela variação dos parâmetros de impressão é necessário compreender os fenômenos que governam essas alterações, que são as reações do material sob as condições de fabricação. Os polímeros são sensíveis a alterações de temperatura e tensões intrínsecas ao processo FFF, portanto, podem reagir de diversas maneiras. Na busca pela maior compreensão e previsibilidade do processo o estudo do comportamento reológico e térmico do material são indispensáveis. Entendendo satisfatoriamente a relação entre os parâmetros de processo e comportamento reológico e térmico será possível ter uma melhor previsão se as peças fabricadas aditivamente terão as características adequadas para as aplicações planejadas.

2.2.3 Reologia Aplicada a Manufatura Aditiva por Extrusão de Material

O estudo da reologia de polímeros é fundamental para compreensão do fluxo dos materiais poliméricos sob as condições de processo da Manufatura

Aditiva. Na Fabricação por Filamento Fundido o comportamento reológico do material deve ser avaliado nas etapas de pré-impressão e impressão.

A pré-impressão envolve a fabricação do filamento polimérico que necessita de um material com viscosidade e resistência do fundido adequadas para ser conformado no processo de extrusão. Para o caso da utilização do PETG reciclado, o principal aspecto que deve ser observado é a variação da massa molar que pode ocorrer devido a degradação [21]. A variação do tamanhos das moléculas do material é determinante no emaranhamento entre cadeias poliméricas que influenciam na resposta do material às imposições de tensões ou deformações durante o fluxo, ou seja, no comportamento reológico do material [64]. Outro fator que pode alterar o comportamento reológico do polímero e gerar modificações no processo de fabricação do filamento é a inclusão de cargas para modificação de propriedades, formando um material compósito.

Na etapa de execução da Fabricação Aditiva ou impressão o filamento polimérico passa pela câmara aquecida do cabeçote da impressora e é extrudado através do orifício do bico de impressão. Os polímeros utilizados devem ter sua viscosidade dentro de um intervalo adequado, com um valor mínimo para permitir a extrusão pelo orifício do bico de impressão e um valor máximo suficiente para fornecer suporte estrutural para deposição das camadas subsequentes [48]. O fluxo cisalhante inerente ao processo aumenta a orientação molecular na direção paralela ao fluxo, causando deformações alongacionais e variação de viscosidade. Ao sair do bico, e sob condições adequadas de temperatura e tempo, o material pode retornar naturalmente ao seu estado reemaranhado de menor energia. Caso não haja condições para a relaxação das tensões, a presença de tensões residuais no depositado interferem diretamente nas propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e qualidade dimensional do impresso [65].

No estudo de Khaliq et.al (2017) os autores determinaram e compararam o comportamento reológico de dois diferentes grades de ABS, um desenvolvido para o processamento convencional e outro para aplicação na Fabricação por Filamento Fundido. Os resultados mostraram que a melhor qualidade de

impressão fornecida pelo ABS específico para o processo FFF ocorre devido a menor viscosidade e elasticidade em relação ao ABS convencional.

Sanchez et.al (2019) realizaram o modelamento reológico do processo de Fabricação por Filamento Fundido para compreender o comportamento do material sob fluxo. Ao analisar os filamentos poliméricos comerciais de ABS e PLA os autores constataram que o ABS, devido ao seu maior comportamento elástico em relação ao PLA, é capaz de fabricar peças com melhor qualidade superficial. O comportamento elástico mais acentuado do ABS foi atribuído a presença da fase elástica Butadieno em sua estrutura molecular. Neste estudo, de acordo com as condições específicas, como a impressora utilizada e as velocidades de impressão consideradas, determinou-se que a faixa de taxa de cisalhamento do processo FFF variou de 949 s^{-1} até 1311 s^{-1} , sendo que o aumento da velocidade de impressão resulta no aumento da taxa de cisalhamento.

Em uma abordagem diferente Coogan e Kazmer (2017) desenvolveram um modelamento para determinação da resistência da adesão entre as camadas de objetos fabricados com ABS, considerando o molhamento interfacial e a difusão molecular. Para estimativa da difusão molecular entre as interfaces dos filamentos utilizaram-se de medidas reológicas de viscosidade complexa. As deformações impostas no ensaio foram baixas de modo a simular o comportamento do polímero em condições sem imposição de tensão, similar ao que ocorre após a deposição do filamento. Os resultados adquiridos pelo modelamento tiveram boa precisão em relação aos dados experimentais. Os autores concluíram que maiores temperaturas de extrusão e da mesa, velocidades de impressão mais rápidas e maiores larguras dos depositados proporcionam uma maior difusão das cadeias poliméricas através da interface dos depositados e, conseqüentemente, oferecem maiores resistências de ligação. Neste mesmo aspecto, Coasey et.al (2019) fizeram um modelamento para avaliação da adesão entre camadas no processo FFF sob condições não isotérmicas de temperatura a partir das propriedades reológicas e térmicas do ABS. A caracterização reológica do ABS foi executada para descrever a dinâmica molecular do material e a dependência do tempo de relaxação em

função da temperatura. Os resultados obtidos pelo modelamento foram comparados com valores experimentais do ensaio de fratura e se mostraram satisfatórios para avaliação da adesão entre as camadas de objetos desenvolvidos por fabricação aditiva, apontando que o aumento da temperatura pode aprimorar a adesão entre as interfaces dos filamentos depositados na Fabricação Aditiva de objetos.

Com a consulta aos estudos da literatura fica evidente a influência do comportamento reológico no processo de Fabricação por Filamento Fundido. A ausência de uma análise completa do comportamento reológico do polímero durante o processo FFF prejudica a previsibilidade das características desejadas para o objeto fabricado de acordo com o material selecionado. A variação da temperatura durante a Fabricação Aditiva altera a viscosidade do polímero, interferindo diretamente no fluxo e na vazão do extrudado. Além disso, o comportamento reológico tem relação direta com propriedades preponderantes para o objeto fabricado, como a qualidade superficial e adesão entre camadas. Esta última é um fator determinante para as propriedades mecânicas de objetos fabricados aditivamente que, além da reologia, dependem das variações de temperatura características do processo FFF devido sua interferência na mobilidade das moléculas e cristalização de polímeros semicristalinos.

2.2.4 Adesão entre Camadas e Comportamento Térmico

Atualmente um grande limitante do processo FFF é a resistência mecânica perpendicular à direção de fabricação que depende, principalmente, da adesão entre os filamentos de diferentes camadas e da quantidade de vazios presentes no interior do objeto fabricado. O aprimoramento destes quesitos proporcionará que as peças fabricadas tenham uma menor anisotropia na direção do eixo Z e melhores propriedades mecânicas [8,61,68]. Os estudos nessa área devem estar vinculados a análise das propriedades reológicas do material e de seu processo de cristalização devido a influência destes quesitos na mobilidade das cadeias poliméricas e difusão entre as interfaces de filamentos depositados. O filamento fundido, logo após sua deposição, deve se solidificar tão rápido quanto possa para evitar deformações devido a ação da

gravidade ou do peso exercido pelo filamento da próxima camada que será depositada. No entanto, esse filamento deve se manter a uma temperatura adequada durante tempo suficiente para garantir a adesão apropriada com as interfaces dos próximos filamentos que serão depositados [6,8].

A temperatura desempenha um papel fundamental na Fabricação por Filamento Fundido, principalmente na resistência de adesão entre as interfaces dos depositados, pois interfere diretamente na formação do “pescoço” (área de contato) e difusão molecular entre esses filamentos depositados. O crescimento do “pescoço” entre filamentos ocorre quando a temperatura se mantém acima de um valor crítico, chamada de temperatura de sinterização (T_s). Após o desenvolvimento do pescoço a resistência da adesão entre os filamentos continua aumentando devido a difusão molecular. Este movimento molecular entre filamentos acontece enquanto a temperatura está acima da T_g do material e torna-se mais expressivo quanto maior for a temperatura. As propriedades mecânicas absolutas de peças fabricadas aditivamente, que intrinsicamente possuem vazios internos, podem equiparar-se as de uma peça sem vazios (processos convencionais) caso tempo suficiente seja disponibilizado de acordo com o determinado pela teoria da reptação [60]. As etapas de formação do “pescoço” são apresentadas na Figura 2.11.

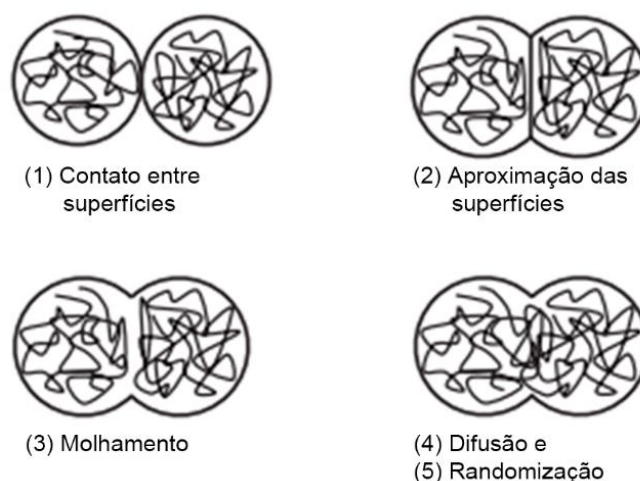


Figura 2.11 - Formação do “pescoço” (área de contato) entre a interface de filamentos (adaptado de [9]).

Bellehumeur et al. (2004) observaram qualitativamente para o ABS que a maior parcela do crescimento do “pescoço” ocorre quando os filamentos depositados se encontram acima da temperatura crítica de sinterização (T_s), sendo essa temperatura consideravelmente maior que a T_g . Para condições abaixo da temperatura de sinterização, a viscosidade do ABS aumenta e impede a movimentação molecular necessária para o crescimento da área de contato entre filamentos de camadas distintas (crescimento do pescoço). A análise feita neste artigo forneceu informações sobre o grau de molhamento atingido na interface entre filamentos e não diretamente sobre a difusão molecular. Neste mesmo aspecto, Sun et.al (2008) confirmaram a influência da temperatura de sinterização na formação das ligações entre camadas utilizando filamento de ABS, no entanto, observaram que esta temperatura se mantém por apenas poucos segundos após a deposição do filamento. Além disso, constataram que a permanência da temperatura na interface dos filamentos acima da T_g , mas abaixo da temperatura de sinterização, contribui para o crescimento do “pescoço” e relacionaram o fenômeno com a difusão molecular. Esta condição favorece o desaparecimento gradual da interface e pode aumentar a resistência mecânica. Os parâmetros como estratégia de fabricação, temperatura do ambiente e variação no coeficiente de convecção tiveram forte efeito no perfil de temperatura do processo.

Rodriguez et. al (2000) analisaram a relação entre a construção da mesoestrutura e a resistência à fratura entre as camadas de objetos fabricados aditivamente com filamento de ABS. Os pesquisadores apontam que a tenacidade à fratura das peças está diretamente ligada ao contato dos filamentos entre camadas e na mesma camada (filamentos adjacentes), a mesoestrutura resultante e a difusão molecular. Para melhorar as propriedades do objeto fabricado os autores sugerem a redução da densidade de vazios e o aumento do contato entre os filamentos.

Coogan e Kazmer (2017) através de um modelamento de transferência de calor unidimensional considerando o molhamento interfacial, a movimentação molecular, temperatura e tempo, constataram que para temperaturas acima da T_g a difusão molecular entre a interface de filamentos de ABS é favorecida,

aumentando a resistência da ligação entre as camadas. A ligação entre as camadas teve melhores resultados para maiores temperaturas na interface, sendo obtidas principalmente com uma maior temperatura de impressão e maior espessura das camadas. A partir do modelamento os autores constataram que a difusão molecular passa a se estabilizar e atinge um valor de equilíbrio à medida que a temperatura da interface se aproxima do valor da Tg. Embora o comportamento reológico do material tenha sido considerado neste estudo, a análise não foi aprofundada.

Costa et.al (2017) desenvolveram uma análise de elementos finitos considerando os principais contribuintes para as transferências de calor no processo de Fabricação por Filamento Fundido com ABS. Os autores puderam prever em modelos digitais os locais com boa resistência de ligação entre as camadas. Os parâmetros de processo avaliados foram temperatura de extrusão, temperatura do ambiente e sequência de extrusão, sendo que maiores temperaturas de extrusão e do ambiente contribuíram para uma melhor adesão entre os filamentos. Neste estudo os autores enfatizam a importância de garantir temperatura e tempo suficientes na região de contato entre os filamentos para obtenção de uma boa adesão na interface dos filamentos depositados.

Levenhagen e Dadmun (2017) avaliaram que filamentos produzidos com as intituladas blendas bimodais de PLA (com frações quantificadas de PLA de baixa massa molar) ao serem aplicados na Fabricação Aditiva apresentaram capacidade de diminuir a anisotropia de peças fabricadas devido ao favorecimento para a difusão das moléculas de baixa massa molar entre camadas do impresso. Sobre a cristalização das blendas bimodais, os autores concluem que o grau de cristalinidade atingido não interfere nos resultados das propriedades mecânicas e adesão entre camadas, entretanto, alertam que mais estudos devem ser realizados sobre esta questão. Um fator importante que pode ter influenciado para esta conclusão é o fato de que, após a Fabricação Aditiva, as blendas bimodais de PLA atingiram um valor de cristalinidade considerado baixo, ficando abaixo de 10%. De forma oposta, Yang et.al (2017) avaliaram a relação entre as propriedades mecânicas e o processo de cristalização de peças fabricadas aditivamente com filamentos de Poli-eter-eter-cetona (PEEK),

apontando que junto aos efeitos dos parâmetros de impressão, tensões internas residuais, degradação do polímero e demais aspectos, o grau de cristalinidade é um dos fatores que influenciam no desempenho mecânico de peças fabricadas aditivamente. Os autores concluíram que fatores como a temperatura do ambiente, temperatura de impressão e métodos de tratamento térmico influenciam significativamente na cristalinidade atingida pela peça fabricada, indicando a possibilidade de diferentes graus de cristalinidade para partes distintas da peça. Deste modo, é necessário que mais estudos avaliem a influência da cristalinidade nas propriedades mecânicas de peças fabricadas aditivamente.

Wittbrodt e Pearce (2015) avaliaram o efeito da cor de filamentos de PLA nas propriedades à tração de peças fabricadas aditivamente devido a ação como agente nucleante do pigmento. Os resultados mostraram que a porcentagem de cristalinidade atingida pelas peças depende da cor do PLA e que o grau de cristalinidade interfere na resistência à tração, sendo que o material sem pigmentação apresentou o melhor desempenho de resistência à tração. Os autores concluíram que para cada cor de filamento de PLA estudado deve haver uma temperatura crítica na qual o grau de cristalinidade da peça fabricada aditivamente atinge seu maior valor.

As pesquisas elencadas na revisão bibliográfica deste trabalho demonstram diversas abordagens em como compreender as variáveis do processo FFF e as relações com as propriedades de interesse do objeto fabricado. Analisando-as, fica evidente que são poucos os exemplos de análises sobre o processo FFF que consideram todos os fatores fundamentais, sendo a reologia do material que mede o comportamento sob fluxo; o fluxo térmico e o processo de cristalização que têm como agentes a temperatura e o tempo; e as modificações no material que podem alterar os dois primeiros itens. Além das pesquisas, as técnicas FDM e FFF têm gerado um grande interesse comercial devido a versatilidade da tecnologia e baixos custos de produção. Por consequência, o mercado tem demandado o desenvolvimento de novos materiais, de forma a expandir o portfólio de propriedades e aplicações [73]. Uma possibilidade é o uso de materiais sustentáveis, como aqueles advindos da

reciclagem [42,74] Portanto, o presente trabalho de mestrado teve como objetivo compreender de forma aprofundada o processo FFF aliado ao desenvolvimento de uma alternativa sustentável de utilização de resíduos de PETG para a produção de filamentos termoplásticos destinados à Manufatura Aditiva por extrusão.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste estudo foi utilizado o material Poli (tereftalato de etileno) glicol (PETG) pós-processo obtido na forma de aparas de chapas que foram utilizadas para produção de máscaras de proteção individual, *Face Shields*, com intuito de aumentar a proteção contra a transmissão da Covid-19. Essas máscaras foram produzidas por um projeto de extensão pertencente à Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, campus de São Carlos, e doadas para setores atuantes na linha de frente da pandemia. De acordo com os envolvidos no processo de produção das *Face Shields*, as chapas de PETG foram fabricadas a partir do grade Cadence Copoliéster GS2 da EASTMAN. A Figura 3.12 mostra o modelo de uma *Face Shield* e as aparas de PETG advindas do corte das chapas para produção da barreira protetora da máscara.



Figura 3.12 - Modelo de uma Face Shield e as aparas recolhidas de PETG.

Para comparação com os filamentos de PETG obtidos dos ciclos de processamento realizados no laboratório utilizou-se o filamento de PETG comercializado pela fabricante Sethi3D. Este filamento foi adquirido em um carretel de 1 kg com diâmetro do filamento de $1,75 \pm 0,05$ mm. A empresa Sethi 3D indica a temperatura de impressão de 235°C a 245°C e temperatura da mesa de 70°C. O armazenamento do material deve ser em local seco ao abrigo do sol e deve ser mantido sempre dentro de um recipiente plástico (saco *Zip Lock*).

3.2 Métodos

3.2.1 Descrição das Etapas

O desenvolvimento desta pesquisa seguiu quatro etapas principais. Na primeira etapa realizou-se a caracterização do material pós-processo: aparas de chapas de PETG utilizadas na fabricação de máscaras de proteção individual *Face Shields*.

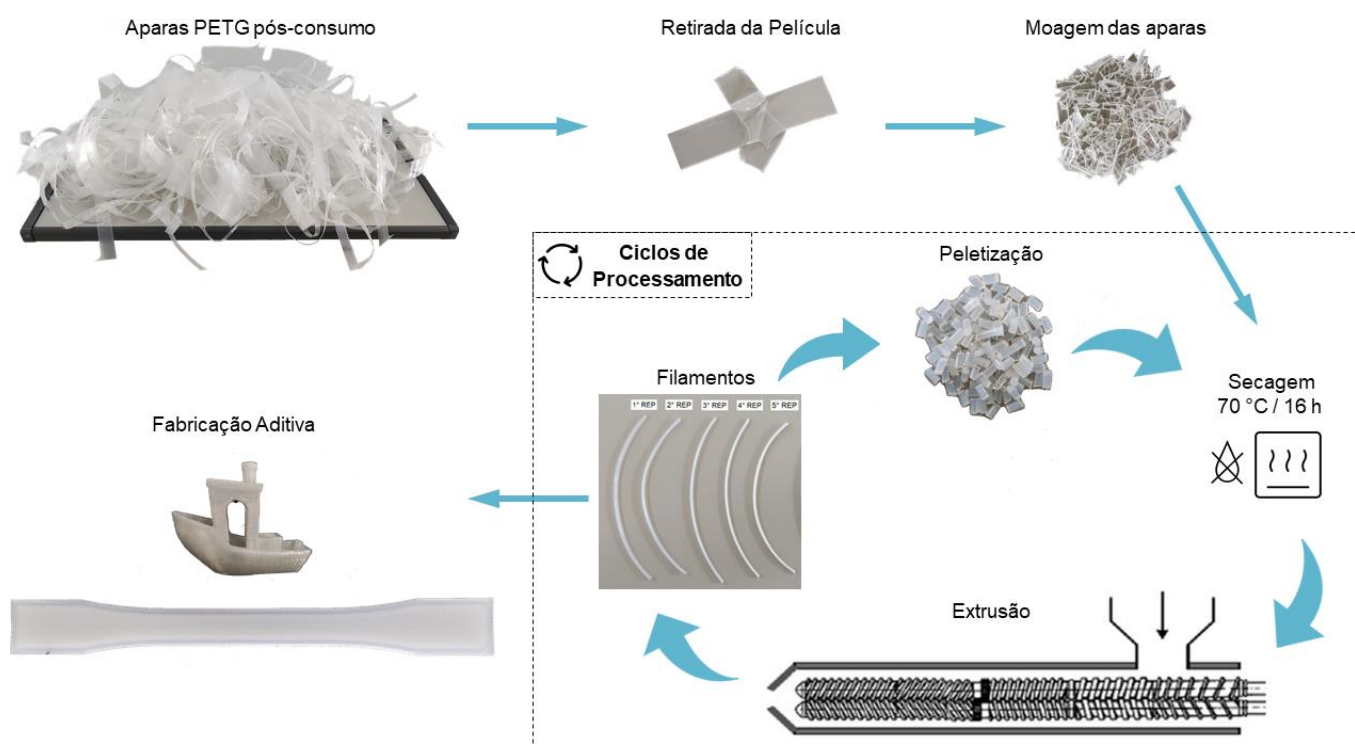


Figura 3.13 - Fluxograma representativo do reprocessamento em extrusora e fabricação dos filamentos.

Na segunda etapa reaproveitou-se as aparas de PETG pós-processo para produção de filamentos para Manufatura Aditiva por extrusão de material ou Fabricação por Filamento Fundido. O PETG foi submetido a simulação de reciclagem mecânica em extrusora dupla rosca por 5 vezes, sendo obtidos filamentos ao final de cada passagem na extrusora. Ao total foram produzidos 5 filamentos distintos, conforme ilustrado na Figura 3.13.

A terceira etapa compreendeu a caracterização dos filamentos produzidos para avaliar as alterações reológicas e térmicas decorrentes dos ciclos de

processamento para simular a reciclagem mecânica por extrusão. Para os filamentos obtidos a partir dos ciclos de processamento, a sigla “REP” significa reprocessamento, ou seja, 1º REP é referente ao filamento do primeiro ciclo de processamento.

Na quarta e última etapa realizou-se a avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e a qualidade de objetos fabricados aditivamente em função das variações geradas nos ciclos de processamento. A Figura 3.14 apresenta um diagrama com as etapas descritas.

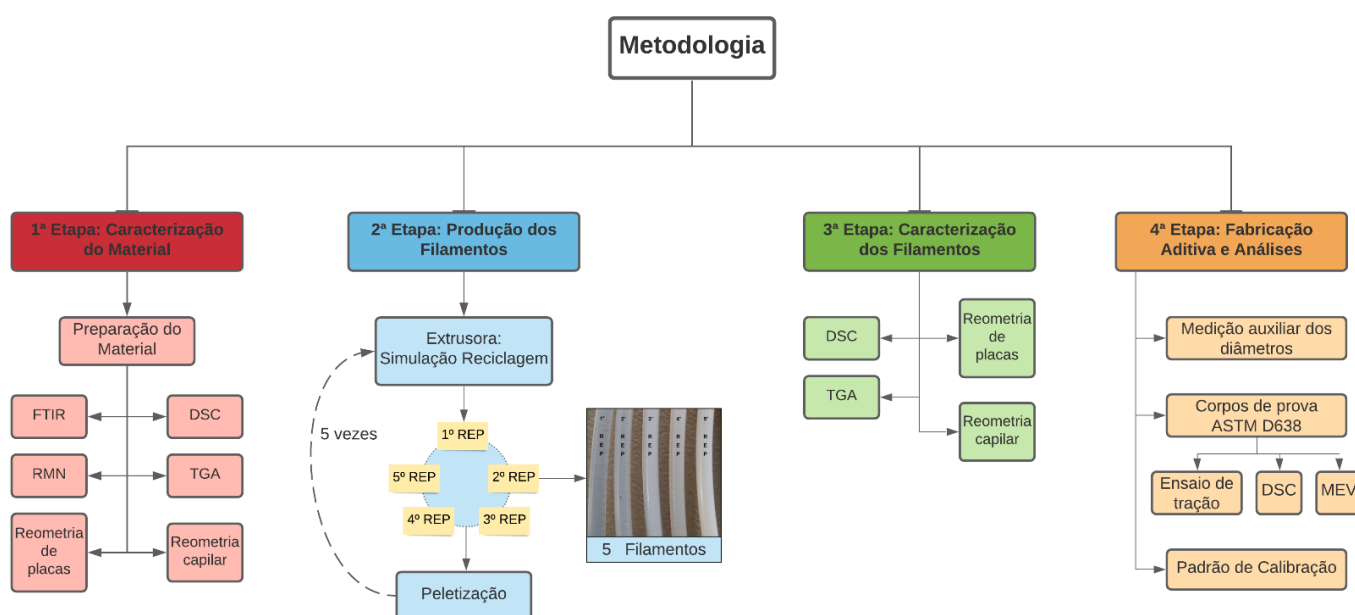


Figura 3.14 - Diagrama esquemático das quatro etapas executadas no trabalho.

Os ensaios apresentados no diagrama da Figura 3.14 foram realizados para todas as amostras obtidas, sendo os flakes derivados das aparas e os filamentos obtidos a partir dos ciclos de processamento, exceto quando citada ocasião distinta. Além disso, para evitar uma possível degradação indesejada decorrente da presença de umidade no material, realizou-se secagem prévia das amostras de PETG para os procedimentos experimentais que pudessem sofrer interferência com esta reação. As secagens foram realizadas em uma estufa de circulação de ar pelo tempo mínimo de 16 horas na temperatura de 70°C.

A seguir esses ensaios executados serão detalhados obedecendo a sequência das quatro etapas definidas:

- 1ª etapa: Caracterização do Material
- 2ª etapa: Produção dos Filamentos
- 3ª etapa: Caracterização dos Filamentos Extrudados
- 4ª etapa: Processo de Fabricação Aditiva e suas Análises

3.2.2 Primeira Etapa: Caracterização do Material

Em função dos resultados esperados, os ensaios de FTIR e RMN foram realizados apenas para o PETG pós-processo anterior aos ciclos de processamento (*flake*). Os ensaios de reometria de placas paralelas e capilar, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA) foram realizados para o PETG antes e após os ciclos de processamento para produção dos filamentos, sendo os *flakes* da primeira etapa e os 5 filamentos produzidos na terceira etapa, respectivamente. Deste modo, os experimentos realizados são descritos apenas neste tópico da primeira etapa.

3.2.2.1 Preparação do Material

O PETG pós-processo utilizado neste trabalho foi adquirido na forma de aparas de chapas. As chapas de PETG que originaram as aparas possuíam uma película protetora que preservou o material contra sujeira, portanto, não houve a necessidade da etapa de lavagem desse material, apenas a remoção da película protetora (Figura 3.15). Para os ensaios de caracterização do material e processamento em extrusora, após a retirada da película protetora, as aparas foram moídas para transformação em formato de flakes. O equipamento utilizado foi um moinho de facas da Wittmann pertencente ao CCDM/DEMa com sede na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, campus de São Carlos.

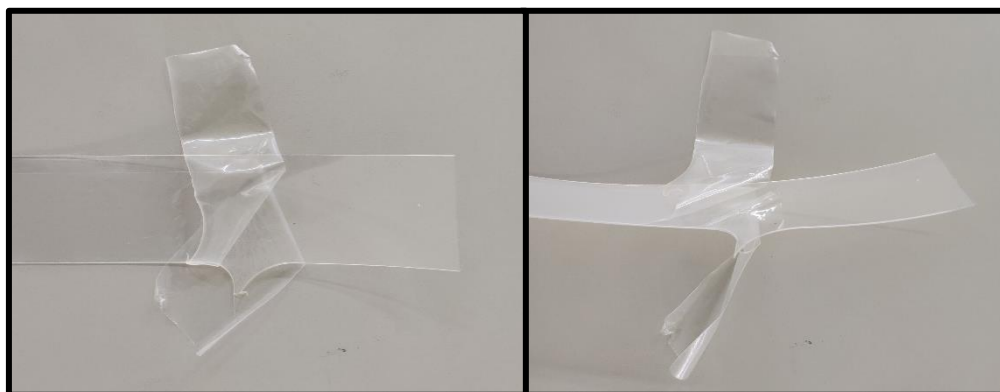


Figura 3.15 - Imagens de uma apara de chapa e sua película protetora.

3.2.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O PETG pós-processo (*flake*) foi submetido ao ensaio de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier. Esta é uma análise qualitativa para determinação de ligações típicas do polímero, exigindo a observação do espectro para identificação das principais bandas de absorção e determinação das principais ligações químicas. Com o reconhecimento das principais ligações é possível determinar e validar a estrutura química do polímero como sendo o PETG. A amostra utilizada foi um pedaço da apara de PETG com formato quadrado de 10 cm. Para este ensaio foi utilizado o equipamento da marca ThermoScientific, modelo Nexus 4700 FTIR, com modo de Refletância Total Atenuada (ATR). Os espectros da amostra foram obtidos com 32 varreduras, leitura de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução igual a 2 cm^{-1} .

3.2.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A ressonância magnética de próton (^1H NMR) fornece importantes informações sobre a estrutura molecular do polímero e teve como foco principal fornecer a relação percentual de CHDM/Etileno Glicol do PETG. O ensaio de ^1H NMR foi realizado no equipamento Bruker Avance III400, operando num campo magnético de 9,4T. As amostras purificadas (30 mg) foram dissolvidas em 600 microlitros de CDCl_3 (clorofórmio deuterado) e a solução foi inserida em um tubo

de RMN de 5 mm de diâmetro. O espectro foi obtido com uma janela de 20 ppm, através de 128 varreduras. Utilizou-se tempo de relaxação de 1,0 s e tempo de aquisição de 2,0 s. O tempo total de cada experimento foi de 6,5 minutos.

Neste ensaio utilizou-se apenas o PETG em formato de flakes, anterior aos ciclos de processamento, pois não houve alterações na composição química do material durante as demais etapas do trabalho. Através das áreas dos picos em 4,20 e 4,31 ppm (grupos metilenos do CHDM) e 4,7 ppm (grupos CH₂ do Etileno Glicol) foi possível determinar a concentração molar de Etileno glicol através da equação 3.1.

$$ET = \frac{a}{(a + a')} \quad (3.1)$$

onde a é a área do pico referente aos grupos CH₂ do Etileno Glicol no espectro de RMN e a' é a área do pico referente aos grupos metilenos do CHDM.

3.2.2.4 Reometria de Placas Paralelas e Reometria Capilar

Para a caracterização reológica do PETG, antes e após os ciclos de processamento, avaliou-se a viscosidade em regime permanente a baixas e altas taxas de cisalhamento, propriedades viscoelásticas (regime oscilatório), e fluência e recuperação.

Para baixas taxas de cisalhamento determinou-se as medidas de viscosidade em regime permanente em função da taxa de cisalhamento, entre 0,01 e 100 s⁻¹, e as propriedades viscoelásticas (regime oscilatório) em função da frequência angular, entre 1 e 500 rad/s. Esses ensaios foram executados na temperatura de 245°C, em ambiente inerte de nitrogênio utilizando um reômetro de tensão controlada AR-G2 (TA Instruments) com geometria de ensaio de placas paralelas de 25 mm e distância entre as placas de 1 mm. Com este mesmo reômetro, realizou-se a análise de fluência e recuperação na temperatura de 245°C. As medidas de fluência foram realizadas sob tensão de cisalhamento constante de 1000 Pa aplicada por 5 minutos enquanto a deformação era medida continuamente. Para a recuperação elástica a tensão de cisalhamento constante foi removida súbita e completamente, seguida pela medição da deformação por

mais 5 minutos, de modo a avaliar a recuperação elástica linear e não-linear, calculada pela equação 3.2, decorrente do reemaranhamento das cadeias das macromoléculas.

$$\gamma_r = \left[\frac{\gamma_{total} - \gamma_{final}}{\gamma_{total}} \right] * 100 \quad (3.2)$$

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

A viscosidade do polímero a elevadas taxas de cisalhamento, intervalo entre 300 e 30000 s⁻¹, foi analisada em reômetro capilar INSTRON modelo 4467 na temperatura de 245°C, utilizando-se capilar com diâmetro de 0,762 mm e comprimento de 26,162 mm (L/D = 33). Para determinar as taxas de cisalhamento na parede interna do capilar realizou-se a correção de Rabinowitsch conforme a equação 3.3.

$$\dot{\gamma}_w = \dot{\gamma}_{medida} * \left(\frac{3+b}{4} \right) \quad (3.3)$$

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

3.2.2.5 Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria foi realizada para avaliar a estabilidade térmica e a variação do percentual de massa do material (decomposição) em função do aumento da temperatura. O equipamento utilizado foi o analisador termogravimétrico da TA Instruments, modelo TGA Q50. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 830°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e em atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂).

3.2.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para o ensaio de DSC utilizou-se um equipamento da TA Instruments, modelo Q2000. Previamente ao início dos ensaios, o equipamento foi calibrado com padrão de Índio. As amostras foram preparadas para possuir massa

próxima a 8 mg e analisadas sob atmosfera inerte de nitrogênio. Submeteu-se as amostras a seguinte sequência térmica: (1) Aquecimento de 20°C até 300°C a taxa de 10°C/min; (2) Isotherma a 300 °C por 5 minutos; (3) Resfriamento de 300°C até 20°C aplicando uma determinada taxa de resfriamento Φ ; (4) Isotherma a 20°C por 5 minutos; (5) Segundo aquecimento de 20°C até 300°C a taxa de 10°C/min. Para uma análise aprofundada do processo de resfriamento do polímero e estudo da cinética de cristalização, as amostras foram submetidas a 4 taxas de resfriamento (Φ) distintas: 3, 5, 10 e 20°C/min. A partir da etapa de resfriamento obteve-se: temperatura de início de cristalização (T_c^{on}); temperatura do pico de cristalização (T_c^p); tempo para que a cristalinidade relativa alcance 50% ($t_{1/2}$); entalpia de cristalização (ΔH_c). Na etapa do 2º aquecimento determinou-se: temperatura de transição vítrea (T_g); temperatura do pico de cristalização à frio (T_{cc}); entalpia de cristalização à frio (ΔH_{cc}); temperatura de fusão (T_m); entalpia de fusão (ΔH_m); o grau de cristalinidade (X_c) calculado por meio da equação 3.4); e o grau de cristalinidade potencial (X_c^{pot}) atingido após todo o ciclo do ensaio calculado por meio da equação 3.5).

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} * 100 \quad (3.4)$$

$$\chi_c^{pot} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} * 100 \quad (3.5)$$

onde ΔH_m^0 é a entalpia de fusão de um PET hipotético 100% cristalino com valor de 140 J/g [75,76].

A cristalinidade relativa em função da temperatura, $X_r(T)$, foi calculada através da razão entre a integral da área sob o pico exotérmico em determinada temperatura (ΔH_T) e a integral da área total sob o pico exotérmico (ΔH_0), de acordo com a equação 3.6.

$$\% \chi_r(T) = \left(\frac{\int_0^T \frac{dH_c}{dT} dT}{\int_0^\infty \frac{dH_c}{dT} dT} \right) * 100 = \left(\frac{\Delta H_T}{\Delta H_0} \right) * 100 \quad (3.6)$$

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

A transformação da temperatura para o tempo pode ser realizada para taxas de resfriamento constante. O tempo de cristalização foi obtido através da conversão da temperatura de cristalização durante o resfriamento a partir da equação 3.7.

$$t = \frac{T_0 - T}{\Phi} \quad (3.7)$$

onde T_0 é a temperatura inicial, T é a temperatura no tempo t e Φ é a taxa de resfriamento.

3.2.3 Segunda etapa: Produção dos Filamentos

Nesta etapa o PETG pós-processo foi submetido a 5 ciclos de processamento em extrusora para produção de filamentos com $1,75 \pm 0,05$ mm de diâmetro. Os ciclos de processamento tiveram como objetivo simular o processo de reciclagem mecânica por extrusão. Em cada um dos ciclos de processamento o material foi extrudado no formato de filamentos, sendo 5 tipos ao total. Em cada um dos ciclos de extrusão reservou-se parte do filamento para as etapas de Fabricação Aditiva e análises, e o restante foi picotado para a sequência dos reprocessamentos.

Os filamentos foram processados em uma extrusora dupla-rosca corrotacional MT19TC da marca B&P *Process Equipment and Systems* com diâmetro de 19 mm e $L/D = 25$ e perfil de rosca ilustrado na Figura 3.16.

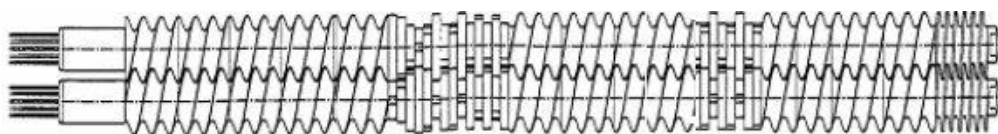


Figura 3.16 - Perfil de rosca utilizado na extrusão dos filamentos, composto por 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 de 19mm, 4 blocos de malaxagem à 30°, 2 à 60°, 12 à 90°, 4 blocos de condução de 19mm, 8 blocos de malaxagem à 60°, 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 de 19mm, 4 blocos de malaxagem à 30°, 2 à 60°, 12 à 90°, 4 blocos de condução de 19mm, 8 blocos de malaxagem à 60°, 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 bloco de condução de 28,5mm de passo reduzido.

Os perfis de temperaturas utilizados no processo de extrusão dos filamentos, em cada um dos ciclos de processamento, são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Perfil de temperatura utilizado na produção dos filamentos nos 5 ciclos de processamento.

Amostra	T1	T2	T3	T4	T matriz	Torque	Rotação
1° REP	210	220	225	230	235	75-80	60
2° REP	215	225	225	230	235	70-80	60
3° REP	214	222	224	227	230	70-80	60
4° REP	214	222	225	229	230	70-75	60
5° REP	214	222	225	229	230	70-80	60

A velocidade de puxamento dos filamentos, assim como a vazão, foi controlada buscando-se a produção de filamentos circulares com 1,75 mm de diâmetro. Para isso, com um paquímetro digital, os diâmetros dos filamentos foram medidos periodicamente após sua passagem pelo sistema de resfriamento com água. A fim de manter uma boa estabilidade no processo de produção dos filamentos foram realizados pequenos ajustes no perfil de temperatura de acordo com a necessidade de cada ciclo de processamento. Na Figura 3.17 são apresentados os filamentos de PETG pós-consumo produzidos em laboratório, da esquerda para a direita do 1° ao 5° ciclo de processamento, e o filamento comercial de PETG.



Figura 3.17 - Imagens dos filamentos de PETG pós-processo obtidos nos 5 ciclos de processamento e do filamento de PETG comercial.

3.2.4 Terceira etapa: Caracterização dos Filamentos Extrudados

Os ensaios de reometria de placas paralelas e capilar, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA) foram realizados para os filamentos obtidos a partir dos 5 ciclos de processamento e para o filamento comercial. Estes ensaios foram realizados obedecendo as mesmas normas, procedimentos e equipamentos descritos anteriormente no item 3.2.2.

3.2.5 Quarta etapa: Processo de Fabricação Aditiva e suas Análises

Nesta etapa, os filamentos obtidos a partir dos 5 ciclos de processamento do PETG pós-processo e o filamento comercial de PETG foram utilizados para fabricação aditiva de corpos de provas e um tipo de padrão de calibração. Os procedimentos utilizados são detalhados a seguir.

3.2.5.1 Impressora 3D

A impressora 3D utilizada neste trabalho é da fabricante Sethi3D, modelo S2. Esta impressora atua pela tecnologia FFF de fabricação aditiva, possuindo uma mesa aquecida de vidro e com movimento no eixo Z, gabinete fechado, nivelamento automático, extrusor com *hotend* em aço inoxidável e bico com saída de diâmetro igual a 0,4 mm.

3.2.5.2 Medição Auxiliar do Diâmetro dos Filamentos Extrudados

Devido a influência do diâmetro do filamento no processo de fabricação aditiva, com o auxílio de um paquímetro digital, executou-se medições periódicas (a cada 3 minutos) do diâmetro do filamento que alimentava a impressora 3D durante a fabricação aditiva dos corpos de prova para o ensaio de tração. Ao longo da fabricação de cada corpo de prova foram efetuadas 8 medições nos filamentos, sendo aferidos em cada medição 2 pontos da seção transversal do filamento (perpendiculares entre si) para verificação de variações na circularidade do filamento. Deste modo, foi possível obter dados sobre as áreas da seção transversal dos filamentos e, por consequência, do fluxo médio de material fornecido durante o processo de Fabricação Aditiva. Para cada um dos

filamentos empregados (do 1º ao 5º reprocessamento e filamento comercial), os grupos de dados referentes a área da seção transversal foram submetidos a análise de variância (ANOVA) para identificar as diferenças estatísticas significativas no fluxo de material e relacionar esse fator com os resultados de resistência à tração. Além disso, aplicou-se o teste Tukey para demonstração das diferenças significativas através da classificação por agrupamentos.

3.2.5.3 Corpos de Prova para Ensaio de Tração

A manufatura dos corpos de prova para o ensaio de tração foi efetuada com cada um dos filamentos produzidos (do 1º ao 5º reprocessamento) e o filamento comercial, sendo fabricados 9 corpos de prova (CPs) com cada um dos filamentos. A geometria e dimensões dos CPs foram definidas pela norma *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics* (ASTM) D638-Tipo I. Os CPs fabricados aditivamente foram ensaiados com o foco de avaliar como os ciclos de processamentos podem influenciar na resistência à tração e módulo de elasticidade. O *G-Code* para fabricação dos CPs foi obtido com o software de fatiamento Ultimaker Cura®. A orientação de fabricação foi paralela ao eixo X de deslocamento do cabeçote da impressora durante a deposição de material, orientação XYZ da norma ASTM 52921-19, com ângulo de deposição de $\pm 45^\circ$, conforme apresentado na Figura 3.18 [77]. No processo de Fabricação Aditiva os corpos de prova foram fabricados individualmente para que o processo de troca de calor (condução, convecção e radiação) fosse o mesmo para todas amostras.

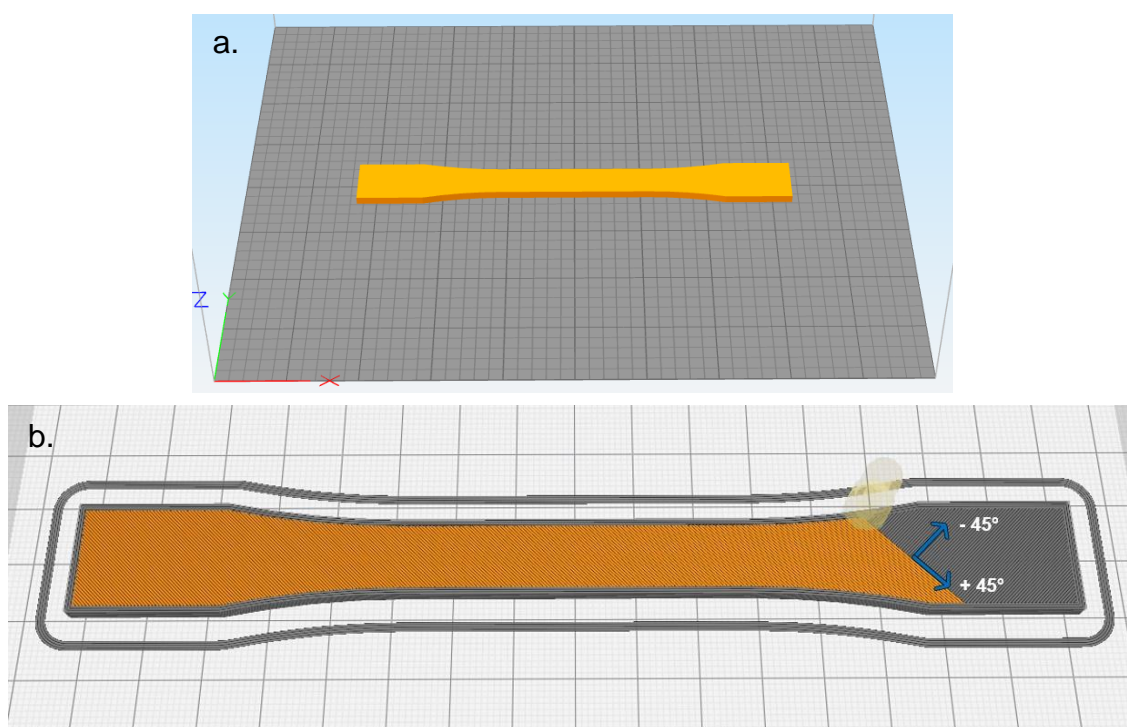


Figura 3.18 - Representação do corpo de prova: a. posicionamento na mesa de impressão e b. ângulo de deposição de $\pm 45^\circ$.

Os principais parâmetros de processo para Fabricação Aditiva dos CPs são apresentados na Tabela 3.5. O *software* de fatiamento Cura[®] oferece diversas possibilidades de ajustes e os demais parâmetros utilizados estão apresentados no Apêndice A com imagens retiradas diretamente do *software*.

Tabela 3.5 - Parâmetros de processo para fabricação aditiva dos corpos de prova.

Parâmetro	Valor
Temperatura de extrusão (°C)	245
Temperatura da mesa (°C)	80
Espessura das camadas (mm)	0.2
Número de perímetros laterais (u.a)	3
Número de camadas base e topo (u.a)	0
Percentual de preenchimento (%)	100
Ângulo de deposição	$\pm 45^\circ$
Velocidade da primeira camada (mm/s)	50
Velocidade de preenchimento (mm/s)	50
Velocidade do perímetro (mm/s)	50

3.2.5.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para determinar o grau de cristalinidade atingido pelos corpos de prova (CP) fabricados aditivamente, com cada um dos 5 filamentos obtidos dos ciclos de processamento, realizou-se o ensaio de DSC a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Para cada CP retirou-se uma fina tira da seção transversal da área útil de ensaio do CP, conforme apresentado na Figura 3.19. Para preparação final da amostra retirou-se quantidades iguais das laterais desta tira da seção transversal com o objetivo de se alcançar uma massa de amostra próxima a 8 mg. Deste modo, a amostra da seção transversal ensaiada era composta pelas partes da base, centro e topo do CP, sem as laterais (perímetros). Calculou-se o grau de cristalinidade (X_c) por meio da equação 3.4).

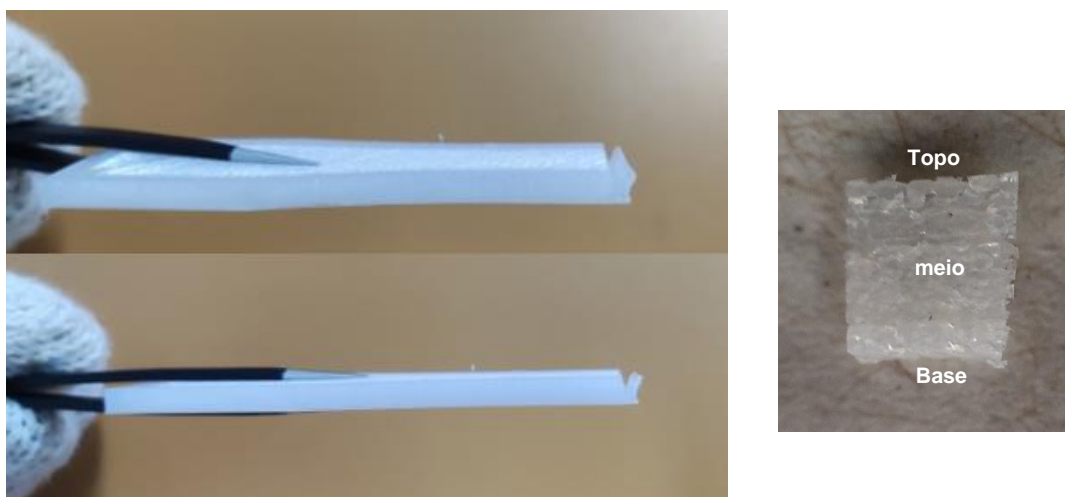


Figura 3.19 - Imagens da tira da seção transversal retirada do CP e a amostra final para o ensaio de DSC.

3.2.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi efetuada para analisar a superfície de contato entre filamentos adjacentes e de diferentes camadas, além das dimensões, altura e largura, dos filamentos depositados na fabricação dos corpos de prova de tração de acordo com a ASTM D638 - Tipo I. Para tanto, os corpos de prova foram submetidos à fratura criogênica via submersão em nitrogênio líquido por 15 minutos, de modo a proporcionar a verificação da seção transversal dos corpos de prova para análise dos filamentos depositados. As

superfícies de fratura foram recobertas com ouro e analisadas em microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL-30 11 FEG. Para análise das imagens obtidas utilizou-se o *software ImageJ*.

3.2.5.6 Ensaio de Tração

O ensaio mecânico de tração foi realizado nos corpos de prova fabricados de acordo com a descrição do item 3.2.5.4), sendo ensaiados 7 corpos de prova para cada um dos ciclos de processamento. Os corpos de prova foram testados em uma máquina universal de ensaios da marca INSTRON, modelo 5569, com célula de carga de 5 kN e velocidade de ensaio de 5 mm por minuto. As amostras foram condicionadas por 48 horas na sala em que ocorreu o ensaio com temperatura controlada de 23 °C.

3.2.5.7 Padrão de Calibração para Análise Dimensional

Para a análise da qualidade dimensional e qualidade superficial fabricou-se o padrão de calibração do tipo #3DBenchy, apresentado na Figura 3.20. O modelo #3DBenchy foi desenvolvido pela Creative Tools em 2015 com o intuito de ser um modelo único e multiuso para testes de avaliação e comparação entre diferentes materiais e impressoras [53]. As diferentes superfícies e inclinações do modelo #3DBenchy são capazes de indicar problemas típicos como acabamento superficial, precisão dimensional, contrações, subextrusão, alinhamento do equipamento e outros mais. O princípio de comparação do modelo ocorre através de fotos que podem evidenciar desvios e possíveis causas para um problema. Para este objeto o *G-Code* foi obtido pelo *software* de fatiamento Cura® e os parâmetros de impressão definidos para o processo de fabricação são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Parâmetros de processo para fabricação dos padrões de calibração.

Parâmetro	Valor
Temperatura de extrusão (°C)	245
Temperatura da mesa (°C)	80
Espessura das camadas (mm)	0,3
Número de perímetros laterais (u.a)	3
Número de perímetros base/topo (u.a)	3
Percentual de preenchimento (%)	20
Geometria de preenchimento	Linear
Velocidade da primeira camada (mm/s)	50
Velocidade de preenchimento (mm/s)	50
Velocidade do perímetro (mm/s)	50

Para análise da qualidade dimensional utilizou-se um paquímetro para aferir as medidas dos seguintes detalhes do padrão de calibração: diâmetro interno e externo do furo da chaminé, diâmetro interno do tubo do escovem, largura da caixa presente no convés, janela retangular frontal e diâmetro interno da janela circular traseira. As dimensões medidas, apontadas na Figura 3.20, foram comparadas com os valores nominais do modelo padrão. Para análise da qualidade superficial realizou-se uma análise visual com o auxílio de imagens fotográficas tiradas com a câmera principal de 48 megapixels e câmera macro de 5 megapixels de um *smartphone*.

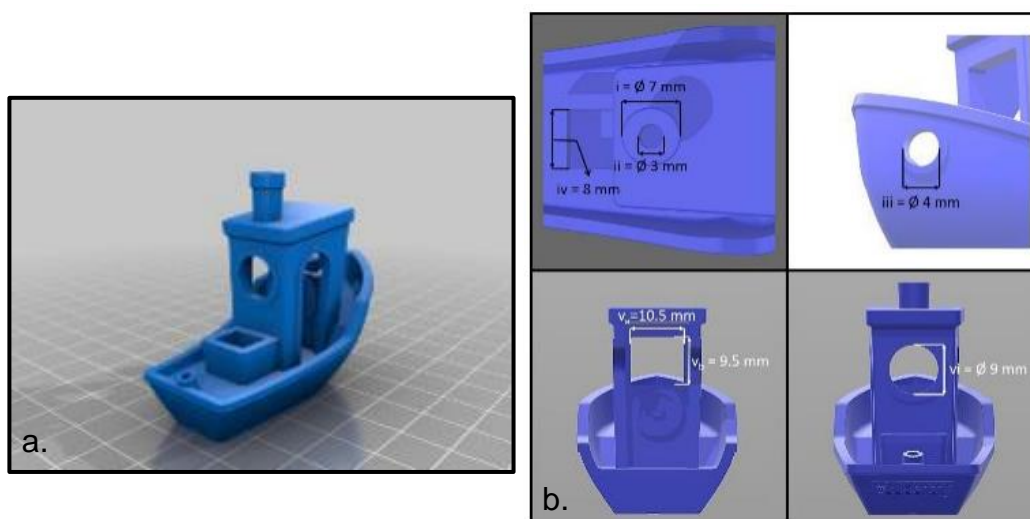


Figura 3.20 - a. Desenho esquemático do modelo 3D benchy e b. dimensões aferidas para análise (adaptado de [53]).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro obtido do ensaio ATR-FTIR para o PETG pós-processo é apresentado na Figura 4.21.

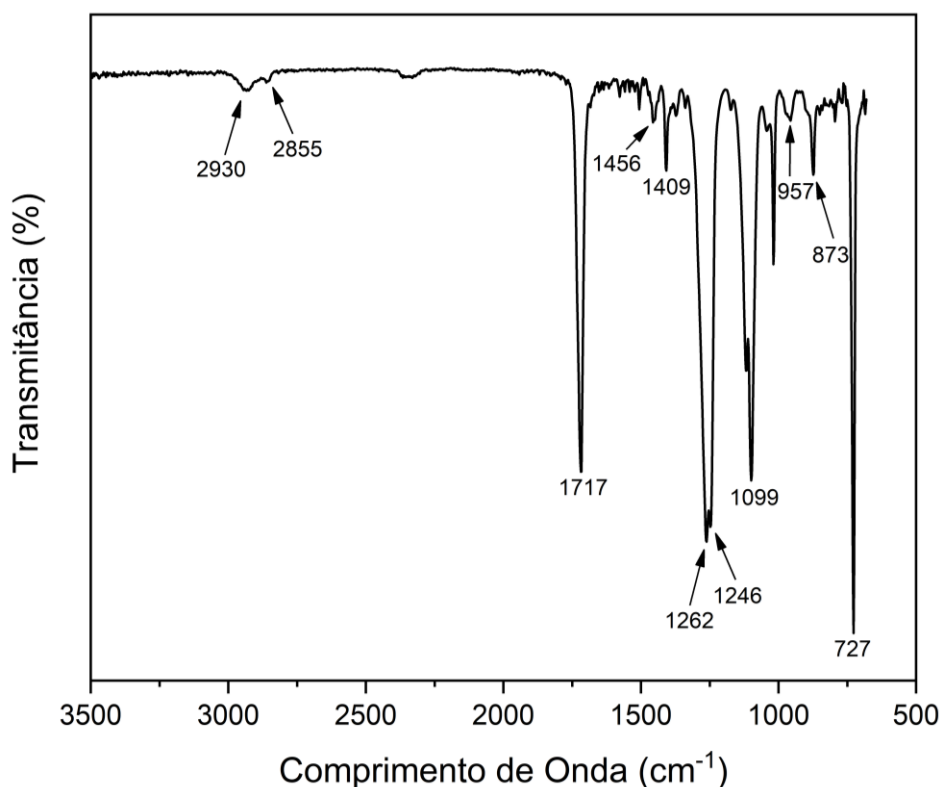


Figura 4.21 - Espectro obtido do ensaio ATR-FTIR para o PETG pós-processo.

Os picos foram identificados com base em estudos da literatura que realizaram o ensaio FTIR para o PETG. Deste modo, inicialmente é possível determinar que o material adquirido em aparas é realmente um PETG, sem a ocorrência de mistura com outros tipos de polímeros.

O espectro em 1712 cm^{-1} é típico de poliésteres e corresponde ao estiramento do C=O do grupo éster [13,15,78,79]. Os espectros menos intensos em 2930 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} são referentes ao estiramento assimétrico e simétrico do C–H alifático, respectivamente, presente no metileno do PETG [80–82]. Em relação as unidades de CT do PETG (Figura 2.1), os picos 1456 , $1262/1246$ e 957 cm^{-1} correspondem a flexão C–H do grupo metileno, ao estiramento do C(=O)–O e ao estiramento do C–H do anel Ciclohexano, respectivamente

[15,83,84]. As bandas com valores de 1409 e 873 cm^{-1} são atribuídas a flexão do C–H do anel aromático no plano e fora do plano, respectivamente [13,81]. O espectro em 1099 é atribuído ao estiramento simétrico do C–O [83,85]. Por fim, a banda em 727 cm^{-1} é composta pela flexão C–H fora do plano e a flexão C=O [13,83].

4.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Para definição da porcentagem de comonômeros (unidades ET e CT) que compõem o PETG utilizado neste trabalho realizou-se o ensaio de ^1H RMN na amostra de *flake*. A Figura 4.22 apresenta os espectros de ^1H RMN do PETG com a indicação de atribuições para os sinais e sua fórmula estrutural.

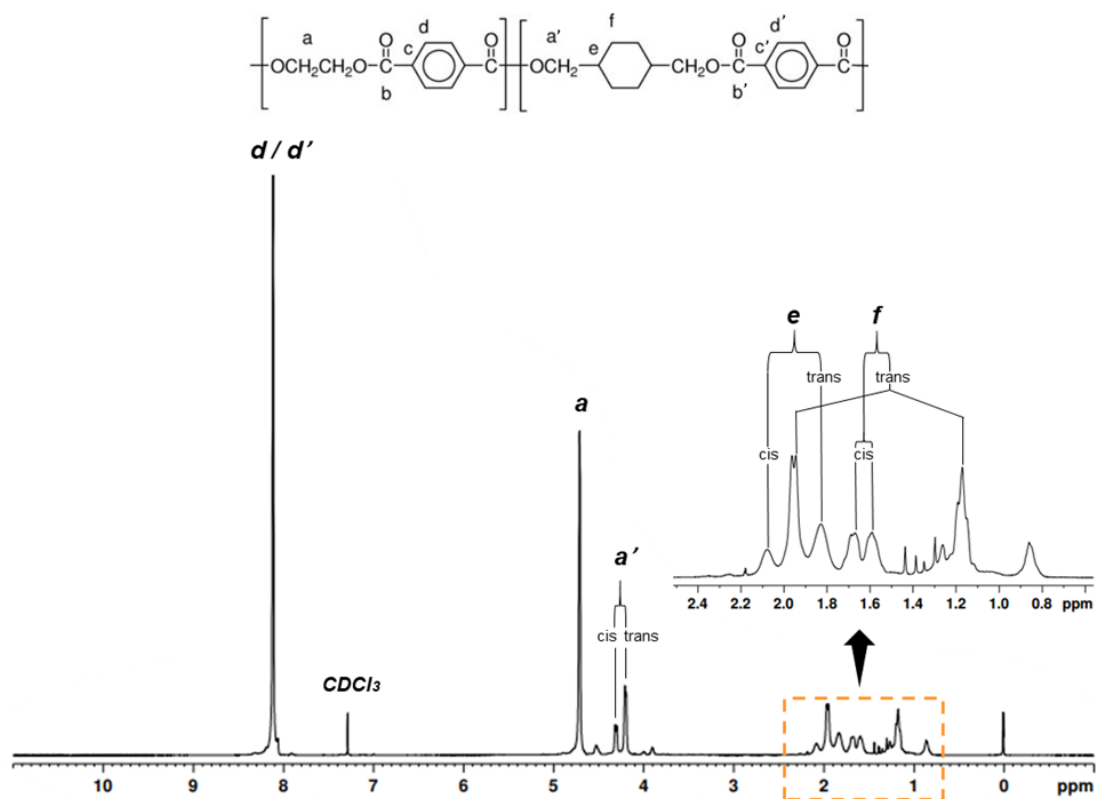


Figura 4.22 - Espectros de ^1H RMN do PETG com a indicação de atribuições para os sinais e sua fórmula estrutural.

Os sinais em e , f e a' são picos duplos e provém da presença das duas configurações isoméricas, *cis/trans*, que o CHDM pode assumir. O sinal e com picos em 1,83 e 2,08 ppm é atribuído aos grupos metino nas configurações *trans*

e *cis*, respectivamente. De forma similar, nos picos a' os sinais em 4,20 e 4,31 ppm são atribuídos aos grupos metilenos do CHDM conectados com a ligação éster e se referem as configurações *trans* e *cis*, respectivamente. Através desses picos encontrou-se uma relação *cis/trans* de 32/68 para o anel de CHDM. Na literatura é encontrado que o CHDM possui uma razão *cis/trans* de 30/70 que é mantida, com pequeno grau de variação, após o processo de polimerização, portanto, a razão definida para o PETG utilizado neste trabalho está de acordo com a literatura [14,15,17,80]. Todavia, González-Vidal et.al (2009) obteve em seu estudo uma razão *cis/trans* de 37/63 e apontou que o aumento na configuração *cis* pode ser explicado devido a sua geometria mais favorável para formação de ciclos de pequeno tamanho em comparação com a configuração *trans*.

A composição do poliéster PETG pode ser definida de forma precisa a partir da integração dos sinais de prótons dos metilenos conectados com as ligações éster decorrentes das unidades de Etileno Glicol Tereftalato (ET) identificadas no pico a em 4,71 ppm e das unidades de 1,4-Ciclohexanodimetanol Tereftalato (CT) identificadas nos picos a' em 4,20 e 4,31 ppm [19,79,80]. Deste modo, por meio de equação 4.8, determinou-se a composição de 69% de ET e 31% de CT presentes no PETG obtido das aparas de chapas e utilizado neste trabalho.

$$ET = \frac{a}{(a + a')} \quad (4.8)$$

Como apontado na revisão bibliográfica, não há um consenso na literatura sobre qual a quantidade porcentual em mols exata de CHDM presente no PETG capaz de reduzir a regularidade espacial do polímero e impedir sua cristalização. Para o PETG utilizado neste trabalho foi possível determinar nos resultados do DSC, apresentados na seção 4.6.1.1), que para a porcentagem em mol de ET/CT de 69/31 o PETG ainda possui regularidade suficiente para se ordenar e cristalizar, apesar de alguns estudos determinarem que para esta quantidade de CHDM o PETG não cristaliza e se mantém totalmente amorfo [14,15,17,86].

Os sinais com pequena intensidade nos picos em 3,90 e 4,52 ppm caracterizam a presença de Dietilenol Glicol (DEG) em pequenas quantidades, sendo formado a partir da esterificação do Etileno Glicol (EG) na temperatura da reação de polimerização [19]. O sinal do pico h em 7,28 ppm é atribuído ao solvente CDCl_3 utilizado na análise [79,80].

4.3 Caracterização reológica

Durante a manufatura aditiva por extrusão de material ou impressão 3D, o comportamento reológico do polímero está diretamente ligado a parâmetros como temperatura e taxa de cisalhamento. A temperatura é definida pelo usuário da máquina de impressão de acordo com as propriedades térmicas do polímero e finalidade de uso do objeto fabricado. No entanto, a complexidade para identificação da taxa de cisalhamento imposta ao polímero é bem maior devido aos diversos fatores do processo de manufatura aditiva que influenciam neste quesito. Para a caracterização reológica utilizou-se a abordagem de análise desenvolvida no trabalho de Sanchez [53]. Através do estudo e comparação de modelos reológicos, a autora determinou em sua pesquisa a taxa de cisalhamento imposta ao polímero no bico da impressora durante a Fabricação Aditiva utilizando um equipamento da fabricante Sethi3D modelo S3. Esta impressora possui o mesmo *hotend* e sistema de alimentação direto (motor de tracionamento do filamento acoplado ao cabeçote) que a impressora Sethi3D modelo S2 utilizada neste presente trabalho, portanto, para a análise reológica será possível considerar que a faixa de taxa de cisalhamento imposta ao polímero no bico da impressora durante a fabricação aditiva é a mesma determinada por Sanchez, sendo o intervalo de 1000 a 1600 s^{-1} .

4.3.1 Propriedades Reológicas em Regime Permanente

As curvas obtidas dos dados experimentais de $\eta(\dot{\gamma})$ versus taxa de cisalhamento (s^{-1}) submetidos a correção de Rabinowitsch, para as amostras de PETG em flake, 1° ao 5° ciclo de processamento e filamento comercial, estão

apresentadas na Figura 4.23. A temperatura de ensaio foi de 245°C, sendo a mesma utilizada durante a Fabricação Aditiva dos objetos deste trabalho.

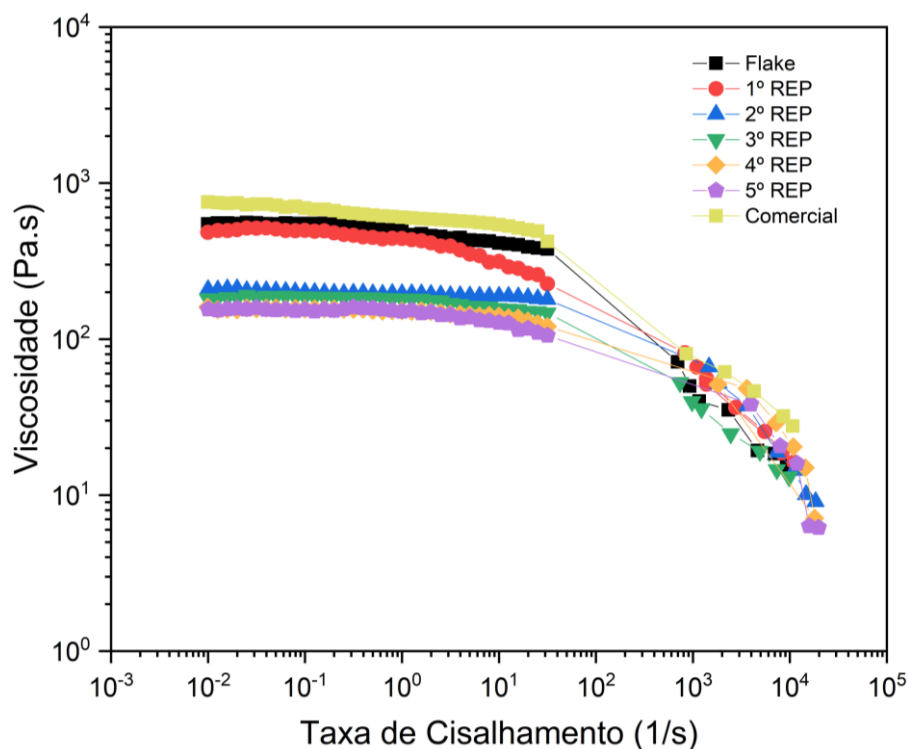


Figura 4.23 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento (s^{-1}) para as amostras de PETG ensaiadas a 245°C.

Observa-se que todas as amostras (flake, 1º ao 5º ciclo de processamento e filamento comercial) apresentam um comportamento reológico típico de materiais termoplásticos, com um platô Newtoniano a baixas taxas de cisalhamento e comportamento pseudoplástico a altas taxas de cisalhamento. Sabe-se que a viscosidade é influenciada pela estrutura molecular dos polímeros, sendo que a massa molar (M_w) interfere mais na região de baixas taxas de cisalhamento, já a distribuição de peso molecular (DPM) e a quantidade de ramificações afetam mais a região de altas taxas de cisalhamento [64].

Em relação ao platô Newtoniano, baixas taxas de cisalhamento (até 100 s^{-1}), verifica-se uma tendência de queda da viscosidade em razão do aumento do número de ciclos de processamento imposto ao PETG, sendo possível identificar 2 grupos: 1º) maior viscosidade para as amostras do filamento comercial, *flake* e 1º ciclo de processamento; 2º) menor viscosidade para as

amostras do 2º, 3º, 4º e 5º ciclo de processamento. Estas diferenças na viscosidade podem estar vinculadas a variação da massa molar. O PETG foi submetido a elevadas temperaturas e taxas de cisalhamentos durante os ciclos de processamento para a produção dos filamentos. Estas condições críticas contribuem para que o polímero sofra degradação termomecânica, ocasionando a redução da massa molar devido a cisão das cadeias poliméricas. Assim sendo, o PETG manifesta em seu estado fundido uma tendência de redução da viscosidade das amostras em função do aumento do número de ciclos de processamentos devido à ampliação da mobilidade das cadeias poliméricas, causada pela redução da massa molar e redução do emaranhamento das cadeias poliméricas decorrente do processo de degradação.

Na região descrita pelo comportamento pseudoplástico do polímero, a altas taxas de cisalhamento (acima de 300 s⁻¹), é possível avaliar a inclinação das curvas ao se aplicar o modelo da Lei das Potências, equação 4.9,

$$\eta_{ij} = m \dot{\gamma}_{ij}^{n-1} \quad (4.9)$$

onde η é a viscosidade do fundido (Pa.s), m é a consistência, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s⁻¹) e n é o fator de potência e indica o grau em que o polímero se afasta do comportamento Newtoniano.

Aplicando-se o logaritmo a equação 4.9 é possível relacionar seus termos com o gráfico da Figura 4.23 (com eixos Log η e Log $\dot{\gamma}$), sendo o termo $n-1$ obtido a partir da inclinação da curva na região de pseudoplasticidade e o termo Log m obtido da interceptação desta região da curva com o eixo y (Log η). Os valores dos termos n e m são apresentados na Tabela 4.7 para todas as amostras ensaiadas.

Tabela 4.7 - Valores dos termos n e m do modelo Lei das Potências.

Amostras	m	n	R ²
Flake	5077,2	0,355	0,98
1º REP	3425,1	0,4272	0,99
2º REP	25445	0,1923	0,99
3º REP	2846	0,4128	0,99
4º REP	27104	0,2239	0,99
5º REP	21857	0,2287	0,99
Comercial	1023,9	0,6203	0,97

Com os resultados obtidos percebe-se que a curva da amostra de PETG do filamento comercial tem uma inclinação menor em relação as amostras de PETG dos ciclos de processamento e, assim, o valor de n é o maior e mais próximo de 1 ($n \rightarrow 1$). Tal situação aponta que essa amostra tem um comportamento menos pseudoplástico, ou seja, para uma mesma variação da taxa de cisalhamento essa amostra tem uma menor variação na viscosidade. Bretas e D'ávila apontam que a pseudoplasticidade do polímero está associada à sua distribuição de peso molecular (DPM), sendo que a pseudoplasticidade do material ou inclinação da curva aumenta com o aumento da DPM. Deste modo, sugere-se que a amostra de PETG do filamento comercial pode ter uma menor DPM em relação as amostras de PETG obtido das aparas de chapas e reprocessadas.

Ainda sobre a região de comportamento pseudoplástico, em valores absolutos de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, as amostras não apresentaram variações significativas da viscosidade, possuindo todas a mesma ordem de grandeza. A observância desta condição é de grande relevância, pois, como apresentado no início desta seção, o processo de Fabricação Aditiva impõe taxas de cisalhamento entre 1000 e 1600 s⁻¹ e, nessa faixa, as viscosidades das amostras no bico da impressora podem ser consideradas próximas. Caso fossem observadas variações entre o comportamento das amostras no intervalo de taxa de cisalhamento característica no bico da impressora, poderia haver uma diferença no fluxo viscoso entre as amostras, de modo a interferir na vazão de material na alimentação e estabilidade do depositado durante o processo de Fabricação Aditiva. Embora não haja variações significativas de viscosidade

entre as amostras durante a passagem pelo bico da impressora, na análise das propriedades dinâmicas realizada na sequência é discutida a suposição de que as tensões impostas ao polímero no bico da impressora são relaxadas antes de sua deposição na Fabricação Aditiva. Assim, apesar das amostras de PETG advindas das aparas de chapas apresentarem um comportamento viscoso similar na taxa de cisalhamento característica do bico da impressora, no exato momento da deposição o polímero não estará sobre ação desta tensão devido a sua capacidade de relaxação, possibilitando que o depositado de cada amostra apresente características diferentes entre si que podem influenciar em suas propriedades mecânicas e qualidade de impressão.

4.3.2 Propriedades Reológicas Dinâmicas

As propriedades reológicas dinâmicas foram avaliadas a temperatura de 245°C. Na Figura 4.24 é possível observar os módulos de armazenamento, $G'(\omega)$, e perda, $G''(\omega)$, para as amostras de *flake* e filamento comercial. Essas curvas foram apresentadas para mostrar uma tendência verificada para todas as amostras (1º ao 5º reprocessamento) nas frequências avaliadas: 1) as curvas obtidas tem comportamento típico de termoplásticos na zona terminal, com G'' maior que G' durante todo o intervalo de frequências; 2) as curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ não se cruzam e o *crossover* ($G'(\omega_c) = G''(\omega_c)$) deve ocorrer em mais altas frequências, indicando tempos de relaxações reduzidos [53,87]. Tratando-se do processo de Fabricação Aditiva, foco deste trabalho, supõe-se que a orientação das cadeias poliméricas decorrente do fluxo predominantemente cisalhante é relaxada imediatamente após a saída do material do bico da impressora e não interfere na performance do material no processo de deposição para fabricação de objetos. Entretanto, ressalta-se que apenas a orientação decorrente do fluxo predominantemente cisalhante é relaxada e que durante a deposição na Fabricação Aditiva as cadeias poliméricas sofrem uma deformação alongacional que orienta as cadeias. Com o resfriamento do material tem-se a redução da viscosidade e aumento no tempo de relaxação, logo, esta orientação

não é relaxada e pode favorecer o processo de cristalização de polímeros semicristalinos [53].

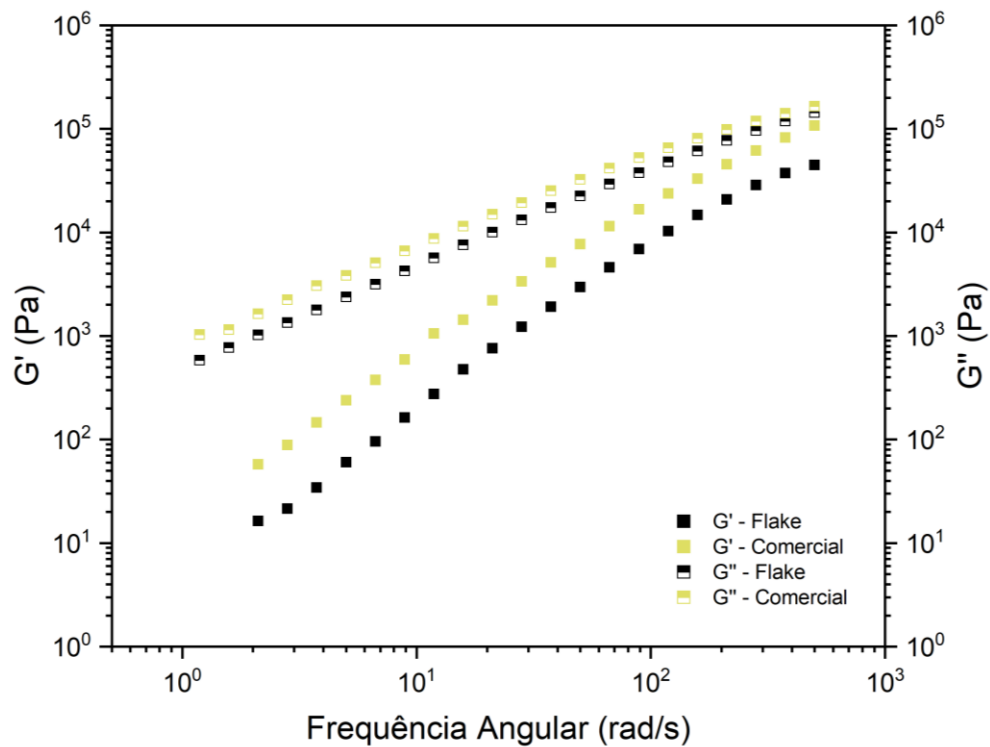


Figura 4.24 - Propriedades reológicas dinâmicas do PETG em flake e filamento comercial na temperatura de 245°C: módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'').

Na Figura 4.25 são apresentadas, para todas as amostras, as curvas de G' e G'' em gráficos distintos, possibilitando realizar o comparativo entre as amostras para estas propriedades.

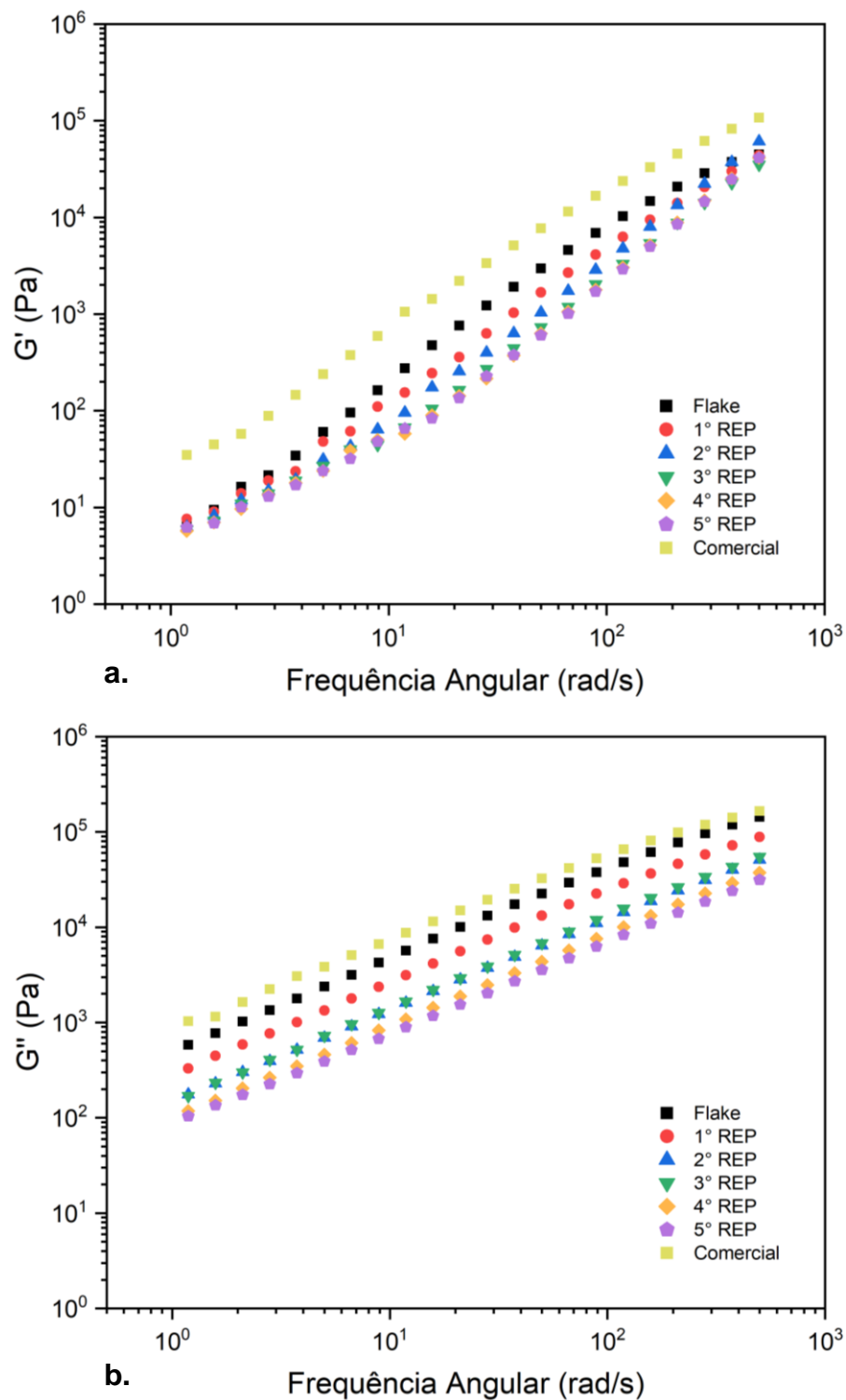


Figura 4.25 - Propriedades reológicas dinâmicas do PETG para as amostras de flake, filamentos do 1° ao 5° ciclo de processamento e filamento comercial na temperatura de 245°C: a. módulo de armazenamento (G') e b. módulo de perda (G'').

Observa-se que os módulos de armazenamento e perda crescem com o aumento da frequência oscilatória para todas as amostras avaliadas e na faixa de frequências de oscilação do ensaio o polímero possui comportamento próximo a de um líquido viscoso ($G''(\omega) > G'(\omega)$). As propriedades reológicas dinâmicas são significativamente dependentes do comprimento das cadeias poliméricas e de acordo com Cruz et.al é possível estabelecer a relação de que o aumento da massa molar provoca o aumento do emaranhamento das cadeias poliméricas, resultando no aumento do valor de $G'(\omega)$. Na Figura 4.25 observa-se em altas frequências de oscilação que a maior quantidade de ciclos de processamento imposto ao PETG acarreta na diminuição dos valores de $G'(\omega)$. Portanto, como já verificado na análise das propriedades reológicas em regime permanente (4.3.1), conclui-se que quanto maior o número de ciclos de processamento, maior será a degradação termomecânica sofrida pelo polímero, reduzindo o emaranhamento e o comportamento elástico do PETG. Vale destacar que a amostra de PETG obtida do filamento comercial, que não passou por reprocessamento, apresentou o comportamento elástico mais acentuado dentre todas as amostras. Em concordância com o observado em $G'(\omega)$, os resultados apontam a diminuição de $G''(\omega)$ com o aumento do número de ciclos de processamentos imposto ao PETG.

4.3.3 Fluência e Recuperação Elástica

Os ensaios de fluência (*creep*) e recuperação elástica (*recovery*) são considerados de rápida execução para a análise do comportamento elástico do polímero. A verificação deste comportamento ocorre ao solicitar o polímero fundido a uma tensão constante e por um período determinado e, posteriormente, retirar esta solicitação repentinamente. Quanto menor a deformação sofrida pelo polímero e maior a recuperação dessa deformação, maior é o comportamento elástico do material. Portanto, os resultados podem trazer informações comparativas com a análise das propriedades reológicas dinâmicas e as interações intermoleculares. Na Figura 4.26 estão apresentadas as curvas de fluência e recuperação elásticas para as amostras de *flake* e do 1° ao 5° ciclo de processamento ensaiadas a temperatura de 245°C. Na Tabela 4.8

encontram-se os valores da deformação total (γ_{total}), deformação final (γ_{final}) e deformação recuperada (γ_r), sendo γ_r calculada de acordo com a equação 3.2.

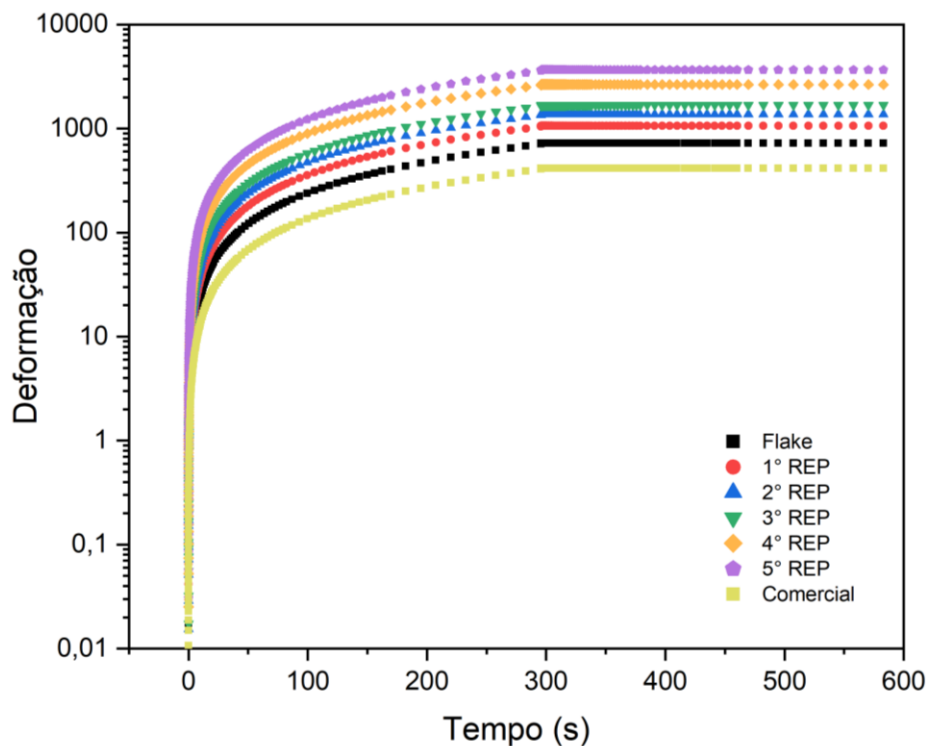


Figura 4.26 - Fluência ($\tau = 1000$ Pa, $t = 300$ s) e recuperação elástica ($\tau = 0$ Pa, $t = 300$ s) a 245°C para as amostras de flake e do 1º ao 5º ciclo de processamento.

Tabela 4.8 - Resultados da deformação recuperada a 245°C para as amostras de flake e 1º ao 5º ciclo de processamento.

Amostra	Deformação total, γ_{total}	Deformação final, γ_{final}	Deformação recuperada, γ_r (%)
<i>Flake</i>	721,3	721,3	0,00
1º REP	1059,3	1059,2	0,01
2º REP	1365,3	1365,0	0,02
3º REP	1674,0	1673,8	0,01
4º REP	2647,7	2647,4	0,01
5º REP	3644,3	3644,3	0,00
Comercial	413,0	412,9	0,01

Todas as amostras ensaiadas exibiram um comportamento predominantemente viscoso, com uma deformação elevada e dependente do

tempo durante a aplicação da tensão. Inicialmente, verifica-se que a deformação recuperada das amostras foi pouco significativa, com valores próximos a zero.

Em relação a deformação total atingida observa-se uma diferença significativa entre as amostras. Constata-se a tendência de que o maior número de ciclos de processamento ocasiona um maior valor de deformação total atingido, por conseguinte, um comportamento viscoso mais proeminente. Assim, é possível afirmar que o comportamento de deformação do PETG é favorecido pela diminuição das cadeias poliméricas decorrentes da degradação nos ciclos de processamento, fator que contribui para a mobilidade dessas cadeias devido a diminuição do emaranhamento. Este comportamento é mais expressivo neste ensaio pois o polímero é submetido a tensão por um logo período de tempo, sendo capaz de relaxar a tensão a partir da deformação viscosa.

Sanchez (2018) obteve em seu trabalho valores de deformação recuperada de 1,2 % para o ABS a 235°C e de 0 % para o PLA a 210°C, ambos sendo materiais desenvolvidos especificamente para a Fabricação Aditiva. A autora afirma que esta pequena diferença na recuperação da deformação é uma das causas para o melhor desempenho em qualidade dimensional do ABS na Fabricação Aditiva em relação ao PLA, situação não constatado na seção 4.6.4) deste trabalho.

4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Com os resultados da análise termogravimétrica avaliou-se a estabilidade térmica das amostras de PETG, advindo das aparas de chapas, em formato de *flake* e filamentos do 1º ao 5º ciclo de processamento, e o filamento comercial de PETG. Na figura 4.27 são apresentadas as curvas de TG e DTG em função da temperatura para todas as amostras. Na Tabela 4.9 estão os resultados da

temperatura de início de degradação (T_{onset}), temperatura máxima de degradação ($T_{\text{dmáx}}$) e os resíduos de cada amostra.

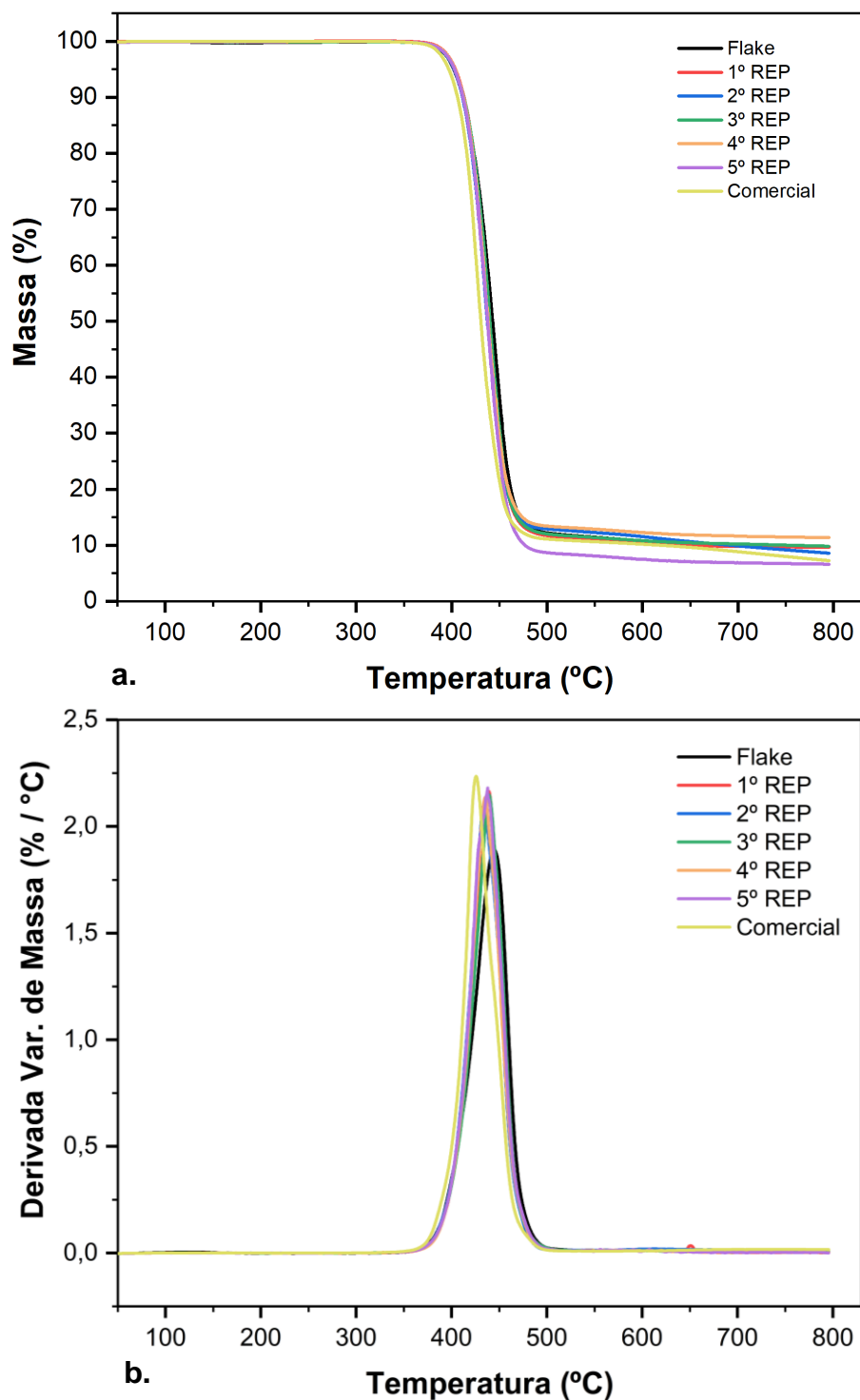


Figura 4.27 - Curvas de a. TG e b. DTG em função da temperatura do PETG para as amostras de flake, 1º ao 5º ciclo de processamento e filamento comercial.

4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para compreender o comportamento térmico do PETG, as amostras em *flakes*, os filamentos obtidos dos ciclos de processamento (1º ao 5º) e os corpos de prova manufaturados por Fabricação Aditiva foram submetidos ao ensaio de DSC e análise de resultados. A seguir são apresentados os resultados de DSC obtidos para as amostras antes (filamentos) e depois do processo de Fabricação Aditiva (corpos de prova) nos tópicos 4.5.1) e 4.5.2), respectivamente. O PETG do filamento comercial mostrou-se totalmente amorfo ao ser ensaiado na taxa de resfriamento de 10°C/min, sendo assim, sua curva só será apresentada na análise da cristalinidade dos corpos de prova fabricados aditivamente.

4.5.1 Aparas de PETG (*flakes*) e Filamentos de PETG Reprocessado

Para as amostras de flake e dos filamentos obtidos do 1º ao 5º ciclo de processamento realizou-se o ensaio de DSC para 4 taxas de resfriamento Φ distintas: 3, 5, 10 e 20°C/min. Na Figura 4.28 são apresentadas as curvas obtidas durante a etapa de resfriamento e na Figura 4.29 as curvas obtidas na etapa do 2º aquecimento.

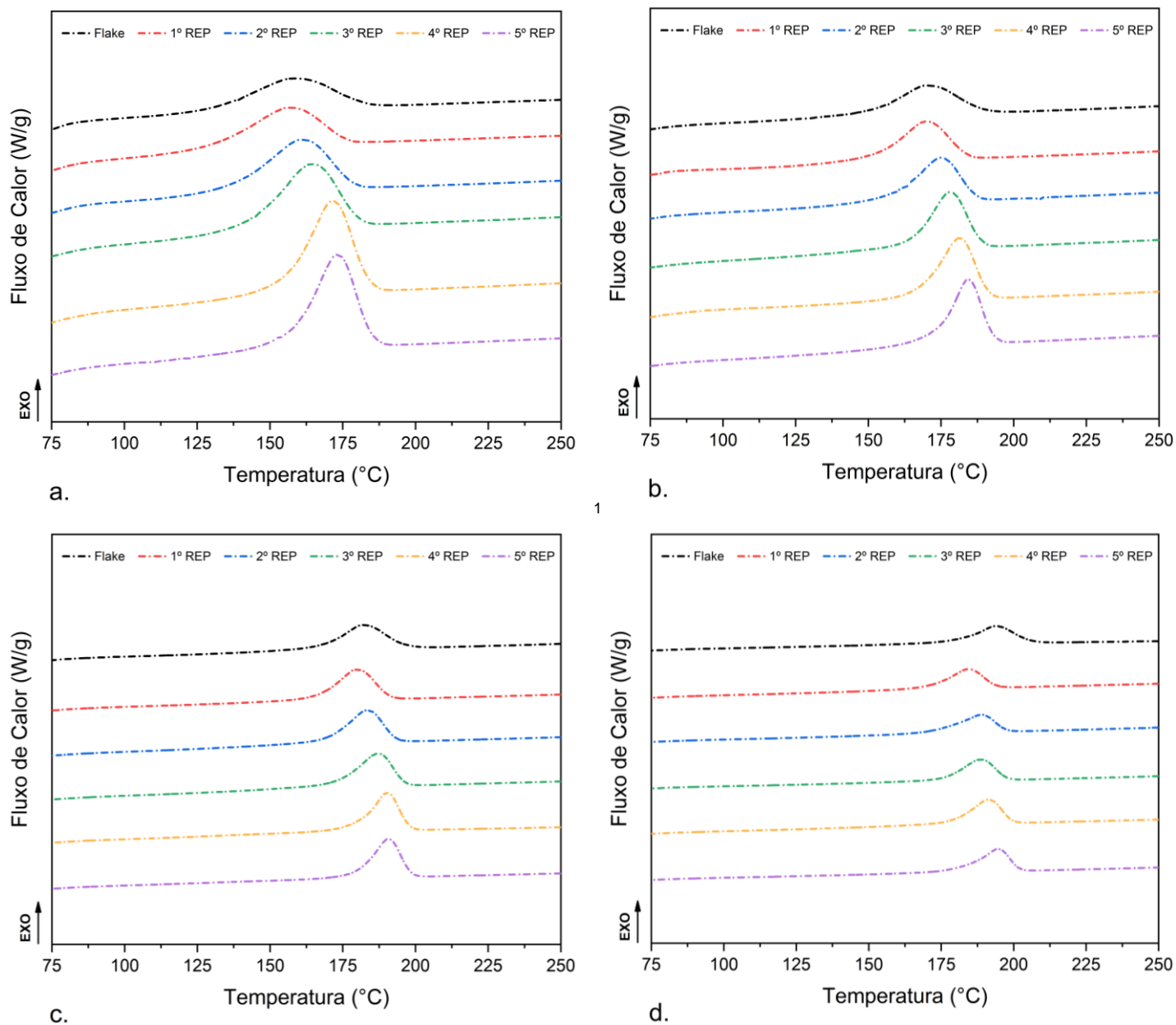


Figura 4.28 - Curvas de DSC obtidas durante o resfriamento das amostras de flake e filamentos do 1º ao 5º reprocessamento nas diferentes taxas de resfriamento a. 20°C/min, b. 10°C/min, c. 5°C/min e d. 3°C/min.

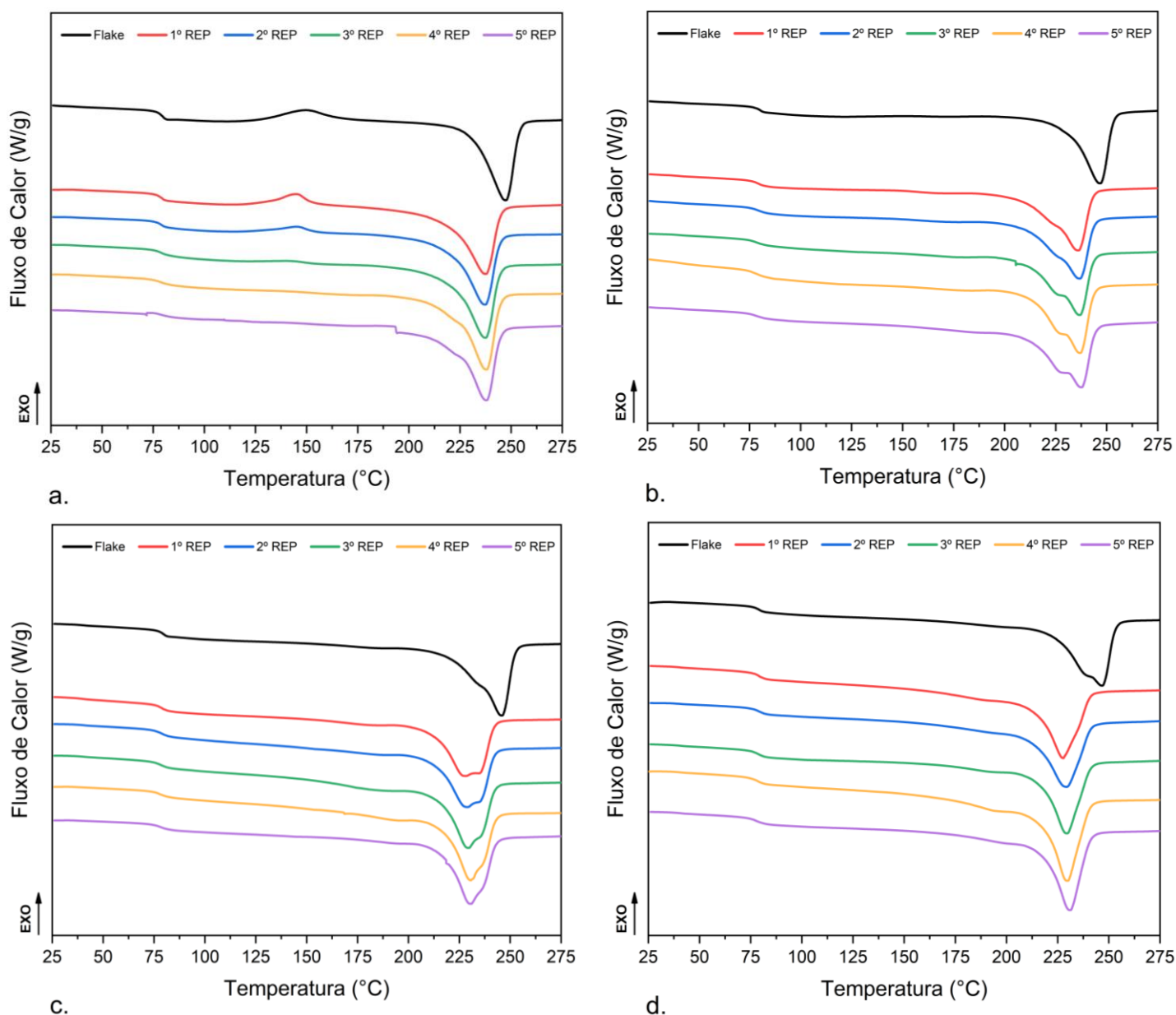


Figura 4.29 - Curvas das obtidas durante o 2º aquecimento para as amostras de flake e filamentos do 1º ao 5º reprocessamento nas diferentes taxas de resfriamento a. 20°C/min, b. 10°C/min, c. 5°C/min e d. 3°C/min.

A partir da análise das curvas para a etapa de resfriamento foram obtidos os seguintes parâmetros: temperatura de início de cristalização (T_c^{on}); temperatura do pico de cristalização (T_c^p); tempo para que a cristalinidade relativa alcance 50% ($t_{1/2}$); entalpia de cristalização (ΔH_c). Na etapa do 2º aquecimento determinou-se: temperatura de transição vítrea (T_g); temperatura do pico de cristalização à frio (T_{cc}); entalpia de cristalização a frio (ΔH_{cc});

temperatura de fusão (T_m); entalpia de fusão (ΔH_m); o grau de cristalinidade (X_c); e o grau cristalinidade potencial (X_c^{pot}) que é o potencial máximo de cristalinidade que o polímero poderia atingir nas mesmas condições térmicas obtidas nos ensaios, calculado de acordo com a equação 3.5). Para as amostras que não apresentaram o evento de cristalização à frio determina-se que X_c^{pot} foi atingida durante a etapa de resfriamento do ensaio DSC. Os valores dos parâmetros listados, para cada amostra e taxa de resfriamento, são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Resultados obtidos através do ensaio de DSC nas etapas de resfriamento e 2º aquecimento das amostras antes da Fabricação Aditiva.

Amostra	RESFRIAMENTO				2º AQUECIMENTO							
	Φ (°C/min)	T_c^{on} (°C)	T_c^P (°C)	ΔH_c (J/g)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	X_c^{pot} (%)
<i>F</i>	3	210	194	32,8	79	-	-	240	247	33,0	24	24
<i>L</i>	3	210	194	32,8	79	-	-	240	247	33,0	24	24
<i>A</i>	5	203	182	32,4	79	-	-	237	246	32,0	23	23
<i>K</i>	10	196	170	28,0	80	-	-	-	247	31,4	22	22
<i>E</i>	20	187	158	16,5	80	150	5,6	-	247	29,8	17	21
1°	3	197	184	32,9	79	-	-	228	-	31,9	23	23
<i>R</i>	5	194	179	33,1	79	-	-	228	234	30,4	22	22
<i>E</i>	10	187	169	27,9	80	-	-	227	236	30,0	21	21
<i>P</i>	20	182	156	17,0	79	145	4,3	-	238	28,4	17	20
2°	3	201	189	32,0	79	-	-	229	-	32,8	23	23
<i>R</i>	5	197	183	33,9	79	-	-	229	235	31,5	22	22
<i>E</i>	10	190	174	30,2	79	-	-	227	237	29,5	21	21
<i>P</i>	20	183	160	22,4	80	145	2,3	-	237	28,2	18	20
3°	3	201	189	34,0	79	-	-	230	-	31,2	22	22
<i>R</i>	5	200	187	34,7	79	-	-	229	235	32,9	23	23
<i>E</i>	10	193	178	32,6	78	-	-	229	237	30,8	22	22
<i>P</i>	20	186	164	25,2	79	-	-	-	237	31,6	23	23
4°	3	202	191	36,1	79	-	-	230	-	33,4	24	24
<i>R</i>	5	202	190	33,5	77	-	-	229	235	33,4	24	24
<i>E</i>	10	195	181	34,1	80	-	-	229	237	30,9	22	22
<i>P</i>	20	190	172	30,0	79	-	-	-	238	30,5	22	22
5°	3	206	194	34,7	78	-	-	231	-	33,5	24	24
<i>R</i>	5	203	190	33,0	78	-	-	231	236	31,8	23	23
<i>E</i>	10	197	184	32,4	78	-	-	231	238	31,3	22	22
<i>P</i>	20	191	173	29,9	80	-	-	-	238	29,6	21	21

Tratando-se do resfriamento para cada grupo de amostras (*flake* e 1º ao 5º ciclo de processamento), através da Figura 4.28 e dados da Tabela 4.10, observa-se que o aumento da taxa de resfriamento implica em uma tendência de diminuição das temperaturas de início da cristalização ($T_{c^{on}}$) e dos picos de cristalização (T_{c^P}). Isso se sucede, pois, a cristalização é um processo de organização das cadeias poliméricas que depende de movimentação e relaxação das mesmas, exigindo tempo e temperatura suficientes para acontecer. Neste aspecto, em taxas de resfriamento menores as moléculas possuem mais tempo para se difundirem do fundido para a superfície dos cristais durante o processo de resfriamento, possibilitando que a cristalização transcorra em temperaturas maiores.

Para uma mesma taxa de resfriamento é possível identificar que, quanto maior o número de reprocessamentos impostos ao PETG, os picos de cristalização tornaram-se mais pronunciados e se deslocaram para temperaturas maiores. Picos de cristalização em maiores temperaturas, mais estreitos e definidos indicam que houve uma maior facilidade de cristalização durante o processo de resfriamento, portanto, as cadeias poliméricas foram capazes de se ordenar mais facilmente. A explicação mais provável para esta situação é o efeito da degradação termo-mecânica do polímero decorrente das altas taxas de cisalhamento e temperatura impostas ao PETG durante o seu reprocessamento, fatores que também foram identificados na análise de reologia na seção 4.4). Assim sendo, por efeito da redução da massa molar, o PETG manifesta em seu estado fundido a redução do emaranhamento em razão da diminuição do comprimento das cadeias, de modo a aumentar a mobilidade das cadeias poliméricas e favorecer a cristalização. Similarmente, Romão et.al (2010) comprovou em seu trabalho a possibilidade de se distinguir um PET virgem de um PET pós-consumo reciclado a partir da avaliação do evento de cristalização e do evento de fusão [89].

Outro fato interessante é a tendência da diminuição da cristalinidade alcançada durante o resfriamento de acordo com o aumento da taxa de resfriamento Φ . Para todas as amostras, *flake* e 1º ao 5º ciclo de processamento, resfriadas nas taxas de 3, 5 e 10°C/min observa-se que os valores de ΔH_c foram

muito próximos entre si e indicam que o polímero foi capaz de atingir o máximo potencial de cristalização, sendo comprovado também pela ausência de cristalização à frio para estas condições térmicas do ensaio. Apesar da redução da massa molar do PETG em função da degradação termo-mecânica nos ciclos de processamento, para as taxas de resfriamento de 3, 5 e 10°C/min não é possível perceber o favorecimento da cristalização a partir do aumento da mobilidade molecular, pois o tempo disponível para o polímero foi suficiente para que as amostras alcançassem o seu potencial máximo de organização.

Para a taxa de 20°C/min, além da evidente diminuição de ΔH_c para todas as amostras, é notória a influência da sequência de reprocessamentos ao se comparar com as demais taxas pois, quanto maior o número de reprocessamentos, menor é a diferença de valores de ΔH_c entre a taxa de 20°C/min e as demais taxas. Como exemplo, para o 1º reprocessamento tem-se ΔH_c de 33,1 e 17,0 J/g para as taxas de resfriamento de 3 e 20°C/min, respectivamente, uma diferença de 16,1 J/g. Já para o 5º reprocessamento os valores de ΔH_c são 34,7 e 29,9 J/g para as taxas de resfriamento de 3 e 20°C/min, respectivamente, uma diferença de 4,8 J/g que é bem menor do que a verificada para o 1º reprocessamento. Com essas considerações, na taxa de resfriamento de 20°C/min constata-se que o maior número de reprocessamentos favorece a cristalização do PETG durante o seu resfriamento, levando-o a não apresentar cristalização à frio para as amostras do 3º, 4º e 5º ciclos de processamento.

Nas curvas da etapa do 2º aquecimento (Figura 4.29) foram obtidos os valores referentes a transição vítrea (T_g) de cada amostra, conforme já mencionado. Os dados mostram que não houve variação significativa da T_g entre as amostras em razão do reprocessamento e nem para diferentes taxas de resfriamento. Isso ocorre porque a T_g é uma resposta a fração amorfa do material e a cristalinidade alcançada pelas amostras durante o resfriamento não é alta o suficiente para que a fração amorfa, que é predominante, tenha sua mobilidade limitada.

Em relação ao evento de cristalização à frio no 2º aquecimento, foi possível identificar picos apenas para as amostras de *flake*, 1º e 2º

reprocessamento resfriadas a taxa de 20°C/min, com valores de ΔH_{cc} de 5,6 , 4,3 e 2,3 J/g, respectivamente. Esperava-se esse resultado visto que, no resfriamento a 20°C/min, essas amostras apresentaram uma grande queda no valor de ΔH_c em relação as outras taxas também avaliadas, indicando que o potencial máximo de cristalização nestas condições não foi atingido durante o resfriamento. Para todas as amostras resfriadas a 10°C/min e para as amostras do 3º, 4º e 5º ciclo de processamento resfriadas a 20°C/min, apesar da tendência de queda no valor ΔH_c , não foi possível detectar evento de cristalização à frio.

Analisando-se o evento de fusão no 2º aquecimento a diferença dos valores de ΔH_m de uma amostra para diferentes taxas de resfriamento não é significativa, validando a suposição de que ao final das etapas de resfriamento e 2º aquecimento todas as amostras de PETG atingem seu potencial máximo de cristalinidade para as condições utilizadas nestes ensaios. Para a temperatura de fusão (T_m), inicialmente observa-se que, para todas as taxas de resfriamento, as amostras de *flake* (sem reprocessamento) apresentaram a maior temperatura de fusão, sendo deslocada para temperaturas menores nas amostras submetidas ao reprocessamento. Outro fator relevante sobre a fusão é a existência de um pico de fusão duplo ou bimodal, apresentados na Tabela 4.10, sendo T_{m1} para a menor temperatura e T_{m2} para a maior. O evento de fusão bimodal ocorre principalmente para as amostras que foram resfriadas a taxa de 5 e 10°C/min, com as exceções do *flake* resfriado a 10°C/min e a 3°C/min. Diante disso, ao observar o evento de fusão no 2º aquecimento, ressalta-se dois aspectos principais: 1) Para as amostras resfriadas nas taxas de 5 e 10°C/min, o aumento do número de reprocessamentos acarreta no aumento e melhor definição do pico de fusão em uma menor temperatura (pico 1 | T_{m1}), que representa a destruição dos arranjos cristalinos menos perfeitos em menores temperaturas; 2) ao avaliar separadamente cada uma das amostras (1º ao 5º ciclo de processamento), verifica-se que o aumento da taxa de resfriamento implica no aumento e melhor definição do pico de fusão em uma temperatura maior (pico 2 | T_{m2}), sendo que para a maior taxa de resfriamento, 20°C/min, as amostras apresentam a fusão apenas na temperatura mais alta (pico 2).

Nos poucos trabalhos da literatura que retratam o PETG semicristalino não há citações e nem ocorrências em ensaios deste evento de fusão bimodal. No entanto, em concordância com o mesmo propósito desta pesquisa, outros trabalhos que utilizam o polímero PET com foco em ciclos de processamento para simulação de reciclagem apontam a existência deste cenário [90–93]. Badía et.al (2009), ao submeter o PET a 5 processamentos em extrusora para simulação da reciclagem, descreve que o pico do evento de fusão fica mais largo a cada etapa de reprocessamento, o que sugere um maior intervalo de espessura das lamelas da população cristalina em consequência da extrusão repetida. Em outro estudo similar, realizando 6 ciclos do processo de injeção com o PET, Badía et.al (2012) relata que o aumento do número de ciclos de processamento implica no rearranjo de novos domínios cristalinos com tamanhos médios menores. Romão et.al (2010) estudou a possibilidade de distinguir um PET virgem de um PET pós-consumo reciclado a partir da modificação do evento de fusão devido a influência do processo de reciclagem Superclean®, comprovando que o processo de reciclagem acarreta na redução da massa molar média do polímero que resulta no surgimento do evento de fusão bimodal.

De acordo com relação de Gibbs-Thomson, a diferença entre a temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de fusão de equilíbrio (T_{m_0}), que é aquela necessária para a destruição de cristais perfeitos, pode ser definida pela equação 4.10.

$$T_m = T_{m_0} * \left(1 - \frac{2 * \sigma}{L * \Delta H_m}\right) * 100 \quad (4.10)$$

onde σ é energia livre da superfície do cristal, L é a espessura da lamela do cristal e ΔH_m é a entalpia molar de fusão.

Deste modo, com o experimento de DSC e a equação de Gibbs-Thomson é possível verificar que o evento de fusão bimodal contém cristalitos com duas espessuras predominantes. Quanto menor a T_m e, por consequência, maior a diferença entre T_m e T_{m_0} , menor será a espessura do cristal, ou seja, cristais menos perfeitos tem menor espessura de lamela e T_m fica mais distante de T_{m_0} .

Da mesma forma, a teoria de redução da T_m propõe que a diferença entre a T_m e a T_{m_0} do polímero é proporcional a fração molar de impureza (X) contida em seu cristal, e pode ser calculada pela equação 4.11, onde R é a constante universal dos gases perfeitos.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{m_0}} = \frac{T_m}{\Delta H_m} * X \quad (4.11)$$

Essa impureza pode ser, por exemplo, uma ponta de cadeia, uma ramificação, um comonômero não cristalizável e entre outros. De acordo com essa teoria, uma cadeia polimérica perfeita e de massa molar infinita poderia produzir um cristal livre de defeitos e, portanto, de espessura infinita, como na situação de T_m igual a T_{m_0} .

Ao consultar a literatura é possível verificar que a origem do evento de fusão bimodal do PET após ciclos de processamento ainda está em discussão [92,94]. Para este trabalho pode-se supor que o reprocessamento imposto ao PETG ocasiona a degradação por cisão de cadeia e, por consequência, acarreta no aumento da densidade de finais de cadeia que podem atuar como impurezas no processo de cristalização do polímero e dificultar o desenvolvimento das estruturas organizadas. Deste modo, o aumento da densidade de finais de cadeia contribui para a formação de cristais menos perfeitos durante o processo de cristalização e, assim, o polímero passa a apresentar o pico de fusão bimodal durante o evento de fusão, sendo um pico em menor temperatura, referente aos cristais menos perfeitos (pico 1 | T_{m1}), e outro em maior temperatura, referente a cristais mais perfeitos (pico 2 | T_{m2}). Observou-se este comportamento na análise entre as amostras reprocessadas (1º ao 5º ciclo de processamento) ao serem resfriadas nas taxas de 5 e 10°C/min.

4.5.2 Cinética de Cristalização Não-Isotérmica

Para melhor compreender e aprofundar as considerações feitas no item 4.6.1.2), neste tópico será apresentado o estudo da cinética de cristalização não-isotérmica devido as características térmicas intrínsecas ao processo de Fabricação Aditiva. Para tal, os dados obtidos no ensaio de DSC foram compilados para análise da cristalinidade relativa (X_r) em função do tempo,

aplicação do modelo desenvolvido por Jeziorny e do modelo proposto por Kissinger [95,96]. Para as amostras de *flake* e do 1º ao 5º ciclo de processamento elaborou-se as curvas da cristalinidade relativa (X_r) em função do tempo, apresentadas na Figura 4.30.

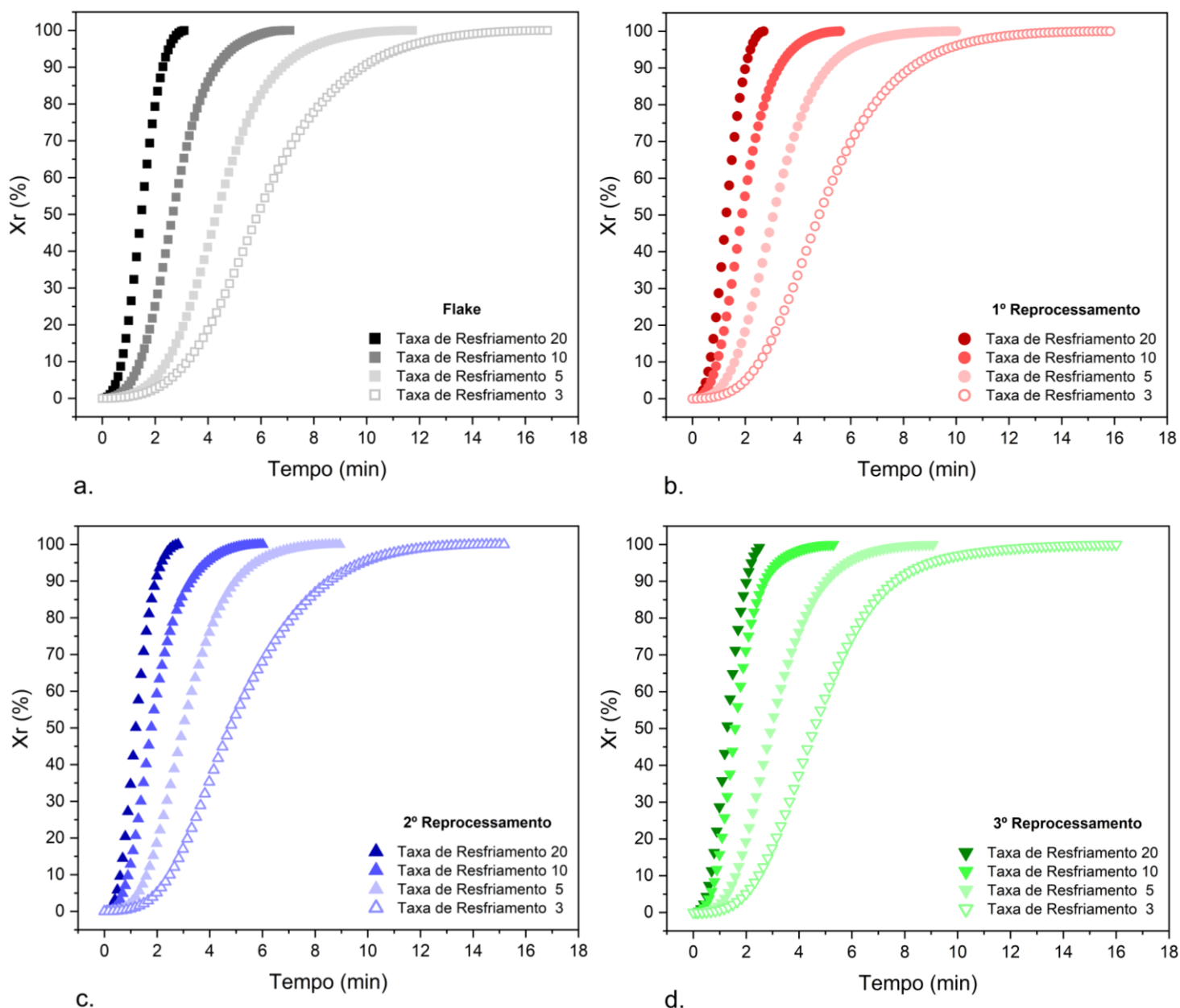


Figura 4.30 - Curvas de cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização obtidas em diferentes taxas de resfriamento Φ (20°C/min, 10°C/min, 5°C/min e 3°C/min) para a. *flake*, b. 1º processamento, c. 2º processamento, d. 3º processamento, e. 4º processamento e f. 5º processamento.

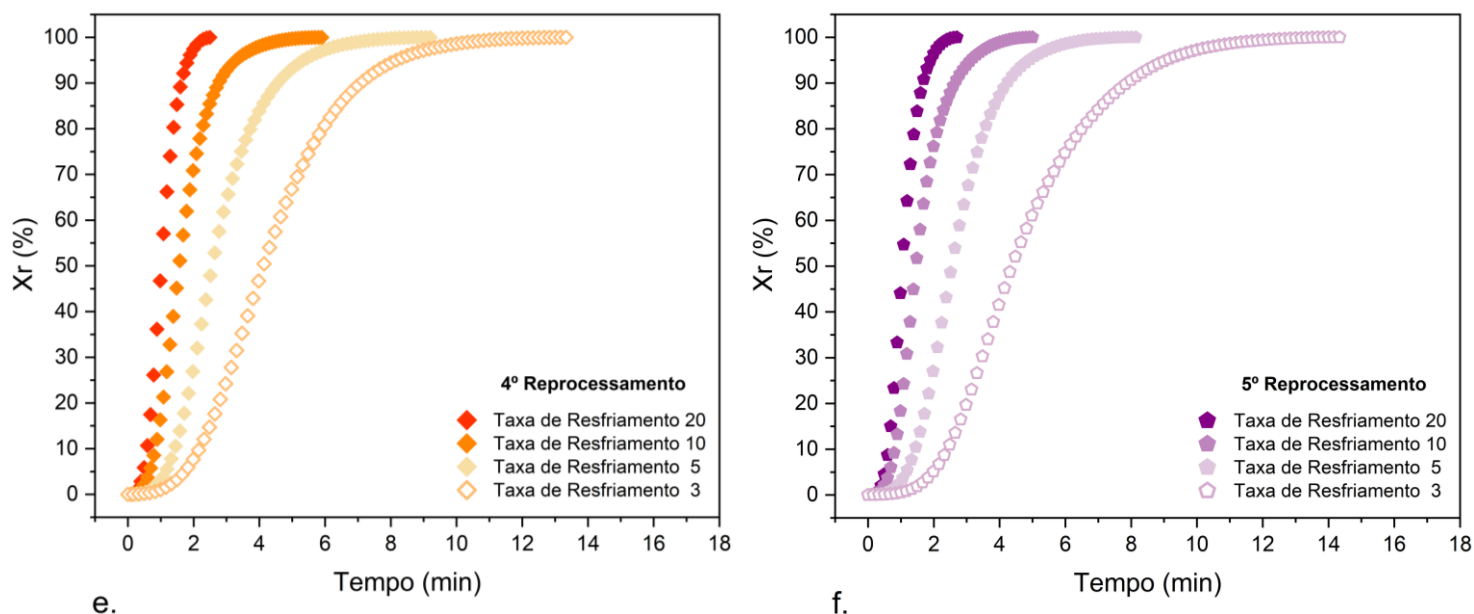


Figura 4.30 continuação - Curvas de cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização obtidas em diferentes taxas de resfriamento Φ (20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para a. *flake*, b. 1 $^{\circ}$ processamento, c. 2 $^{\circ}$ processamento, d. 3 $^{\circ}$ processamento, e. 4 $^{\circ}$ processamento e f. 5 $^{\circ}$ processamento.

Todas as curvas obtidas apresentam o formato em S que é decorrente do processo de cristalização primária. A cristalização primária é caracterizada pelo crescimento das entidades cristalinas até o máximo preenchimento do volume da massa polimérica. Com a diminuição da taxa de resfriamento verifica-se um significativo alongamento da curva nas imediações do valor de 100% da cristalinidade relativa, ou seja, a fração volumétrica de esferulitos permanece constante, mas a cristalinidade ainda cresce a uma taxa muito baixa. Esta região de alongamento é típica da cristalização secundária, a qual é responsável por aprimorar os esferulitos existentes através do adensamento das lamelas, isto é, ocorre a cristalização de parte da fase amorfa presente entre as lamelas no interior dos esferulitos [97]. Adicionalmente, a partir da análise dos dados do DSC, é possível obter o tempo necessário para que a cristalinidade relativa atinja o valor de 50 % ($t_{1/2}$). Na Tabela 4.11, para cada amostra e em todas as taxas de resfriamento, os valores de $t_{1/2}$ estão apresentados.

Tabela 4.11 - Tempo necessário para obter 50% da cristalinidade relativa ($t_{1/2}$), para todas as amostras resfriadas nas diferentes taxas Φ (20°C/min, 10°C/min, 5°C/min e 3°C/min).

Φ (°C/min)	Flake	$t_{1/2}$ (minutos)				
		1º REP	2º REP	3º REP	4º REP	5º REP
3	6,05	5,70	5,44	5,44	5,13	4,87
5	4,72	3,73	3,50	2,94	2,81	2,62
10	2,91	2,19	2,14	1,86	2,03	1,69
20	1,48	1,29	1,19	1,12	1,02	1,04

A partir da análise dos gráficos da Figura 4.30 é possível afirmar que quanto maior a taxa de resfriamento imposta ao material, maior é a inclinação da curva de cristalinidade relativa (maior coeficiente angular) e, por consequência, maior é a taxa de cristalização. Neste mesmo aspecto, os dados da tabela 4.11 mostram que maiores taxas de resfriamento resultam em menores valores de $t_{1/2}$, evidenciando que a taxa de cristalização aumenta com o aumento da taxa de resfriamento. No caso da amostra do 1º ciclo de processamento, $t_{1/2}$ passou de 5,70 para 1,29 minutos em consequência da mudança da taxa de resfriamento de 3 para 20°C/min, tendência observada para as demais amostras avaliadas.

Em relação a análise das amostras para uma mesma taxa de resfriamento, apenas os dados do ensaio realizado a taxa de resfriamento de 20°C/min serão elencados. Decidiu-se por essa escolha pois a cristalinidade do impresso, obtida posteriormente na seção 4.6.2), é mais próxima da cristalinidade no resfriamento a 20°C/min. Ressalta-se que todas as amostras apresentaram a mesma tendência de comportamento para as demais taxas de resfriamentos de 3, 5 e 10°C/min. Na Figura 4.31 é possível avaliar comparativamente a cristalinidade relativa entre as amostras para a taxa de resfriamento de 20°C/min.

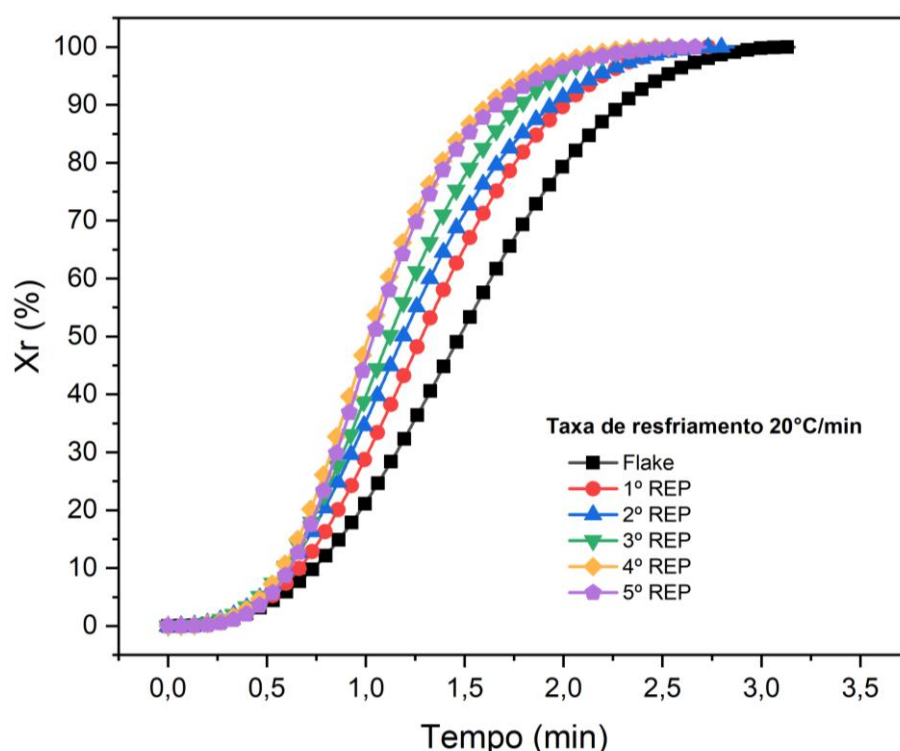


Figura 4.31 - Curvas de cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização para as amostras de flake e 1º ao 5º reprocessamento obtidas na taxa de resfriamento de 20°C/min.

Através da análise da Figura 4.31 e dos dados da Tabela 4.11 constata-se a relação entre o maior número de ciclos de processamentos a que o PETG foi submetido a uma maior inclinação da curva e um menor tempo para atingir 50 % da cristalinidade ($t_{1/2}$). Portanto, mais ciclos de processamento implicam em uma maior taxa de cristalização devido a redução da massa molar e aumento da mobilidade das cadeias. Essa diferença entre as amostras reprocessadas pode ser bem observada pelos extremos, em que o PETG em *flakes* possui a menor inclinação da curva e valor de $t_{1/2}$ igual a 1,48 minutos. Em contrapartida, as amostras do 4º e 5º ciclo de processamento possuem as maiores inclinações e valores de $t_{1/2}$ de 1,02 e 1,04 minutos, respectivamente.

O modelo de Jeziorny permite a análise da cinética de cristalização não-isotérmica devido a modificação da constante da taxa de cristalização Zt do modelo de Avrami a partir da inclusão da taxa de resfriamento Φ utilizada [95]. Desta forma, a equação de Avrami (4.12 e 4.13) pode ser reescrita com a

aplicação da constante da taxa de cristalização modificada Z_c (4.14) e o cálculo do tempo (3.7) [53].

$$1 - X_r = e^{-Z_t t^n} \quad (4.12)$$

$$\log [-\ln (1 - X_r)] = n \log t + \log Z_t \quad (4.13)$$

$$\log Z_c = \frac{\log Z_t}{\Phi} \quad (4.14)$$

$$t = \frac{T_0 - T}{\Phi} \quad (3.7)$$

onde X_r é a cristalinidade relativa em um tempo arbitrário t ; n é a constante de Avrami dependente do mecanismo de nucleação e da geometria de crescimento do cristal; Z_t é a constante da taxa de cristalização que considera parâmetros da nucleação e do crescimento; e Z_c é a constante da taxa de cristalização modificada.

A partir das equações do modelo de Jeziorny obteve-se os gráficos de $\text{Log}(-\text{Ln}(1-X_r))$ versus $\text{Log}(t)$ da Figura 4.32 e, com a análise das curvas, determinou-se os parâmetros apresentados na Tabela 4.12.

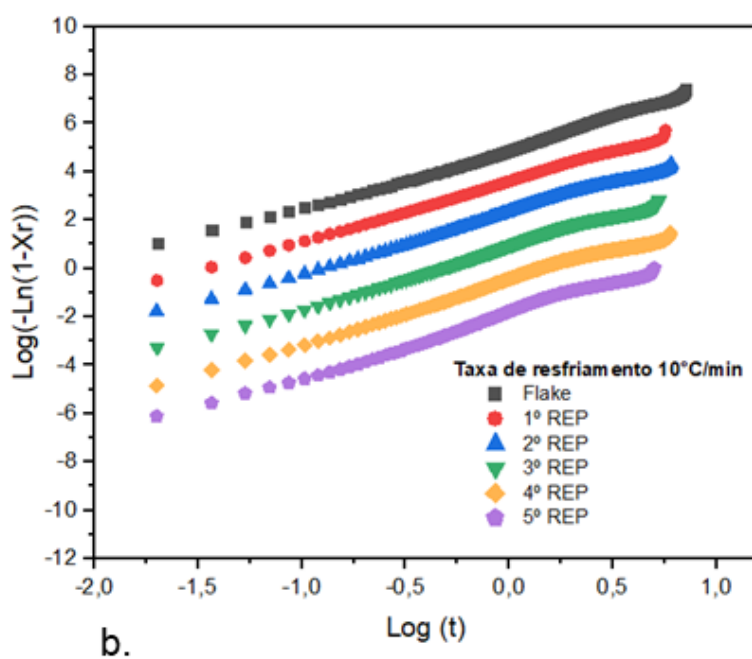
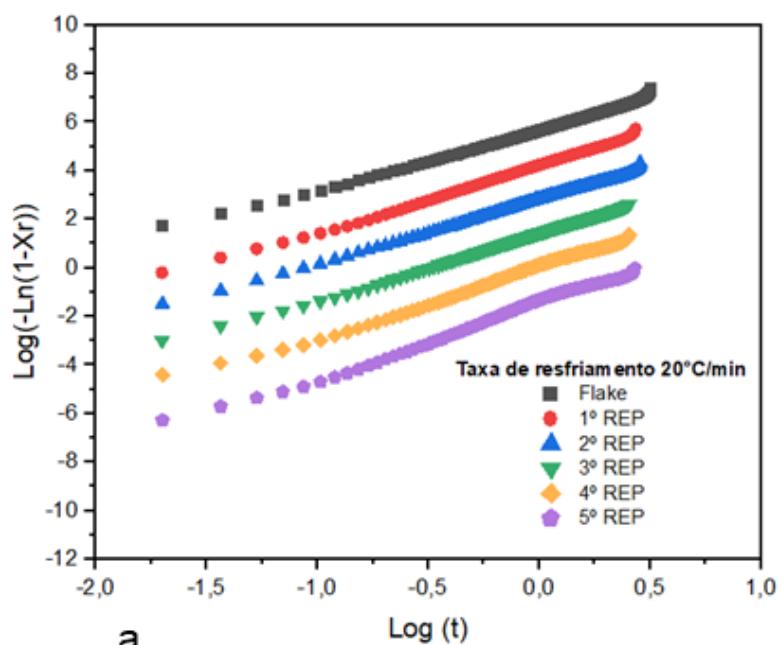


Figura 4.32 - Curvas de $\log(-\ln(1-X_r))$ em função de $\log(t)$ das amostras analisadas nas diferentes taxas de resfriamento Φ : a. 20°C/min; b. 10°C/min; c. 5°C/min; d. 3°C/min.

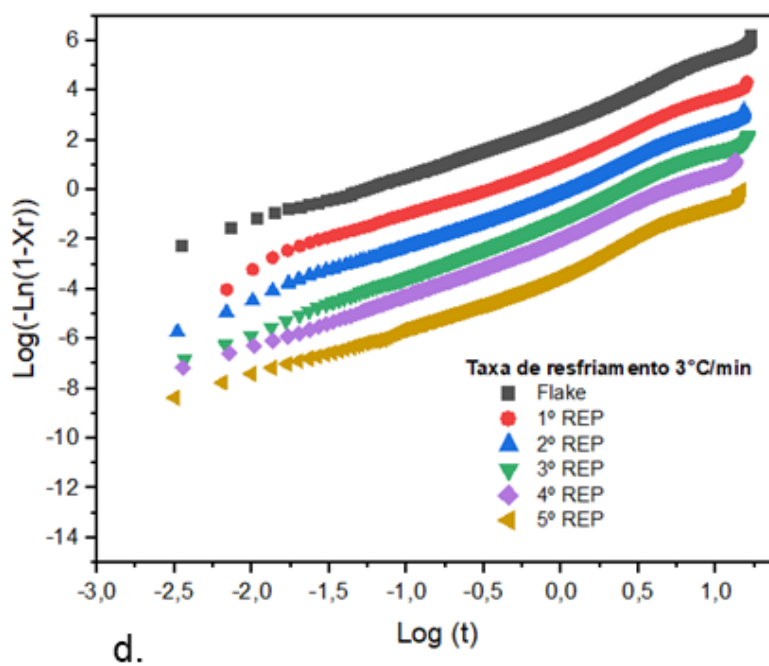
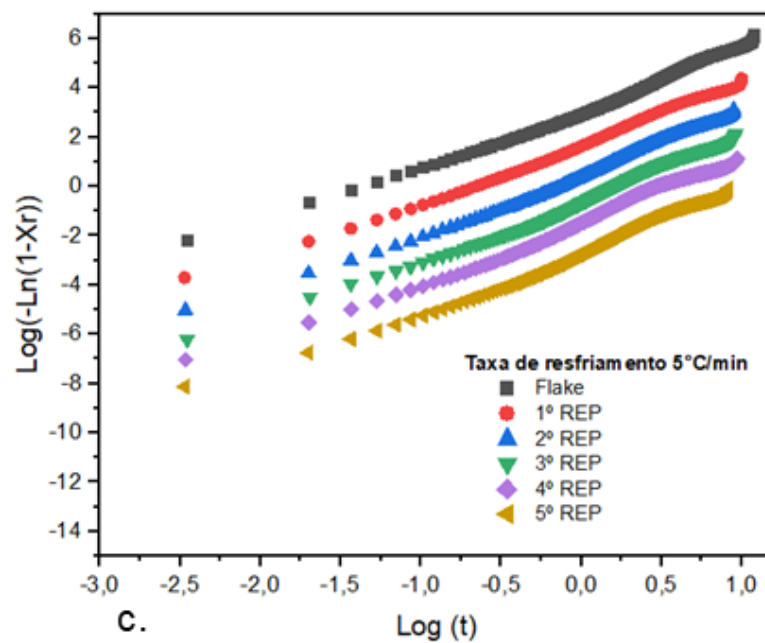


Figura 4.32 continuação - Curvas de $\log(-\ln(1-X_r))$ em função de $\log(t)$ das amostras analisadas nas diferentes taxas de resfriamento Φ : a. 3°C/min; b. 5°C/min; c. 10°C/min; d. 20°C/min.

Tabela 4.12 - Parâmetros do modelo de Jeziorny para as amostras analisadas.

Amostra	Φ	n	log Zt	Zc	R²
F	3	2,42	-2,23	0,18	0,99
L					
A	5	2,40	-1,98	0,40	0,99
K					
E	20	2,57	-0,59	0,93	1,00
1°					
R	5	2,59	-1,50	0,50	1,00
E					
P	20	2,80	-0,48	0,95	1,00
2°					
R	5	2,64	-1,57	0,49	0,99
E					
P	20	2,66	-0,39	0,96	1,00
3°					
R	5	2,39	-1,76	0,45	0,99
E					
P	20	2,80	-0,48	0,95	1,00
4°					
R	5	2,60	-1,54	0,49	0,99
E					
P	20	3,03	-0,24	0,97	0,99
5°					
R	5	2,57	-1,55	0,49	0,99
E					
P	20	3,19	-0,35	0,96	0,99

Observa-se que, para todas as amostras ensaiadas nas taxas de resfriamento de 3, 5 e 10°C/min e para as amostras do 4º e 5º ciclo de processamento resfriada a taxa de 20°C/min, as curvas são constituídas por dois estágios com o surgimento de um ombro próximo ao final da curva (valores positivos no eixo X), sendo possivelmente originado devido a cristalização secundária [86,98,99]. Este resultado corrobora com a análise da cristalização relativa (X_r) que também apontou o evento da cristalização secundária. Além disso, é possível notar que o ombro surge em tempos menores e se torna mais

proeminente com o aumento do número de ciclos de processamento, indicando que a maior taxa de cristalização, devido à degradação, contribui para o início antecipado da mudança da cristalização primária para a secundária. Para as amostras de *flake*, 1º, 2º e 3º ciclo de processamento resfriadas a taxa de 20°C/min as curvas com uma única inclinação indicam que apenas a cristalização primária ocorreu de forma significativa.

A análise dos parâmetros do modelo de Jeziorny é válida apenas para o estágio de cristalização primária da curva, com os valores de R^2 (coeficiente de correlação linear) mostrando que o modelo se ajustou satisfatoriamente a esse estágio [86,99]. Similar ao analisado para a cristalinidade relativa, observa-se que a taxa de cristalização é dependente da taxa de resfriamento. A Tabela 4.12 mostra que os valores de Z_c aumentam com o aumento da taxa de resfriamento, indicando que a taxa de cristalização aumenta em razão do aumento da taxa de resfriamento, conforme já observado pelos valores de $t_{1/2}$.

O modelo de Jeziorny relaciona os valores do expoente de Avrami n com informações qualitativas sobre o processo de nucleação e crescimento na cristalização [95]. Os valores de n obtidos para o PETG deste estudo ficaram no intervalo de 2,33–3,19, sendo que para a maioria das amostras, nas diferentes taxas de resfriamento, o valor ficou abaixo de 3, com exceção das amostras do 4º e 5º ciclo de processamento resfriadas a 20°C/min. Além disso, analisando o comportamento das amostras para uma mesma taxa de resfriamento, as linhas médias podem ser consideradas paralelas entre si e indicam que o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais são similares entre as amostras [86]. Jeziorny (1978), no artigo que aborda seu modelo, afirma que os valores de n iguais a 2,35, 2,49 e 2,65 são relativos a uma estrutura tridimensional do esferulito. Através do modelo de Jeziorny, Lee et.al (1999) analisou a cinética de cristalização não isotérmica do PET e obteve os valores de n entre 2,8–3,4, determinando que o polímero apresentou nucleação heterogênea e crescimento tridimensional [99]. Neste mesmo aspecto, Lin et.al (2014) obteve os valores de n no intervalo de 2,85–3,50 para o PET e indicou que o polímero teve uma nucleação homogênea e crescimento tridimensional do esferulito [100]. Portanto,

apesar de na literatura não apresentar um consenso sobre o a definição do tipo de nucleação a partir do índice n de Avrami para cristalização não-isotérmica, é possível sugerir que as amostras de PETG analisadas pelo modelo de Jeziorny apresentam crescimento tridimensional dos cristais no estágio de cristalização primária.

A cinética de cristalização não-isotérmica pode ser estudada através da energia de ativação (ΔE) para o transporte dos segmentos das macromoléculas para a superfície de crescimento dos cristais, que é composta pela soma da energia de ativação da nucleação e do processo de crescimento do cristal [101]. O modelo de Kissinger calcula a energia de ativação por meio da equação 4.15, obtendo graficamente o valor de $-\Delta E/R$ a partir da inclinação da curva de $\ln(\Phi/T_c^{p^2})$ versus $1/T_c^{p^2}$, onde T_c^p é a temperatura de pico da cristalização em Kelvin, Φ é a taxa de resfriamento em K/s e R é a constante universal dos gases em kJ/mol.

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{\Phi}{T_c^{p^2}}\right)\right]}{d\left(\frac{1}{T_c^{p^2}}\right)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad [4.15]$$

Com os dados do ensaio de DSC foi possível plotar o gráfico de $\ln(\Phi/T_c^{p^2})$ versus $1/T_c^{p^2}$ para as amostras avaliadas, conforme apresentado na Figura 4.33.

A partir dos resultados da inclinação das curvas da Figura 4.33 calculou-se os valores de ΔE para as amostras de *flake* e do 1º ao 5º reprocessamento, apresentados na Tabela 4.13. No geral, para todas as amostras, as curvas do modelo de Kissinger demonstraram uma linearidade satisfatória. Como a cristalização é exotérmica o resultado de ΔE é negativo [99].

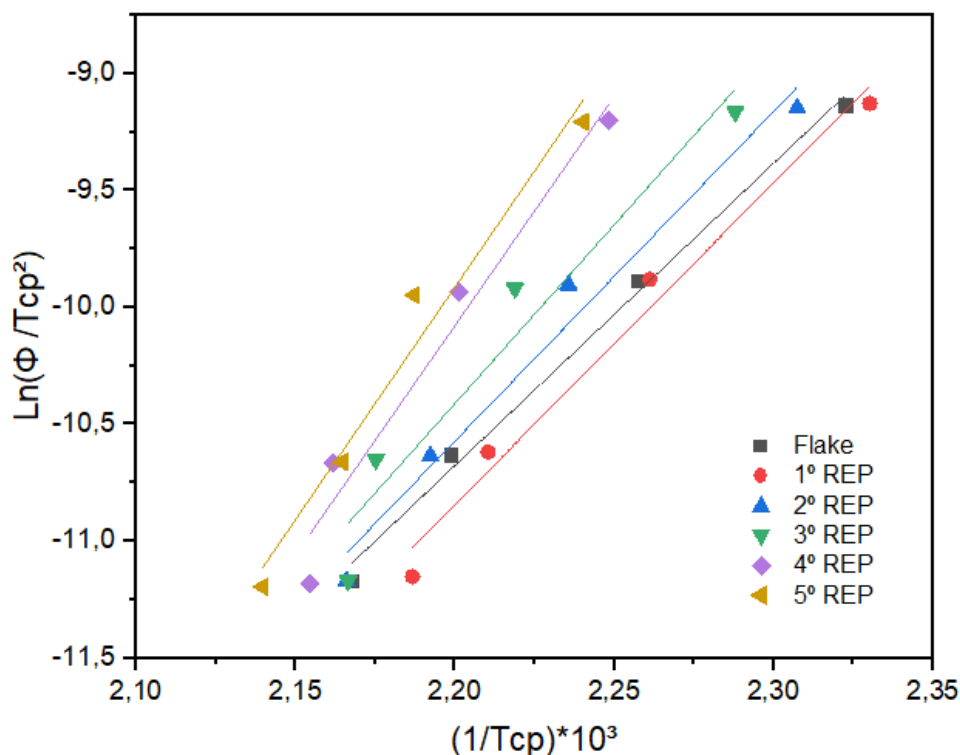


Figura 4.33 - Gráfico de $\ln(\Phi/T_{cp}^2)$ versus $1/T_{cp}^2$ para as amostras de flake e do 1º ao 5º reprocessamento.

Tabela 4.13 - Resultados de energia de ativação (ΔE) obtidos da análise gráfica pelo modelo de Kissinger. Gráfico de $\ln(\Phi/T_{cp}^2)$ versus $1/T_{cp}^2$ para as amostras de flake e do 1º ao 5º reprocessamento

Amostra	Energia de ativação ΔE (kJ/mol)	R ²
Flake	-95,81	0,99
1º REP	-114,38	0,98
2º REP	-117,25	0,98
3º REP	-127,09	0,94
4º REP	-161,50	0,96
5º REP	-161,62	0,97

De acordo com a teoria, valores menores de ΔE indicam que a taxa de cristalização é mais rápida. Verifica-se na Tabela 4.13 que quanto maior o número de reprocessamentos realizados, menor é o valor de ΔE . Este resultado está de acordo com as demais análises desta seção, confirmando que o PETG tem sua cinética de cristalização favorecida com o aumento do número de reprocessamento a que foi submetido.

4.5.3 Cristalinidade de Corpos de Prova Impressos

Para determinação da cristalinidade atingida pelos corpos de prova (CPs) fabricados aditivamente realizou-se o procedimento descrito na seção 3.2.5.4), sendo as amostras avaliadas a partir do 1º aquecimento da curva de DSC a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Ressalta-se que para o processo de Fabricação Aditiva determinou-se as temperaturas de impressão e da mesa aquecida, além da medição da temperatura interna da cabine da impressora (ambiente fechado), assim, considera-se as seguintes condições térmicas para o processo:

- Alimentação dos filamentos à temperatura ambiente controlada de 23°C.
- Aquecimento do polímero à temperatura de 245°C no *hotend* da impressora.
- Deposição em mesa aquecida à temperatura de 80°C.
- Temperatura interna da cabine da impressora variando entre 25 e 30°C.

Com essas condições térmicas sabe-se que a base, o centro e o topo do CP podem atingir cristalinidade distintas em função da variação do fluxo térmico para cada uma das partes. Em função da preparação das amostras apresentada na seção 3.2.5.4), é coerente considerar que a cristalinidade obtida se equipara a cristalinidade média (X_c^{imp}) atingida pelo CP impresso.

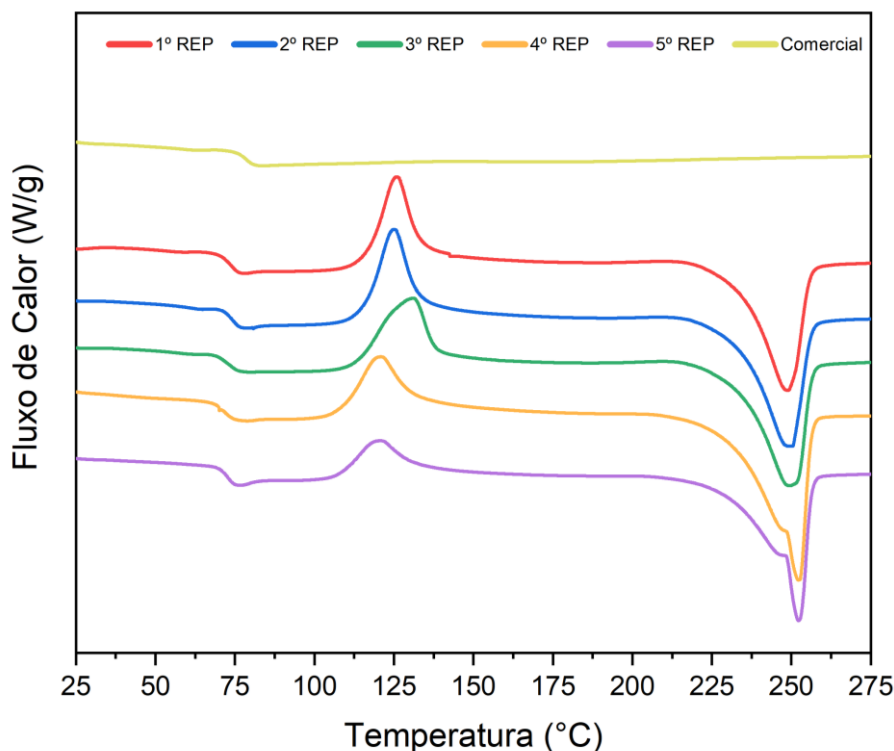


Figura 4.34 - Curvas das amostras impressas obtidas no ensaio de DSC a taxa de aquecimento de 10°C/min.

Na Figura 4.34 constata-se que o CP fabricado com o filamento de PETG comercial não apresentou sinais de cristalização e manteve sua estrutura amorfa após a Fabricação Aditiva. Já os CPs impressos com os filamentos de PETG reprocessado apresentaram evento de cristalização à frio e evento de fusão.

Os parâmetros obtidos a partir das curvas do 1º aquecimento do ensaio de DSC são apresentados na Tabela 4.14, sendo: temperatura de transição vítrea (T_g); temperatura do pico de cristalização à frio (T_{cc}); entalpia de cristalização à frio (ΔH_{cc}); temperatura de fusão (T_m); entalpia de fusão (ΔH_m); e o grau de cristalinidade média dos impressos (X_c^{imp}). Para a determinação dos valores da cristalinidade dos impressos (X_c^{imp}) utilizou-se a equação 3.4).

Tabela 4.14 - Parâmetros dos corpos de prova (CPs) impressos obtidos do ensaio de DSC a taxa de aquecimento de 10°C/min.

Amostra	1º AQUECIMENTO					
	T _g (°C)	T _{cc} ^P (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
1º REP	74	126	18,8	249	35,0	11,5
2º REP	74	125	20,2	250	36,2	11,4
3º REP	74	131	21,2	249	38,7	12,5
4º REP	72	121	15,2	252	38,6	16,7
5º REP	73	121	12,7	252	38,6	18,5
Comercial	81	0	0,0	0	0,0	0,0

Em relação a X_c^{imp} , a análise pode ser feita através das entalpias medidas no ensaio. Observa-se que os valores de ΔH_{cc} e ΔH_m são significativamente diferentes, revelando que, para todos os CPs fabricados com os filamentos de PETG submetido a ciclos de processamento, ocorreu a cristalização durante o processo de Fabricação Aditiva. Com a análise dos dados nota-se a tendência de que o aumento do número de ciclos de reprocessamento imposto ao PETG acarreta na maior cristalinidade atingida pelo CP fabricado. Como já evidenciado neste trabalho, esse comportamento pode ser explicado devido a degradação sofrida pelo polímero durante os ciclos do processo de extrusão, que causa a redução massa molar e facilita sua mobilidade para cristalização.

Analisando-se os valores de T_g , mostrados na Tabela 4.14, não é possível afirmar que houve variações devido a pequena diferença entre os valores, corroborando com as análises realizadas na seção 4.5.1). No entanto, para T_{cc} e T_m verifica-se uma tendência de variação de acordo com o aumento do número de ciclos de processamento, estando ambas as variações em concordância com a análise de X_c^{imp} . Para T_{cc} existe a tendência de diminuição de seu valor em função do aumento do número de ciclos de processamento, indicando que uma menor energia é necessária para que a cristalização ocorra. Neste mesmo sentido, a T_m cresce com o aumento do número de ciclos de processamento imposto ao PETG, sendo explicado pelo favorecimento da cristalização e alcance de uma maior cristalinidade final, que é composta pela cristalinidade obtida durante o processo de Fabricação Aditiva e no evento de cristalização à frio.

Na Tabela 4.15 estão apresentados os resultados de X_c^{imp} e as cristalinidades alcançadas pelas amostras dos filamentos antes do processo de Fabricação Aditiva (seção 4.5.1).

Tabela 4.15 - Cristalinidade atingida pelas amostras antes da fabricação aditiva resfriadas a diferentes taxas e cristalinidade do impresso.

Amostra	Xc resfriamento (%)				Xc ^{imp}
	3°C/min	5°C/min	10°C/min	20°C/min	
1º REP	22,75	21,69	21,43	20,28	11,54
2º REP	23,41	22,49	21,05	20,11	11,43
3º REP	22,25	23,49	21,97	22,55	11,04
4º REP	23,89	23,88	22,06	21,78	16,71
5º REP	23,95	22,74	22,35	21,13	18,49

Observa-se que os valores de X_c^{imp} são menores, apesar da pequena diferença de cristalinidade entre as amostras antes da Fabricação Aditiva para diferentes taxas de resfriamento. Sabe-se que durante a deposição dos filamentos na Fabricação Aditiva ocorre a orientação das moléculas, situação que pode favorecer a cristalização. Entretanto, este fator não foi suficiente para que as amostras impressas atingissem os valores de cristalinidade do polímero antes da Fabricação Aditiva, sendo possível sugerir que, em média, as condições de resfriamento impostas ao polímero durante a Fabricação Aditiva são superiores à taxa de resfriamento de 20°C/min. Isso pode ser compreendido, uma vez que, as análises de DSC foram realizadas com frações mássicas equivalentes de três regiões dos corpos de prova: topo, meio e base. Assim sendo, parte da fração mássica analisada era composta por regiões que sofreram super resfriamento, a base e o topo. A base do corpo de prova, impresso à 245°C, instantaneamente perde calor por condução ao tocar a mesa aquecida à 80°C, temperatura inferior à T_c do PETG. O topo do corpo de prova também sofre super resfriamento através da perda de calor por convecção para o ambiente que estava à uma temperatura entre 25 e 30°C. Para a parte do meio do corpo do prova, existe o super resfriamento devido ao contato com o ambiente, no entanto, volta a aquecer com a deposição da próxima camada a 245°C.

4.6 Análise do Processo de Fabricação Aditiva

4.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da mesoestrutura foi realizada nos CPs fabricados com cada um dos filamentos obtidos do 1º ao 5º ciclo de processamento e o filamento comercial. Esses CPs foram submetidos à fratura criogênica e sua área da seção transversal, plano ZY de construção, foi analisada através da Microscopia Eletrônica de Varredura. As imagens referentes a cada amostra estão apresentadas na Figura 4.35.

Para análise das imagens realizou-se a identificação da geometria e dimensão de 45 depositados na seção transversal de cada CP, com exceção do CP fabricado com o filamento do 5º ciclo de processamento que não possibilitou a aferição de uma quantidade mínima aceitável devido a elevada adesão (deformidade) entre os depositados. Os resultados apontaram que os depositados possuem em sua maioria uma geometria elíptica e, mesmo com um preenchimento de 100%, observa-se a presença de vazios, sendo ambas características típicas da mesoestrutura de peças fabricadas aditivamente. Apesar da geometria elíptica preponderante, as amostras avaliadas apresentaram formato irregular para alguns depositados, sendo este efeito menos intenso para o CP fabricado com o filamento comercial. Este comportamento pode ser explicado pelas variações observadas no diâmetro dos filamentos fabricados em laboratório, conforme procedimento da seção 3.2.5.2), que pode gerar um fluxo de alimentação com variações e contribuir para a existência de irregularidades mais significativas no formato dos depositados dos CPs fabricados com os filamentos do reprocessamento.

Para avaliação das dimensões elípticas, utilizando o software *imageJ*, foram desenhadas aproximações da dimensão exata dos depositados e fornecidos pelo software duas medidas de interesse, sendo: uma dimensão maior referente a largura da elipse (eixo Y) e uma dimensão menor referente a altura (eixo Z). Na Tabela 4.16 estão apresentadas as médias das dimensões fornecidas pelo software.

Tabela 4.16 - Média das dimensões das elipses calculadas com os dados fornecidos pelo software ImageJ.

Amostra	Dimensões da Elipse		
	Y (mm)	Z (mm)	Área (mm ²)
1º REP	0,33 ± 0,06	0,22 ± 0,03	0,06 ± 0,01
2º REP	0,39 ± 0,06	0,23 ± 0,02	0,07 ± 0,01
3º REP	0,41 ± 0,08	0,23 ± 0,01	0,07 ± 0,01
4º REP	0,43 ± 0,07	0,23 ± 0,02	0,08 ± 0,01
Comercial	0,48 ± 0,07	0,22 ± 0,02	0,08 ± 0,02

Com os resultados da Tabela 4.16 pode-se constatar que o maior número de ciclos de processamento contribui para uma maior média da dimensão do eixo Y da elipse, saindo de 0,331 mm no CP do 1º ciclo de processamento para 0,430 mm no CP do 4º ciclo de processamento. O aumento da largura (eixo Y) da elipse deve estar associado aos ciclos de processamento que ocasiona a degradação do PETG, isto é, no estado fundido o polímero tem a diminuição de sua capacidade de sustentar as camadas posteriores (maior deformação do formato circular) e o favorecimento da mobilidade das moléculas, ambas situações associadas a redução da viscosidade do polímero. Esses pontos já foram abordados na análise das propriedades reológicas (seção 4.4) e nos resultados obtidos pela técnica de DSC (seção 4.6). Esta informação sobre o aumento da dimensão da largura do depositado é de grande relevância pois está diretamente relacionada a área de contato entre os depositados de diferentes camadas e proporciona uma melhor condição para que as cadeias moleculares possam se difundir entre as camadas, desde que haja condições de temperatura e tempo. Como verificado em estudos da literatura, a adesão entre as camadas é o fator limitante para o desempenho das propriedades mecânicas de peças fabricadas aditivamente e, quanto maior for a resistência desta adesão, melhor deverá ser o desempenho mecânico.

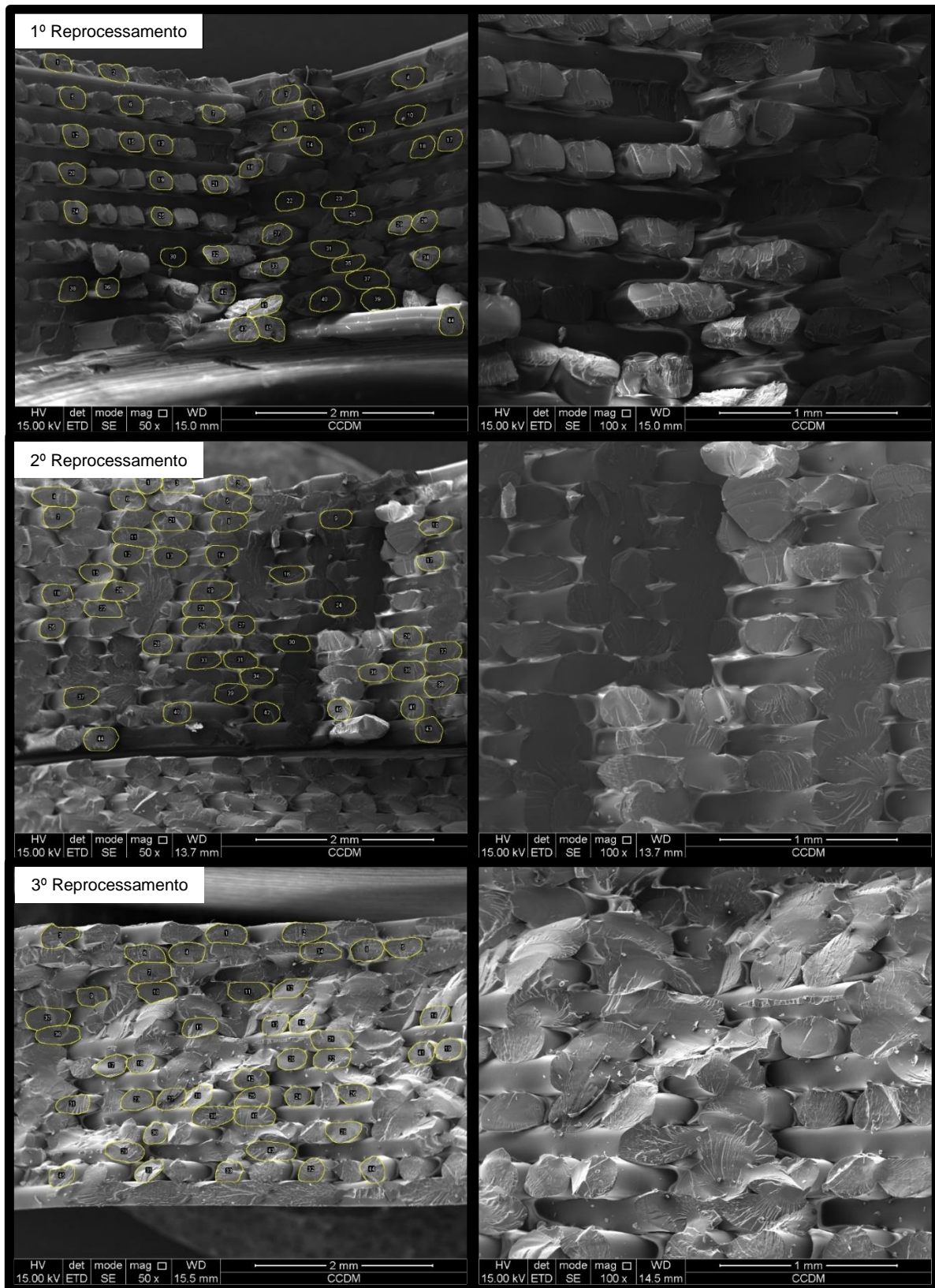


Figura 4.35 - Imagens da seção transversal dos corpos de provas obtidas pelo MEV.

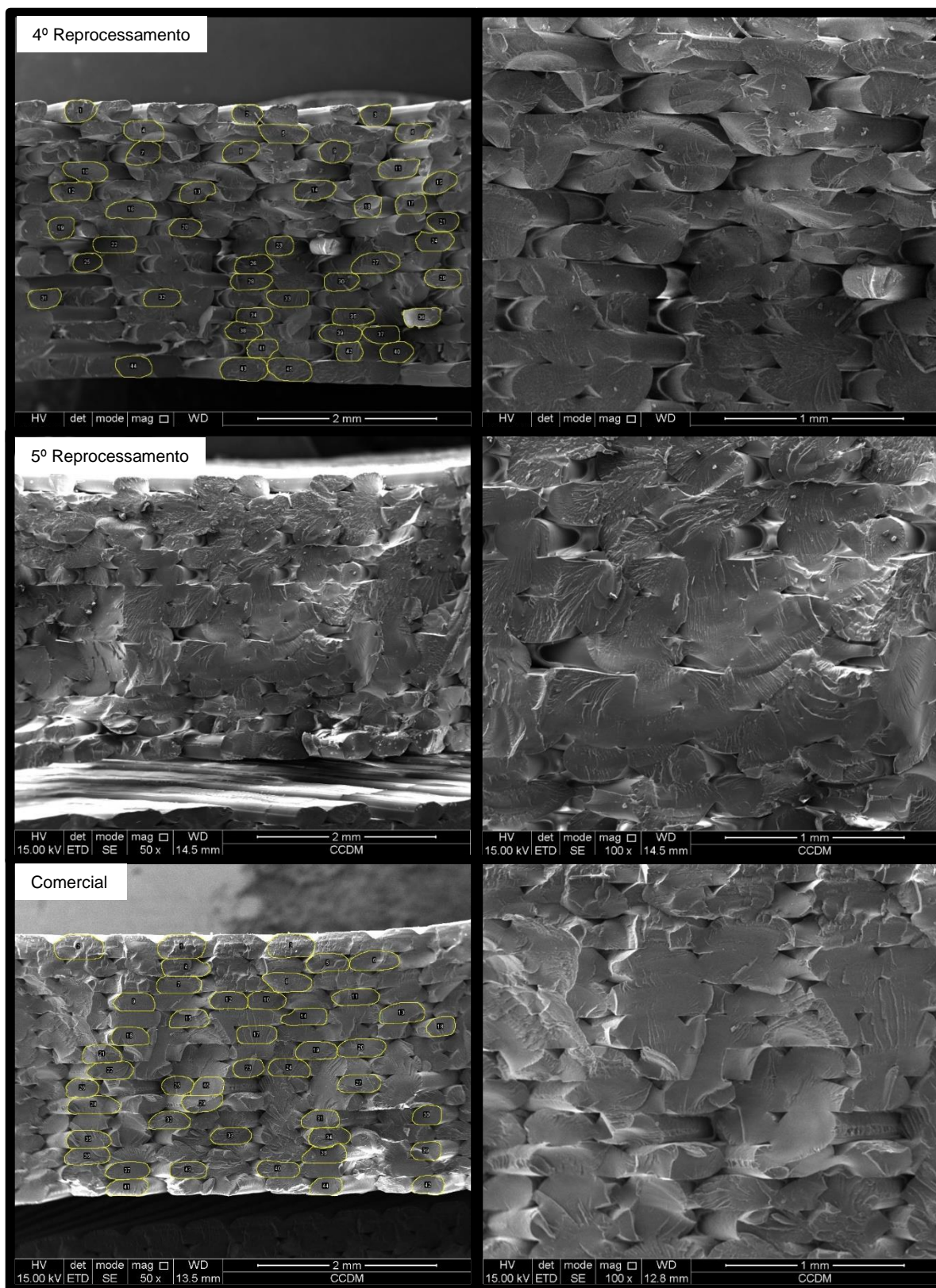


Figura 4.35 continuação - Imagens da seção transversal dos corpos de provas obtidas pelo MEV.

4.6.2 Influência da Variação do Diâmetro dos Filamentos na Resistência à Tração e Massa dos Corpos de Prova

No processo de fabricação dos filamentos buscou-se condições ideais de formato e dimensão dos filamentos, sendo uma circunferência com diâmetro de 1,75 mm e tolerância de $\pm 0,05$ mm. O processo de extrusão é susceptível a causar variações no diâmetro dos filamentos fabricados e, apesar dos esforços realizados através das medições periódicas do diâmetro dos filamentos (com paquímetro digital) após sua saída do sistema de resfriamento e ajustes da velocidade do puxador, o procedimento descrito na seção 3.2.5.3) comprovou que os valores determinados como ideais não foram alcançados e o formato obtido foi elíptico. Essas variações no diâmetro e circularidade dos filamentos fabricados em laboratório tem como consequência variações na área da seção transversal dos filamentos e no fluxo de alimentação de material no cabeçote da impressora 3D durante o processo de Fabricação Aditiva. É possível afirmar a relação entre a área da seção transversal e o fluxo de alimentação pois são grandezas diretamente proporcionais ($Vazão = Velocidade \times \text{Área da Seção Transversal}$). Portanto, este tópico aborda como a variação na área da seção transversal dos filamentos durante a Fabricação Aditiva influenciou na resistência à tração dos corpos de prova produzidos por Fabricação Aditiva.

Os gráficos da Figura 4.36, separados em grupos de corpos de prova fabricados com filamentos de cada ciclo de processamento e o filamento comercial, apresentam os resultados em barras da resistência a tração na ruptura dos corpos de prova. Os dados da área da seção transversal média obtidos durante a fabricação dos 7 corpos de prova, utilizando cada um dos filamentos, foram submetidos a análise de variância (ANOVA) para verificar se existiam diferenças significativas entre essas amostras. Esses valores foram esquematizados em tabelas e disponibilizados no APÊNDICE B.

Com exceção das amostras fabricadas com os filamentos do 2º e 5º reprocessamento, a ANOVA apontou que, para os demais tipos de filamento, 1º, 3º e 4º ciclo de processamento e o filamento comercial, existem diferenças significativas para os valores das áreas da seção transversal medidos durante a fabricação dos 7 corpos de prova. Através do teste Tukey, os 7 corpos de prova,

fabricados com cada filamento específico, foram definidos em grupamentos que podem ser identificados pelas letras apresentadas na base das barras do gráfico.

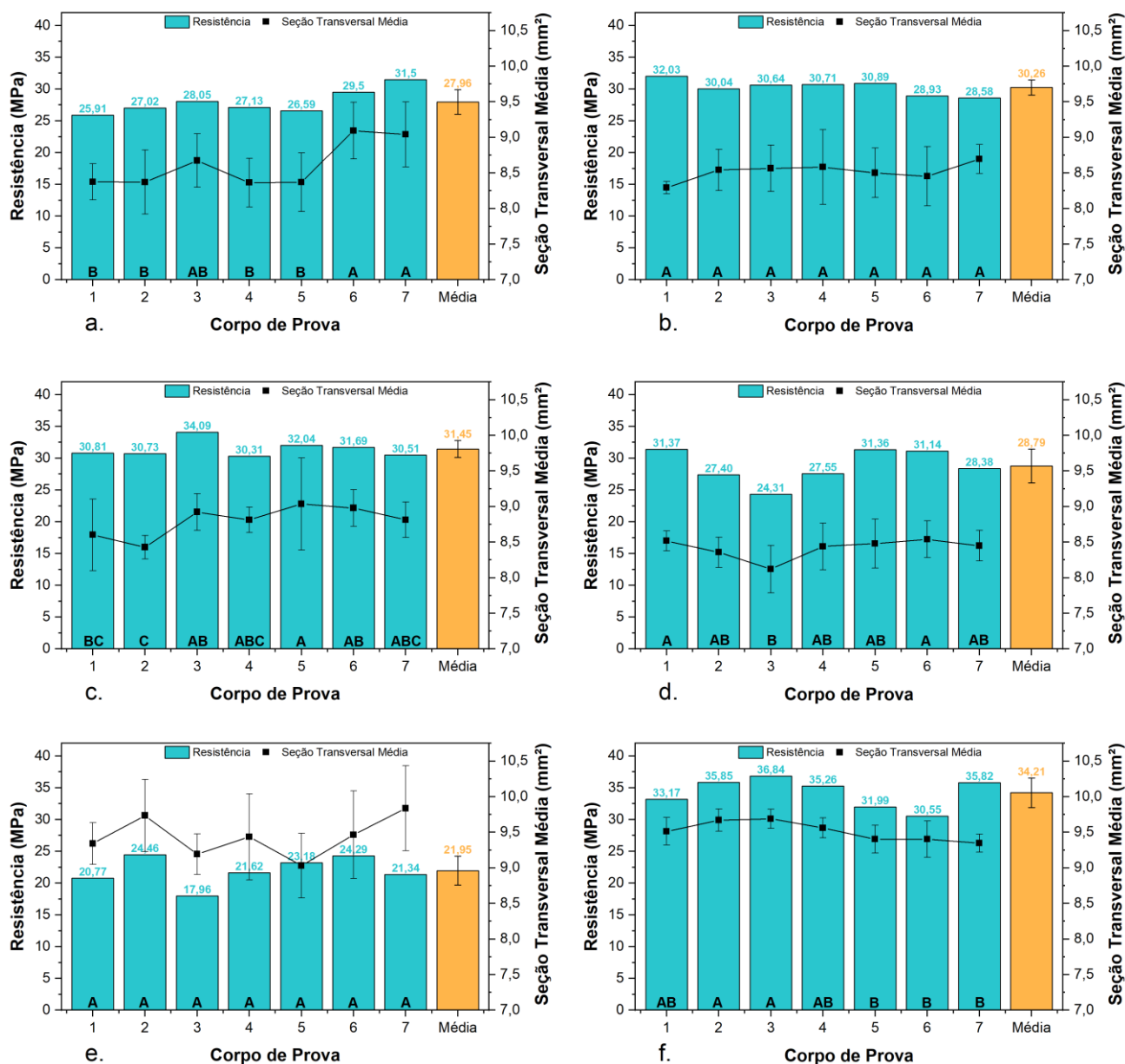


Figura 4.36 - Média da área da seção transversal e resistência à tração de corpos de prova fabricados com os filamentos: a. 1º Reprocessamento; b. 2º Reprocessamento; c. 3º Reprocessamento; d. 4º Reprocessamento; e. 5º Reprocessamento; e. Comercial.

A área de seção transversal ideal dos filamentos ($\pi \times R^2$) deve ser o mais próxima possível do valor de 9,62 mm², utilizando-se para o cálculo o diâmetro

ideal de 1,75 mm. Ao se observar os resultados apresentados nos gráficos da Figura 4.36 é possível constatar que, para um mesmo tipo de filamento, quanto mais próxima a média da área da seção transversal estiver do valor ideal de 9,62 mm², maior é a resistência a tração na ruptura. Esta afirmação é comprovada pois, estatisticamente e para um mesmo tipo de filamento utilizado, existem diferenças significativas entre as áreas da seção transversal dos corpos de prova. A seguir, para cada um dos tipos de filamentos, serão apresentadas as análises desta relação.

Para os corpos de prova fabricados com o filamento do 1º reprocessamento as amostras 6 e 7 pertencem ao grupamento A do teste Tukey, com valores médios de área da seção transversal de 9,094 e 9,042 mm² e de resistência na ruptura de 29,50 e 31,50 MPa, respectivamente. Observa-se que esses valores médios da seção transversal são os mais próximos ao ideal e que apresentam melhor desempenho na resistência à tração na ruptura, sendo ambos acima da média de 27,96 MPa. O corpo de prova 3 foi classificado como grupamento AB e também apresentou resistência à tração da ruptura acima da média. Em relação as demais amostras 1, 2, 4 e 5, pertencentes ao grupamento B, os valores de resistência na ruptura estão abaixo da média, situação que pode ser explicada devido a diminuição da média da área da seção transversal da parte dos filamentos empregados na fabricação desses CPs.

Os corpos de prova fabricados com o filamento do 3º reprocessamento apresentaram uma maior quantidade de grupamentos para as medidas de área da seção transversal do filamento, resultando nos grupos A, AB, ABC, BC e C. Os resultados mostram que os grupamentos A e AB, os que possuem os maiores valores de média da área da seção transversal, foram os que apresentaram maior valor de resistência à tração na ruptura e ficaram acima da média de 31,45 MPa, sendo as amostras 3, 5 e 6 com os valores de 34,09, 32,04 e 31,69 MPa, respectivamente. Os demais corpos de prova 1, 2, 4 e 7 apresentaram valores de resistência à tração na ruptura abaixo da média. Ao se observar as amostras 4 e 7 do grupamento ABC, inesperadamente, é possível notar que, mesmo não sendo as menores médias de área da seção transversal e nem os maiores desvio padrão, esses CPs apresentaram os menores valores de resistência a tração na

ruptura. Pela tendência observada, esperava-se que os menores valores de resistência a tração na ruptura fossem identificados nas amostras 1 e 2 dos grupamentos BC e C, respectivamente. No entanto, a diferença dos valores de resistência para as amostras que ficaram abaixo da média pode ser considerada pequena.

Para os corpos de prova fabricados com o filamento do 4º reprocessamento, observou-se um comportamento similar ao do 1º reprocessamento. As amostras 1 e 6 do grupamento A apresentaram valor de resistência à tração na ruptura de 31,37 e 31,14 MPa respectivamente, sendo acima da média de 28,79 MPa e seguindo a tendência esperada. Em relação as amostras pertencentes ao grupamento AB, apenas a amostra 5 apresentou resistência à tração na ruptura acima da média, com o valor de 31,36 MPa. Já as amostras 2, 4 e 7 ficaram abaixo da média com valores de 27,40, 27,55 e 28,38 MPa, respectivamente. Esta condição do grupamento AB pode ser explicada pois o CP 5 apresentou a maior média da área da seção transversal, o que contribui para um fluxo de material mais próximo do ideal durante a Fabricação Aditiva e que pode ter levado a possuir uma maior resistência a tração na ruptura. Como esperado, a amostra 3 do grupamento B apresentou a menor média da área da seção transversal e o menor valor de resistência à tração na ruptura de 24,31 MPa.

Como já mencionado acima, os CPs fabricados com os filamentos do 2º e 5º ciclo de processamento não apresentaram diferenças significativas em relação as medidas da área da seção transversal média e, portanto, não é possível relacionar diretamente a influência deste quesito na resistência à tração na ruptura. Validando este resultado, é possível identificar a influência da variação da área da seção transversal média dos filamentos na resistência à tração através do índice de correlação entre essas grandezas, calculado utilizando o software Minitab. Na Tabela 4.17 estão os valores do índice de correlação para cada uma das amostras, sendo possível verificar que a resistência à tração é diretamente proporcional a área da seção transversal média dos filamentos. Conforme mencionado no início deste parágrafo, as

exceções são os CPs fabricados com o 2º e o 5º ciclo de processamento, apresentando correlação negativa e de baixa magnitude, respectivamente.

Tabela 4.17 - Índice de correlação entre a resistência à tração e a área da seção transversal média.

Amostra	Coefficiente de Correlação
1º REP	0,915
2º REP	-0,652
3º REP	0,510
4º REP	0,913
5º REP	0,300
Comercial	0,610

Ainda em relação aos filamentos obtidos no 2º e 5º ciclo de processamento é possível notar uma distinção entre as amostras ao se comparar o desvio padrão das medidas das áreas da seção transversal com o desvio padrão dos resultados obtidos do ensaio de tração. Na Tabela 4.18 são apresentados os valores de desvio padrão da média das áreas e de resistência à tração na ruptura dos CPs fabricados com os filamentos do 2º e 5º ciclo de processamento.

Tabela 4.18 - Dados de desvio padrão da média das áreas e da resistência a tração na ruptura dos CPs fabricados com os filamentos do 2º e 5º.

Desvio Padrão	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6	CP 7	Tração
2º REP	0,086	0,289	0,325	0,524	0,348	0,415	0,202	1,191
5º REP	0,294	0,505	0,286	0,604	0,453	0,615	0,597	2,276

A partir dos dados da Tabela 4.18 pode-se constatar que, como no caso do 5º reprocessamento, maiores valores de desvio padrão da média das áreas geram um maior desvio padrão nos resultados do ensaio de tração. Vale ressaltar que, durante o processo de extrusão para fabricação do filamento obtido no 5º reprocessamento, houve maior dificuldade na estabilização do diâmetro, sendo possível verificar visualmente variações significativas em algumas partes do filamento.

Para análise dos CPs fabricados com o filamento de PETG comercial, mesmo que as variações no diâmetro se mostraram dentro do que é considerado adequado para a fabricação aditiva, isto é, variações máximas de $\pm 0,05$ mm, as amostras apresentaram uma variância significativa na ANOVA e grupamentos distintos no teste Tukey em relação a área da seção transversal, sendo A, AB e B. As amostras 2 e 3 pertencem ao grupamento A, com valores médios de área da seção transversal de 9,670 e 9,688 mm² e de resistência na ruptura de 35,85 e 36,84 MPa, respectivamente. Observa-se que esses valores médios da seção transversal foram os maiores dentre todos os CPs e também apresentam os melhores desempenho na resistência a tração na ruptura, sendo ambos acima da média de 34,21 MPa. Deste modo, é possível apontar que variações no diâmetro até + 0,05 mm (valores maiores que 1,75 mm e área da seção transversal acima de 9,62 mm²) são mais indicadas para um melhor desempenho na resistência a tração na ruptura. Sobre as amostras pertencentes ao grupamento AB, o CP 4 apresentou resistência à tração na ruptura acima da média, com o valor de 35,26 MPa e o CP 1 ficou abaixo da média, com valor de 33,17 MPa. Esta condição do grupamento AB pode ser explicada através de 2 fatos: 1) o CP 4 apresentou maior média da área da seção transversal, ocasionando um fluxo de material mais próximo do ideal durante a fabricação aditiva; 2) o CP 4 teve menor valor do desvio padrão relativo a área da seção transversal, contribuindo para um fluxo mais constante; ambas as situações podem ter contribuído para uma maior resistência à tração na ruptura do CP 4 em comparação ao CP 1. Por fim, acerca do grupamento B, os CPs 5 e 6 apresentaram as menores médias da área da seção transversal e, como esperado, os menores valores de resistência à tração na ruptura de 31,99 e 30,55 MPa, respectivamente. Exceção a esta ocasião do grupamento B foi o CP 7 que, apesar de possuir a menor média de área da seção transversal dentre todas as amostras, teve o terceiro melhor desempenho na resistência à tração na ruptura. Entretanto, o CP 7 teve o menor valor do desvio padrão (0,1272) relativo à média área da seção transversal e pode ter sido esse o quesito que ocasionou o seu bom desempenho.

A influência da variação da área da seção transversal média dos filamentos na massa dos corpos de prova fabricados aditivamente pode ser analisada através do índice de correlação entre as grandezas, da mesma forma como realizado para a resistência à tração. A Tabela 4.19 apresenta os dados da massa dos 7 corpos de prova fabricados com cada um dos filamentos, 1º ao 5º ciclo de processamento e filamento comercial, e a Tabela 4.20 apresenta os valores do índice de correlação entre a área da seção transversal média dos filamentos e a massa dos corpos de prova.

Tabela 4.19 - Valores de massa em gramas dos 7 corpos de provas fabricados com cada um dos filamentos.

Corpo de prova	1º REP	2º REP	3º REP	4º REP	5º REP	Comercial
1	8,68	8,90	9,11	9,02	9,89	9,45
2	8,73	8,81	9,09	9,11	9,83	9,57
3	8,92	8,85	9,18	8,81	9,87	9,62
4	8,77	8,83	9,05	8,87	9,72	9,48
5	8,60	8,94	9,38	9,00	9,64	9,47
6	9,23	8,98	9,33	8,98	9,81	9,48
7	9,42	8,88	9,23	9,20	9,75	9,45
Média	8,91	8,89	9,20	9,00	9,79	9,50
Desvio Padrão	0,31	0,06	0,12	0,13	0,09	0,07

Tabela 4.20 - Índice de correlação entre a área da seção transversal média dos filamentos e a massa dos corpos para todas as amostras.

Amostra	Coefficiente de Correlação
1º REP	0,958
2º REP	-0,401
3º REP	0,748
4º REP	0,454
5º REP	0,195
Comercial	0,836

Como já esperado e observado para a correlação com a resistência à tração, para os CPs fabricados com os filamentos do 2º e 5º ciclo de processamento, que não apresentaram diferenças estatísticas significativas, a correlação entre a área da seção transversal dos filamentos e a massa dos CPs não pode ser constatada. Entretanto, para as demais amostras é possível afirmar

que as grandezas são diretamente proporcionais, ou seja, maiores áreas de seção transversal dos filamentos implicam em CPs com maiores massas. O resultado está de acordo com o esperado pois o maior valor da área da seção transversal média está vinculado a um maior fluxo de alimentação de material no processo de Fabricação Aditiva. Para melhor visualização, os dados da área da seção transversal média e a massa dos 7 corpos de prova fabricados com cada um dos filamentos estão ilustradas nos gráficos da Figura 4.37.

Sendo assim, nesta seção determinou-se que a vazão próxima da ideal, considerando diâmetro do filamento de 1,75 mm, e a constância na alimentação são condições determinantes para a resistência mecânica de objetos fabricados aditivamente. Ambas as condições contribuem diretamente para que a quantidade ideal de material preencha o volume interno das peças, beneficiando a adesão entre filamentos adjacentes (mesma camada) e a adesão entre as camadas, ou seja, favorece os fatores considerados na literatura como os mais importantes para as propriedades mecânicas de peças impressas por serem as regiões críticas e limitantes de desempenho das propriedades mecânicas [13,53,70].

Ressalta-se que os trabalhos da literatura com foco na produção de filamentos não realizam nenhum tipo de análise referente a influência da variação do diâmetro dos filamentos e massa dos CPs nas propriedades mecânicas, portanto, este trabalho apresenta informações relevantes que podem ser utilizadas para uma nova rota de análise sobre fatores que interferem nas propriedades mecânicas de peças fabricadas aditivamente, principalmente para trabalhos que utilizam filamentos fabricados em laboratório.

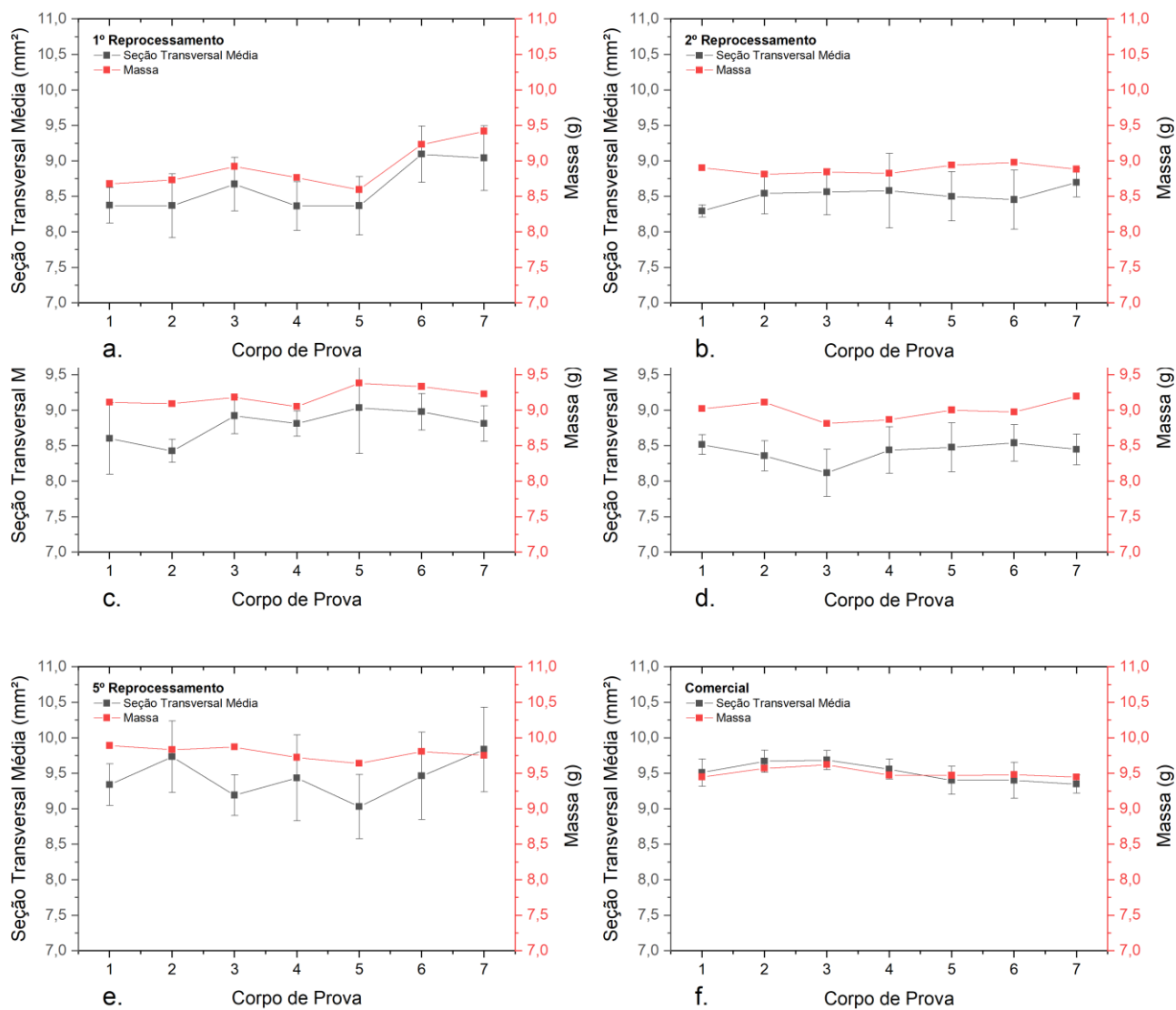


Figura 4.37 - Relação da seção transversal média dos filamentos com a massa dos CPs fabricados com os filamentos: a. 1º Reprocessamento; b. 2º Reprocessamento; c. 3º Reprocessamento; d. 4º Reprocessamento; e. 5º Reprocessamento; f. Comercial.

4.6.3 Resistência à Tração e Módulo de Elasticidade

Após a determinação da influência da variação do diâmetro no resultado de resistência à tração e massa dos CPs na seção anterior, para a análise comparativa da resistência à tração ($\sigma_{\text{máx}}$) e módulo de elasticidade (E) entre amostras, foram retirados 2 corpos de prova de cada grupo de amostras (grupos: 1º ao 5º ciclo de processamento e filamento comercial) que apresentaram as menores médias da seção transversal, ou seja, que ficaram mais distante do ideal de 9,62 mm², considerando o diâmetro de 1,75 mm. Deste modo, a retirada dos 2 CPs com menor média da área da seção transversal teve como objetivo diminuir a influência da variação do diâmetro na média da resistência à tração para a avaliação entre os grupos de CPs. Ressalta-se que, mesmo com a retirada de 2 corpos de prova de cada grupo de CPs, a quantidade de 5 corpos de prova restantes atende ao mínimo exigido pela norma ASTM D638 - Tipo I. A seguir, na Tabela 4.21, estão destacados em vermelho os CP que foram desconsiderados para a análise nesta seção.

Tabela 4.21 - Valores das médias da área da seção transversal e seus respectivos desvios padrão para cada grupo de amostra.

Corpo de Prova	Média da área da seção transversal \pm desvio padrão					
	1º REP	2º REP	3º REP	4º REP	5º REP	Comercial
1	8,38 \pm 0,25	8,29 \pm 0,09	8,60 \pm 0,50	8,52 \pm 0,14	9,76 \pm 0,29	9,51 \pm 0,19
2	8,37 \pm 0,45	8,54 \pm 0,30	8,43 \pm 0,16	8,36 \pm 0,21	9,73 \pm 0,51	9,67 \pm 0,16
3	8,67 \pm 0,38	8,56 \pm 0,33	8,92 \pm 0,23	8,12 \pm 0,33	9,19 \pm 0,29	9,69 \pm 0,14
4	8,37 \pm 0,34	8,58 \pm 0,52	8,81 \pm 0,18	8,44 \pm 0,33	9,44 \pm 0,60	9,56 \pm 0,14
5	8,37 \pm 0,41	8,50 \pm 0,35	9,04 \pm 0,34	8,48 \pm 0,34	9,03 \pm 0,45	9,40 \pm 0,20
6	9,09 \pm 0,40	8,45 \pm 0,42	8,98 \pm 0,26	8,54 \pm 0,26	9,46 \pm 0,62	9,40 \pm 0,26
7	9,04 \pm 0,46	8,70 \pm 0,20	8,81 \pm 0,25	8,45 \pm 0,22	9,84 \pm 0,58	9,35 \pm 0,13

Com as desconsiderações dos CPs, conforme indicado acima, elaborou-se o gráfico das médias da resistência máxima à tração ($\sigma_{\text{máx}}$) e dos módulos de elasticidade (E) para os CPs restantes de cada grupo, apresentados na Figura 4.38. Na sequência, a Tabela 4.22 apresenta os valores médios de $\sigma_{\text{máx}}$ (MPa) e E (MPa) e seus respectivos grupamentos obtidos da análise Tukey.

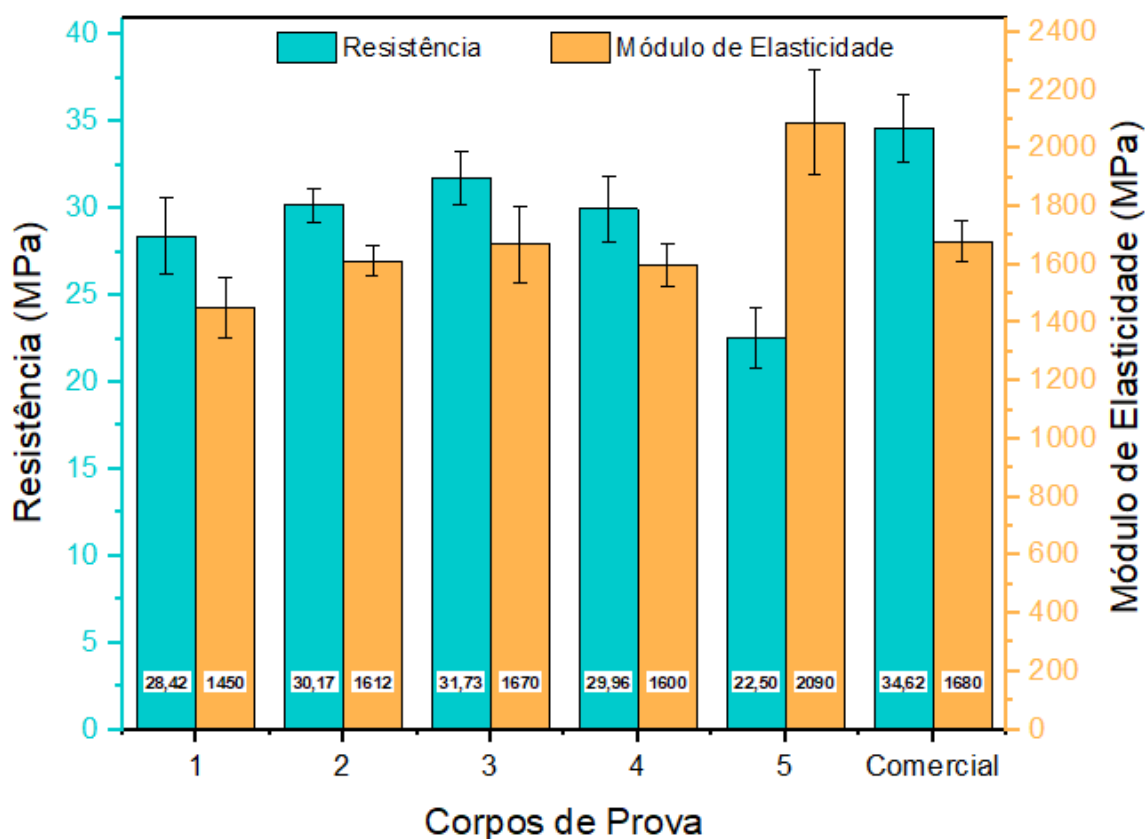


Figura 4.38 - Média da resistência à tração ($\sigma_{\text{máx}}$) e módulo de elasticidade (E).

Tabela 4.22 - Valores médios de $\sigma_{\text{máx}}$ (MPa) e E (MPa) e seus respectivos grupamentos obtidos no teste Tukey.

Amostras	Média $\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	Tukey ($\sigma_{\text{máx}}$)	Média E (MPa)	Tukey (E)
1º REP	28,42	B	1450	C
2º REP	30,17	B	1612	BC
3º REP	31,73	AB	1670	B
4º REP	29,96	B	1600	BC
5º REP	22,50	C	2090	A
Comercial	34,62	A	1680	B

Para ambas as propriedades, $\sigma_{\text{máx}}$ e E, verifica-se que o ciclo de processamento interfere diretamente nos resultados. A respeito da resistência máxima à tração, o teste Tukey comprovou a interferência do ciclo de processamento e apontou 4 grupamentos distintos. As amostras que apresentaram os melhores desempenhos foram as fabricadas com o filamento comercial e com o filamento do 3º ciclo de processamento do PETG,

pertencentes aos grupamentos A e AB, respectivamente, mostrando que possuem semelhança de desempenho entre si. As amostras do 1º, 2º e 4º ciclo de processamento apresentaram desempenho intermediário, sendo todas pertencentes ao grupamento B. Por fim, a amostra com o pior desempenho foi a do 5º ciclo de processamento pertencente ao grupamento C. Em resumo, inicialmente o PETG utilizado neste trabalho tem um desempenho intermediário com tendência de aumento de desempenho com o aumento do ciclo de processamento, chegando ao seu maior desempenho com os CPs fabricados com os filamentos do 3º ciclo de processamento. Com o avanço do processamento o desempenho volta a diminuir no 4º ciclo e chega ao seu menor desempenho com o filamento do 5º ciclo de processamento. É importante enfatizar que, exceto o filamento do 5º ciclo de processamento, os filamentos produzidos a partir de aparas de chapas de PETG apresentaram um desempenho comparável ao filamento de PETG comercial, com destaque para o filamento do 3º ciclo de processamento. Este fato confirma o cumprimento de um dos objetivos deste estudo de reaproveitar um material que seria possivelmente descartado em aterro sanitário e utilizá-lo para a produção de filamentos destinados à Manufatura Aditiva por extrusão de material, possuindo características satisfatórias para esta aplicação, isto é, facilidade para deposição do material, qualidade dimensional e boas propriedades mecânicas.

Diferente da resistência à tração, o módulo de elasticidade apresenta uma tendência de crescimento em função do aumento do número de reprocessamentos, tendo como maior média os CPs fabricados com o filamento do 5º ciclo de processamento. O módulo de elasticidade está relacionado a rigidez do material e seu aumento pode estar associado à degradação do polímero e à tendência do aumento da cristalinidade atingida pelas amostras mais degradadas devido ao favorecimento da mobilidade das moléculas e do processo de cristalização. Em relação aos CPs fabricados com o filamento de PETG comercial utilizado para comparação, verifica-se que a média do módulo de elasticidade é similar a dos CPs fabricados com o filamento do 3º ciclo de processamento, ambos pertencentes ao grupamento B, situação também constatada na análise da resistência à tração. Isso mostra que, em relação as

propriedades mecânicas, o desempenho do filamento comercial de PETG é equiparável ao filamento obtido no 3º ciclo de processamento.

Para sequência da discussão dos resultados das propriedades mecânicas é necessário considerar algumas características do polímero como sua estrutura molecular, massa molar, comportamento reológico, cinética de cristalização, além de características do processo de Fabricação Aditiva como a temperatura de impressão e taxa de resfriamento do material, arquitetura de construção da peça, intensidade da taxa de cisalhamento que pode orientar as cadeias moleculares e favorecer a cristalização, variações no fluxo de alimentação de material e demais fatores de interesse. Para este trabalho muitas das condições citadas foram mantidas iguais para a fabricação dos corpos de prova com os diferentes filamentos, contudo, alguns fatores foram modificados devido ao processo de produção dos filamentos em laboratório e aos ciclos de processamento para simulação da reciclagem. Assim, na sequência será discutido como estes dois quesitos podem ter influenciado nas propriedades mecânicas das amostras para os diferentes filamentos.

Iniciando pela ação do processo de fabricação dos filamentos, na seção anterior (4.6.2) analisou-se a interferência da variação do diâmetro dos filamentos produzidos em laboratório na resistência à tração na ruptura e massa dos CPs para um mesmo grupo de amostra, sendo diferente do proposto para esta seção que visa a análise comparativa entre os diferentes grupos de amostras fabricadas com os filamentos obtidos do 1º ao 5º ciclo de processamento e o filamento comercial. Apesar da retirada de 2 CPs de cada um dos grupos de amostra para diminuir a influência da variação do diâmetro dos filamentos dentro de um mesmo grupo, ao se realizar uma análise de variância (ANOVA) e teste Tukey para as massas entre os diferentes grupos de amostras constata-se a existência de diferenças estatísticas significativas. Na Tabela 4.23 estão os valores de massa para os CPs fabricados com cada um dos filamentos, os valores médios de massa e os grupamentos obtidos no teste Tukey.

Tabela 4.23 - Valores de massa e sua média para os CPs fabricados com cada um dos filamentos e os grupamentos obtidos no teste Tukey.

Corpo de Prova	Massa (gramas)					Comercial
	1º REP	2º REP	3º REP	4º REP	5º REP	
1	8,68	8,81	9,18	9,02	9,89	9,45
2	8,92	8,85	9,05	8,87	9,83	9,57
3	8,77	8,83	9,38	9,00	9,72	9,62
4	9,23	8,94	9,33	8,98	9,81	9,48
5	9,42	8,88	9,23	9,20	9,75	9,47
Média	9,00	8,86	9,24	9,01	9,80	9,52
Desvio padrão	0,03	0,05	0,13	0,11	0,07	0,07
Grupamento	CD	D	BC	CD	A	AB

No estudo de Tanikella et.al (2017) para diversos materiais, incluindo o PETG (com nome comercial de T-Glase®), foi avaliada a influência da variação da massa de corpos de prova fabricados aditivamente na resistência à tração e sugerido o aumento desta propriedade em função de maiores massas dos CPs. No entanto, os autores não consideraram fatores essenciais para a análise como a variação da massa molar, comportamento reológico do material e cristalinidade, o que inviabiliza a possibilidade de se avaliar qual a real intensidade da influência da massa. Com resultado oposto, Santana (2019) ao avaliar os polímeros PETG e PLA verificou que o aumento na quantidade de depositado não pode ser vinculado a um impacto relevante nas propriedades mecânicas das peças fabricadas aditivamente. Para este trabalho, com foco na produção de filamentos de PETG a partir de ciclos de processamento, verifica-se uma concordância com o trabalho de Santana (2019), pois os 2 grupos de amostras que apresentaram as maiores médias de massa dos CPs ficaram em posições opostas em relação a resistência à tração, sendo os CPs do filamento comercial com o melhor desempenho de resistência à tração e os CPs do filamento do 5º ciclo de processamento com o menor. Outro fator que corrobora com esta suposição é que os CPs fabricados com os filamentos do 1º e 4º ciclo de processamento pertencem a grupamentos diferentes em relação a massa, BC e C, respectivamente, sendo o CPs dos filamentos do 1º ciclo de processamento com a maior média de massa. Porém, o teste Tukey realizado para as médias de resistência à tração para essas mesmas amostras apontam

que os CPs fabricados com esses filamentos pertencem ao mesmo grupamento B (Tabela 4.22), sendo os CPs do filamento do 4º ciclo de processamento ligeiramente maior que do 1º ciclo. Assim, para este trabalho a possível influência da variação de massa dos CPs entre os diferentes grupos de amostras não será considerado um fator de influência determinante para a análise comparativa das propriedades mecânicas.

A influência dos ciclos de processamento a que o PETG foi submetido nas propriedades mecânicas será fundamentada pelas análises das propriedades reológicas e cristalinidade do polímero, discutidas nas seções 4.3) e 4.5), respectivamente. Observou-se nas análises das propriedades reológicas e nos resultados do DSC um expressivo indício de redução da massa molar de acordo com aumento do número de ciclos de processamento impostos ao PETG, sendo deduzido principalmente: pela diminuição na viscosidade em função da taxa de cisalhamento no platô newtoniano (baixas taxas de cisalhamento); redução do comportamento elástico (G') e viscoso (G'') do material na análise das propriedades reológicas dinâmicas; aumento da deformação total (γ_{total}) no ensaio de fluência e recuperação; aumento da temperatura do pico de cristalização (T_c^p) durante o resfriamento no ensaio de DSC; diminuição do tempo para alcançar 50% da cristalinidade relativa ($t_{1/2}$); e aumento da cristalinidade obtida dos CPs fabricados aditivamente. Portanto, as principais características do material que governam as propriedades mecânicas na Fabricação Aditiva em função do número de ciclos de processamentos podem ser o favorecimento do fluxo viscoso (movimentação molecular) e o processo de cristalização do polímero.

Como discutido na seção 4.3), o polímero é submetido a altas taxas de cisalhamento durante sua passagem pelo bico da impressora, no entanto, consegue relaxar essas tensões antes de ser depositado para a fabricação da peça. Apesar de relaxar as tensões de cisalhamento, o polímero tem a sua viscosidade relacionada diretamente com o escoamento do material no processo de deposição de camadas na Fabricação Aditiva. Os vazios presentes nas peças fabricadas aditivamente são intrínsecos ao processo, podendo ser reduzidos pelo o aumento do fluxo viscoso (redução da viscosidade) que contribui para o

preenchimento dos espaços vazios pelo material. Tal situação é o primeiro fator necessário para a adesão entre as camadas devido a maior área de contato e possibilidade de difusão molecular [71,103,104]. As imagens obtidas pelo MEV da seção transversal dos CPs submetidos a fratura criogênica, apresentadas na seção 4.6.1), mostram que o maior número de ciclos de processamento contribui para a diminuição da viscosidade do material e maior preenchimento dos vazios internos do CP, evidenciado pela maior dimensão da largura (eixo Y) dos depositados com formato elíptico e dificuldade da identificação do formato dos filamentos através das imagens devido a fusão entre os filamentos depositados. Essa condição de impossibilidade de identificação dos depositados atinge seu auge justamente no CP fabricado com o filamento obtido do 5º ciclo de processamento, sugerido como a amostra que mais sofreu degradação e redução da massa molar. Apesar da maior área de contato entre depositados de diferentes camadas, a possibilidade do aumento da resistência da adesão entre os depositados (adjacente e entre camadas) depende da difusão molecular que ocorre quando as condições de temperatura e tempo são suficientes. Além disso, caso a difusão molecular ocorra, a resistência da adesão entre as camadas será atingida se o comprimento das cadeias moleculares for suficiente para fornecer resistência quando submetidas a uma tensão. Neste aspecto, Levenhagen e Dadmun (2017) ao estudar blendas bimodais de PLA com frações quantificadas de PLA de baixo peso molecular constataram que o favorecimento da resistência à tração pela difusão das cadeias moleculares é limitado e dependente de um comprimento molecular suficiente para suportar a aplicação de tensões.

Para os CPs fabricados neste trabalho, com ângulo de varredura de $\pm 45^\circ$, a adesão entre os depositados adjacentes pode ter significativa contribuição na resistência à tração, pois durante o ensaio a interface entre depositados adjacentes sofre a ação de uma componente de força. Deste modo, parte da explicação para o comportamento de crescimento da resistência à tração do 1º para o 3º ciclo de processamento e posterior redução até o 5º ciclo de processamento pode ser o aumento da difusão molecular devido a degradação das moléculas, que a partir do 4º ciclo de processamento tem as suas cadeias poliméricas diminuídas numa intensidade responsável por reduzir a capacidade

de resistir as tensões no ensaio de resistência à tração. Além disso, comprova-se tal afirmação pois a imagem do MEV referente ao CP fabricado com o filamento comercial apresenta uma fácil distinção do formato e posição dos depositados e, ainda assim, foi a amostra que apresentou o maior média de resistência à tração.

Outro fator que pode interferir no comportamento mecânico das amostras é a cristalização do polímero, pois simultaneamente ao processo de difusão das cadeias poliméricas entre os depositados (adjacentes e entre camadas) ocorre a difusão das moléculas para a superfície dos cristais. Ao serem incorporadas na região cristalina, as moléculas do polímero têm sua mobilidade reduzida devido às elevadas forças de interação intermoleculares. Todavia, Levenhagen e Dadmun (2017) e Luzanin et.al (2019) concluíram em seus estudos com PLA que não há relação entre as propriedades mecânicas e a cristalinidade alcançadas pelas peças no processo de Fabricação Aditiva. Luzanin et.al (2019) complementam que para polímeros com baixa cristalinidade as características relacionadas a mesoestrutura da peça, como área de contato e a difusão molecular entre os depositados, desempenham papel principal nas propriedades mecânicas. Na seção 4.5.2) determinou-se pelo modelo de Jeziorny que para todas as amostras a morfologia dos esferulitos se mantém a mesma. Na seção 4.5.3) foi constatado que a cristalinidade atingida pelos CPs fabricados com os diferentes filamentos pode ser considerada baixa, com valores entre 11,43 e 18,49 %. Para as amostras fabricadas com os filamentos do 1º, 2º e 3º ciclo de processamento a diferença de cristalinidade é muito pequena e está dentro dos desvios da técnica de DSC. Para as amostras do 4º e 5º ciclo de processamento observou-se uma tendência de aumento da cristalinidade que pode ter reduzido a resistência à tração devido a redução da mobilidade das cadeias poliméricas para a difusão entre os depositados, diminuindo a resistência de adesão entre as camadas. Entretanto, a diferença de cristalinidade entre os CPs fabricados com os filamentos do reprocessamento pode ser considerada muito pequena para influenciar significativamente na mobilidade das moléculas para a difusão entre os depositados.

Deste modo, conclui-se que para este trabalho a influência da variação da viscosidade e massa molar do PETG decorrentes da degradação termomecânica sofrida pelo material devem ser os principais fatores que interferem no desempenho da resistência à tração dos corpos de prova fabricados aditivamente com os filamentos obtidos do 1º ao 5º ciclo de processamento. O melhor desempenho é alcançado quando o polímero possui cadeias poliméricas com mobilidade suficiente para a difusão entre os depositados e com capacidade para sustentar as tensões impostas a peça. Para este trabalho, os CPs fabricados com o filamento obtido do 3º ciclo de processamento apresentaram a melhor relação entre a mobilidade e resistência oferecida pelas cadeias poliméricas.

4.6.4 Qualidade dimensional do padrão de calibração

Neste trabalho foram fabricados a temperatura de 245°C os modelos #3Dbenchy com os filamentos obtidos do 1º ao 5º ciclo de processamento e com o filamento comercial, sendo medidas as seguintes partes: diâmetro interno (I) e externo (II) do furo da chaminé, diâmetro interno do tubo do escovém (III), largura da caixa presente no convés (IV), janela retangular frontal (Va= Altura, Vb= largura) e diâmetro interno da janela circular traseira (VI). Através dessas medidas, apresentadas na Tabela 4.24, foi possível realizar uma comparação entre os modelos fabricados com cada um dos filamentos e as dimensões nominais definidas no modelo digital. Para melhor visualização, essas medidas foram utilizadas para a elaboração do gráfico da Figura 4.39.

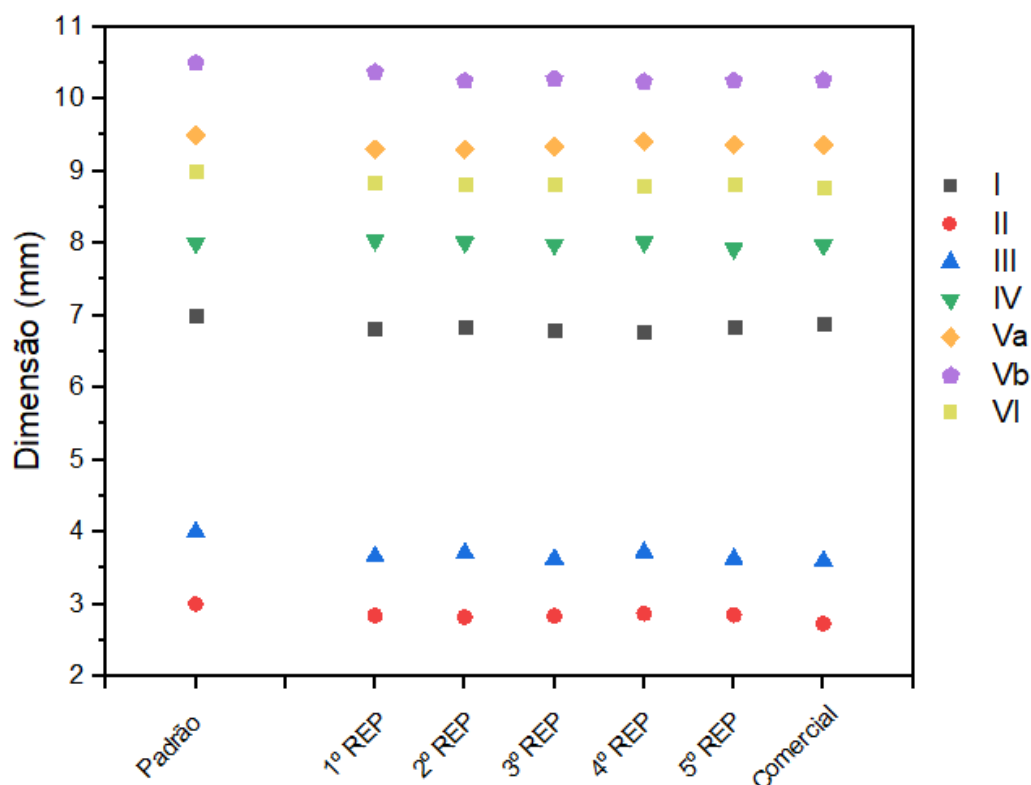


Figura 4.39 - Gráfico para comparação entre as medidas das partes do modelo #3DBenchy para os diferentes filamentos.

Tabela 4.24 - Medidas das partes do modelo #3DBenchy para os diferentes filamentos.

Parte medida	Nominal	1º REP	2º REP	3º REP	4º REP	5º REP	Comercial
externo chaminé (I)	7	6,81	6,85	6,80	6,78	6,84	6,88
interno chaminé (II)	3	2,84	2,82	2,84	2,87	2,85	2,73
interno tubo escovém (III)	4	3,66	3,71	3,63	3,72	3,63	3,60
largura caixa convés (IV)	8	8,04	8,01	7,98	8,01	7,92	7,97
janela retang. frontal (Va)	9,5	9,27	9,27	9,34	9,39	9,37	9,38
janela retang. frontal (Vb)	10,5	10,37	10,25	10,28	10,24	10,25	10,26
interno janela traseira (VI)	9	8,84	8,82	8,83	8,79	8,82	8,77

Os parâmetros de processo, projeto de produto e as propriedades do material e do filamento são fatores determinantes na precisão dimensional e resolução das peças fabricadas aditivamente [13]. O principal fator atuante neste trabalho são as propriedades do material, como as características reológicas e térmicas já verificadas anteriormente, que foram variadas devido à degradação

gerada pelos ciclos de processamento impostos ao PETG. Todos os modelos fabricados com os diferentes filamentos apresentaram uma pequena variação dimensional em relação aos valores nominais, sendo que para todos os modelos os valores são menores que o nominal preestabelecido. No entanto, a comparação entre os modelos fabricados com os diferentes filamentos mostra que as medidas são muito próximas, inclusive em relação ao filamento comercial, e não apontam nenhuma tendência de variação em função da mudança das propriedades do PETG decorrente da degradação. Deste modo, apesar da influência da degradação nas propriedades reológicas e térmicas do PETG, para as condições de parâmetros de processo definidas neste trabalho, as variações dessas propriedades não foram determinantes para a estabilidade dimensional dos modelos fabricados com os diferentes filamentos obtidos dos ciclos de processamento. Esta conclusão é diferente da obtida no trabalho de Sanchez (2018), o qual determinou que para partes de construção sem apoio (buraco ou ponte, quando apenas as extremidades são apoiadas) a estabilidade dimensional é significativamente dependente da resistência do fundido do polímero, diretamente relacionada a G' e pela deformação recuperável.

Na Figura 4.40 são apresentadas fotos das partes que foram medidas para o comparativo entre os diferentes filamentos, bem como outras partes relevantes. Iniciando por uma análise generalista, todos os padrões de calibração produzidos com os filamentos de laboratório obtidos dos ciclos de processamento apresentaram qualidade dimensional e superficial satisfatória, sendo comparáveis ao filamento comercial. Além disso, através da observação detalhada das fotos é possível notar que os modelos se tornam mais opacos em função do maior número de ciclos de processamento a que o PETG foi submetido, indicando que a cristalização do polímero foi favorecida de acordo com o aumento do número de ciclos de processamentos. Essa tendência de favorecimento da cristalização foi verificada na análise da cristalinidade dos corpos de prova fabricados aditivamente (seção 4.5.3), apesar da diferença no fluxo térmico durante a fabricação de um corpo de prova em comparação ao #3Dbenchy. Destaca-se que para a parte do casco, retratadas nas Figuras b-I a b-VI, a qualidade superficial dos padrões de calibração produzidos com os

filamentos dos ciclos de processamento foi superior à do filamento comercial, sendo utilizados os mesmos parâmetros de processo. Ainda em relação ao casco dos modelos, verifica-se que ao utilizar o filamento do 1º ciclo de processamento e o filamento comercial a região próxima a base da parte frontal do casco apresenta uma irregularidade superficial significativa. Durante a produção destes dois modelos foi constatado um comportamento de contração da parte frontal onde ocorre a junção da divisa das laterais do casco (bico frontal do casco), fato responsável pela irregularidade observada. Esta contração deve estar vinculada ao comportamento elástico dessas duas amostras devido a tendência de recuperação da deformação sofrida pelo PETG durante a sua deposição. Esta situação corrobora com o fato de que, dentre as amostras avaliadas neste estudo, as amostras do 1º ciclo de processamentos e do filamento comercial apresentaram os maiores valores de G' e menor deformação total no ensaio de fluência.

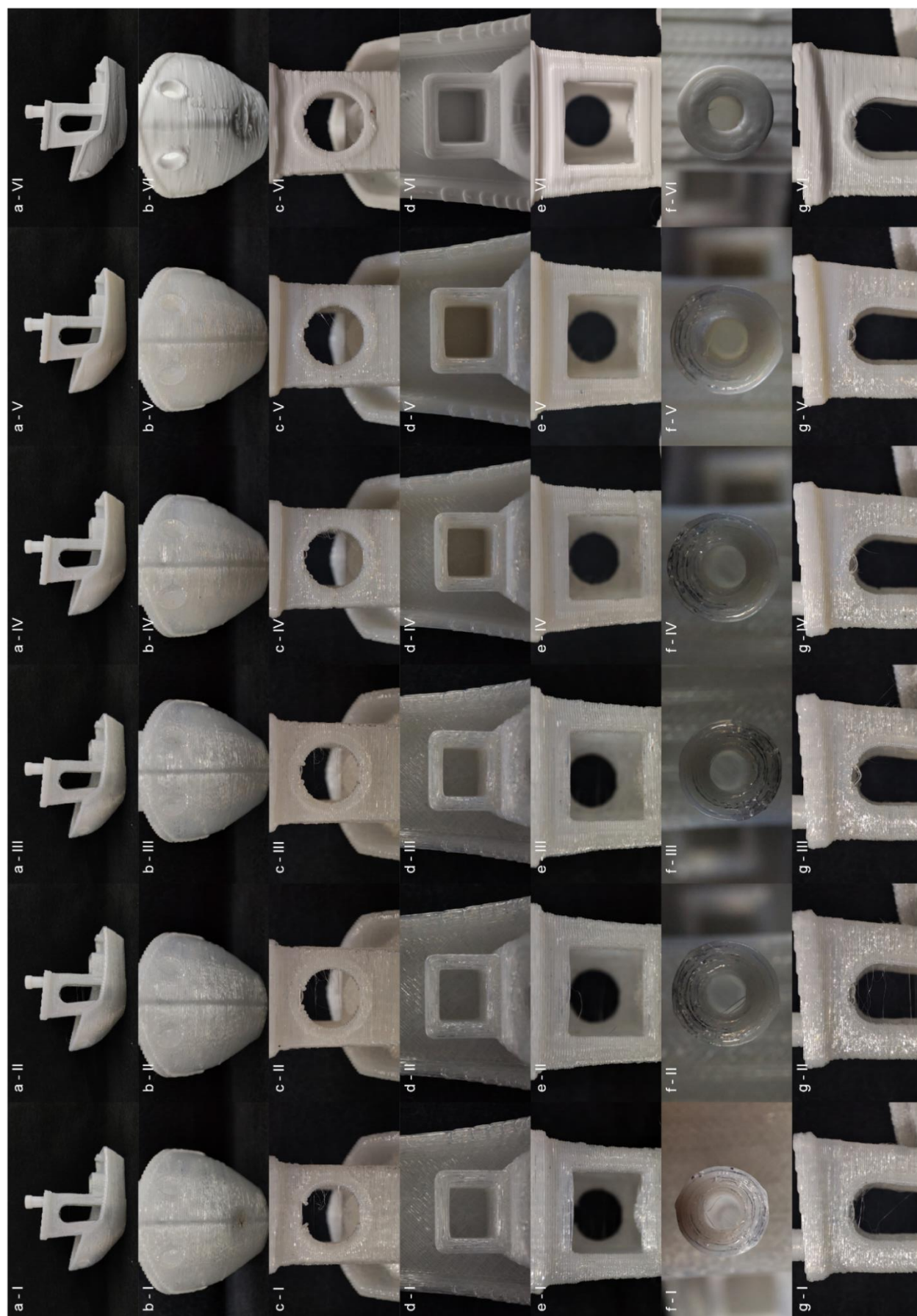


Figura 4.40 - Imagens dos detalhes dos padrões de calibração impressos em PETG a temperatura de 245 °C: I. 1º Reprocessamento; II. 2º Reprocessamento; III. 3º Reprocessamento; IV. 4º Reprocessamento; V. 5º Reprocessamento; VI. Comercial.

A janela circular traseira (Figuras c-I a c-VI), janela retangular frontal (Figuras e-I a e-VI) e a abertura lateral (Figuras g-I a g-VI) apresentam variação dimensionais em pontos sem suporte de camadas anteriores (pontes ou buracos), consideradas partes críticas para objetos fabricados aditivamente. As Figuras da janela retangular frontal mostram uma pequena deformidade na ponte (parte superior) na direção vertical para baixo para as amostras do 1º e 2º ciclo de processamento, sendo possível verificar que com o aumento do número de ciclos de processamento essa deformidade deixa de ser visualmente significativa. Essa tendência pode ter ocorrido pois as amostras que passaram por mais ciclos de processamento sofreram maior degradação e redução da massa molar, contribuindo para o aumento da mobilidade das moléculas, da cinética de cristalização e cristalinidade final atingida, conforme apresentado na seção 4.5), assim, essas amostras são capazes de manter de forma mais eficiente o formato do depositado e as dimensões da peça devido o processo de cristalização mais intenso. Esta mesma análise pode ser aplicada para a janela circular traseira e abertura lateral, todavia, as imagens mostram que após uma descontinuidade de impressão (buraco ou ponte) a construção da peça na direção Z é significativamente prejudicada, sendo menos intensa quanto maior o número de ciclos de processamento imposto ao PETG.

Outro fato interessante verificado na janela circular traseira e abertura lateral é a presença de pequenos fios indesejados, nomeados pela comunidade de usuários da fabricação por filamento fundido pelo termo em inglês *String*, um defeito típico do PETG. O *String* pode ser definido como a ação indesejável de escorrer o material do bico da impressora durante o movimento do cabeçote de um local ao outro, quando não dever haver a deposição de material. Para evitar este defeito é preciso realizar ajustes nos parâmetros de processo como a retração do filamento, modificação da temperatura de fabricação, ajuste da velocidade de movimento do cabeçote quando não está depositando material, verificar a limpeza do bico e retirar a umidade dos filamentos [106]. Apesar de terem sido feitos ajustes na retração, velocidade de deslocamento do cabeçote, limpeza do bico e secagem dos filamentos, não foi possível eliminar por completo o *String* que apareceu em pequena intensidade e não interferiu nas análises

essenciais deste trabalho. É possível observar nas Figuras g-I a g-VI que a intensidade do *String* aparenta diminuir em função do aumento do número de ciclos de processamento impostos ao PETG, portanto, sugere-se que este defeito pode ter uma relação com as características do polímero, como a massa molar e a viscosidade elongacional.

Em relação ao modelo fabricado com o filamento comercial observou-se um desempenho dimensional para a janela retangular frontal e circular traseira equiparável ao modelo fabricado com o filamento do 3º ciclo de processamento. Já para a abertura lateral e presença do defeito *String*, o comportamento do modelo fabricado com o filamento comercial foi mais próximo ao fabricado com os filamentos do 4º e 5º ciclo de processamento, respectivamente. Como este filamento comercial de PETG se mostrou totalmente amorfo (seção 4.5) é necessário que estudos mais aprofundados sobre este grade específico de PETG sejam realizados para a determinação precisa dos principais fatores que interferem em sua qualidade dimensional e superficial, visto que não há análises a serem feitas em relação a cinética de cristalização e cristalinidade atingida. Ressalta-se que este filamento comercial serviu como um comparativo de desempenho para os filamentos produzidos no laboratório e obtidos dos ciclos de processamento.

Para os padrões de calibração fabricados com os diferentes filamentos de laboratório obtidos dos ciclos de processamento, os resultados desta seção indicam que a qualidade dimensional foi afetada apenas em pontes e buracos, sendo dependente do número de ciclos de processamento a que o PETG foi submetido, ou seja, depende da variação da massa molar, cinética de cristalização e cristalinidade do material. Para os casos de polímeros semicristalinos com baixa grau de cristalinidade, situação do PETG utilizado neste trabalho, pode-se sugerir que a cinética de cristalização e a cristalinidade tem efeito predominante sobre as propriedades viscoelásticas do material para um bom desempenho de qualidade dimensional e superficial.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho alcançou seu principal objetivo de desenvolver uma alternativa mais sustentável e viável para o processo FFF por meio da reciclagem de PETG destinado à produção de filamentos, tendo em vista a possibilidade de retornar à cadeia produtiva uma matéria-prima, resíduo de processo (aparas de chapas) e reciclada, comumente descartada ou empregada em aplicações de baixo valor agregado, em um produto de alto valor agregado.

Através dos ensaios de FTIR e RMN comprovou-se que o resíduo pós-processo utilizado neste trabalho se trata de um PETG, como já era esperado. Pelo RMN determinou-se a relação percentual em mol de comonômeros das unidades CT/ET (ou CHDM/EG) de 31/69 %. A análise das curvas de DSC permitiu identificar que o PETG pós-processo utilizado é um polímero semicristalino, o que não corrobora com alguns estudos da literatura que afirmam que o PETG é totalmente amorfo e não possui variações com estrutura semicristalina.

O ensaio de TGA mostrou que a estabilidade térmica do PETG pós-processo utilizado não é afetada pelos ciclos de processamento, sendo as amostras dos 5 ciclos de processamento equiparáveis ao PETG do filamento comercial utilizado como comparativo.

Os resultados obtidos nos ensaios reológicos e DSC apontaram que o reprocessamento ocasionou a degradação do polímero, gerando a redução da massa molar e da viscosidade. Da mesma forma, com o auxílio do estudo da cinética de cristalização verificou-se que a degradação do PETG favorece a sua cristalização e os cristalitos formados são tridimensionais para todos os reprocessamentos.

A redução da viscosidade e favorecimento da cristalização foram identificados como fatores que podem interferir diretamente nas propriedades mecânicas e qualidade dimensional/superficial de objetos fabricados aditivamente. Em relação ao ensaio mecânico de resistência à tração, os CPs fabricados aditivamente com os filamentos do 1º, 2º e 3º ciclo de processamento apresentaram o aumento da resistência na ruptura em função do aumento do número de reprocessamentos, podendo ser explicado pela tendência de

aumento da área de contato (eixo Y da elipse) e favorecimento da mobilidade das cadeias poliméricas entre os depositados do impresso, ou seja, aumento da adesão entre os depositados (adjacentes e entre camadas). Para os CPs fabricados com os filamentos do 4º e 5º ciclo de processamento a diminuição da resistência à tração pode ser explicada por dois motivos principais que são consequência dos ciclos de processamento: 1) redução mais expressiva da massa molar do polímero (degradação na reciclagem), o que pode influenciar na capacidade do CP em resistir as tensões do ensaio de tração; 2) tendência de aumento da cinética de cristalização e cristalinidade, que podem reduzir a mobilidade das cadeias poliméricas e difusão entre os depositados.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Aprimorar o sistema de controle de diâmetro na produção dos filamentos.
- Variar os parâmetros de processo de impressão (temperatura de impressão e da mesa, velocidade de impressão e aspectos da mesoestrutura) e verificar a influência nas propriedades mecânicas e qualidade de peças.
- Produzir de forma controlada filamentos com diâmetros variados, acima e abaixo do padrão de 1,75 mm, e estudar a influência nas propriedades mecânicas, qualidade de peças e mesoestrutura.
- Realizar o estudo sobre a redução e distribuição de massa molar a partir da Cromatografia de Exclusão por Tamanho.
- Estudar a adesão entre os depositados da peça fabricada aditivamente através de ensaio mecânico específico ou adaptado para este fim.
- Identificar pelo ensaio de Microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) a presença de aditivos no material utilizado.
- Estudar a cinética de cristalização induzida por fluxo e analisar por Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) os esferulitos formados nos CPs fabricados aditivamente.
- Aplicar a metodologia utilizada no desenvolvimento de novos polímeros reciclados destinados à Fabricação por Filamento Fundido (FFF).

7 REFERÊNCIAS

1. ABRELPE. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2018/2019 [Internet]. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2018/2019. 2019. Available from: www.abrelpe.org.br
2. Vasconcelos Y. Planeta PLástico. Pesquisa FAPESP. 2019;281:18–24.
3. Spinacé MA da S, De Paoli MA. A tecnologia da reciclagem de polímeros. Quim Nova. 2005;28(1):65–72.
4. Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABISPLAST). Perfil 2018 - Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico [Internet]. Abiplast. 2018. Available from: <http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/03/Perfil-2017.pdf>
5. Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABISPLAST). Perfil 2020 - A indústria de Transformação e Reciclagem de Plástico no Brasil [Internet]. 2020. Available from: <http://www.abiplast.org.br/publicacoes/>
6. Ian Gibson, David Rosen BS. Additive Manufacturing Technologies. 2º edição. Springer; 2015.
7. Gao W, Zhang Y, Ramanujan D, Ramani K, Chen Y, Williams CB, et al. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering. CAD Comput Aided Des [Internet]. 2015;69:65–89. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cad.2015.04.001>
8. AHRENS CH, FERREIRA CV, PETRUSH G, CARVALHO J De, SANTOS JRL Dos, SILVA JVL Da, et al. PROTOTIPAGEM RÁPIDA: Tecnologias e Aplicações. 2ª edição. 2017. 266 p.

9. Wohlers 2021 - 3D Printing and Additive Manufacturing Global State of the Industry. 2021.
10. Additive Manufacturing Market Size, Share, Opportunities, COVID 19 Impact, And Trends By Material Type (Metals, Thermoplastics, Ceramics, Glass), By Industry Vertical (Aerospace And Defense, Healthcare, Automotive, Manufacturing, Others) And By Geography [Internet]. 2021. Available from: <https://www.knowledge-sourcing.com/report/additive-manufacturing-market>
11. Wohlers T, Campbell I, Diegel O, Kowen J, Caffrey C. Wohlers 2017- 3D printing and Additive Manufacturing printing State of the Industry. 2017.
12. Gao X, Qi S, Kuang X, Su Y, Li J, Wang D. Fused filament fabrication of polymer materials: A review of interlayer bond. *Addit Manuf* [Internet]. 2021;37(2):101658. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101658>
13. SANTANA L. AVALIAÇÃO DAS CAPACIDADES DA IMPRESSÃO 3D DE BAIXO CUSTO NA FABRICAÇÃO DE SNAP-FITS: UMA RELAÇÃO DE RECONHECIMENTO USUÁRIO-SISTEMA DE IMPRESSÃO. Universidade do Porto (FEUP); 2019.
14. Turner SR. Development of amorphous copolyesters based on 1,4-cyclohexanedimethanol. *J Polym Sci Part A Polym Chem*. 2004;42(23):5847–52.
15. Chen T, Jiang G, Li G, Wu Z, Zhang J. Poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) random copolymers: Effect of copolymer composition and microstructure on the thermal properties and crystallization behavior. *RSC Adv*. 2015;5(74):60570–80.

16. Quental AC. Blendas de PHB com PETG: Formação de um Copoliéster Aromático/Alifático Via Processamento Reativo. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP); 2004.
17. TURNER SR, SEYMOUR RW, DOMBROSKI JR. Amorphous and Crystalline Polyesters based on 1,4-Cyclohexanedimethanol. In 2003.
18. Rao Y, Greener J, Avila-Orta CA, Hsiao BS, Blanton TN. The relationship between microstructure and toughness of biaxially oriented semicrystalline polyester films. *Polymer (Guildf)*. 2008;49(10):2507–14.
19. González-Vidal N, De Ilarduya AM, Muñoz-Guerra S. Poly(ethylene-co-1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate) Copolyesters Obtained by Ring Opening Polymerization. *J Polym Sci Part A Polym Chem*. 2009;47:5954–66.
20. Latko-Duralek P, Dydek K, Boczkowska A. Thermal, Rheological and Mechanical Properties of PETG/rPETG Blends. *J Polym Environ [Internet]*. 2019;27(11):2600–6. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01544-6>
21. Franciszczak P, Piesowicz E, Kalniņš K. Manufacturing and properties of r-PETG/PET fibre composite – Novel approach for recycling of PETG plastic scrap into engineering compound for injection moulding. *Compos Part B Eng*. 2018;154(September):430–8.
22. Paszkiewicz S, Taraghi I, Pawlikowska D, Szymczyk A, Irska I, Stanik R, et al. Influence of hybrid system of nanofillers on the functional properties of postconsumer PET-G-based nanocomposites. *Polym Adv Technol*. 2019;30(12):2983–92.

23. Santana L, Alves JL, Sabino Netto A da C, Merlini C. Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. *Revista Materiais*. 2018;23(4).
24. Papadopoulou CP, Kalfoglou NK. Compatibility behaviour of blends of poly(ethylene terephthalate) with an amorphous copolyester. *Eur Polym J*. 1997;33(2):191–7.
25. PEREIRA CP. AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS DE PLACAS EM POLIÉSTER (PETG) FABRICADAS EM IMPRESSORA 3D DE CÓDIGO ABERTO. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC); 2018.
26. Gómez-Gómez JF, Arencón D, Sánchez-Soto MÁ, Martínez AB. Influence of the injection moulding parameters on the microstructure and thermal properties of microcellular polyethylene terephthalate glycol foams. *J Cell Plast*. 2013;49(1):47–63.
27. Canevarolo Jr SV. Ciências dos polímeros. 2ª edição. Vol. 1, Artliber. 2006. 280 p.
28. Manrich S. Processamento de Termoplásticos: Rosca Única, Extrusão e Matrizes, Injeção e Moldes. 1ª Edição. 2005. 431 p.
29. Callister WD, Rethwisch DG. Ciência dos materiais: Uma Introdução. 8ª edição. LTC, editor. 2012. 816 p.
30. EASTMAN. EASTAR copolyester 6763 - Technical information [Internet]. 2012. Available from: https://www.eastman.com/Literature_Center/M/MBS80.pdf

31. Edge M, Hayes M, Mohammadian M, Allen NS, Jewitt TS, Brems K, et al. Aspects of poly(ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation. *Polym Degrad Stab.* 1991;32(2):131–53.
32. EASTMAN. Extrusion blow molding with Eastman copolyesters. Available from: https://www.eastman.com/Literature_Center/S/SPMBS1605.pdf
33. Alzahrani M. Modification of Recycled Poly (ethylene terephthalate) for FDM 3D-Printing Applications by. University of Waterloo; 2017.
34. Desconhecido. Conheça As Propriedades Técnicas Dos Materiais Para Impressora 3D [Internet]. 2020. p. 3. Available from: <https://3dlab.com.br/propriedades-dos-materiais-para-impressora-3d/>
35. Plastics Europe, EPRO. Plastics - the Facts 2019. 2019;38. Available from: <https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data>
36. Singh N, Hui D, Singh R, Ahuja IPS, Feo L, Fraternali F. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. *Compos Part B Eng* [Internet]. 2017;115:409–22. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.013>
37. BOMFIM ASC DE. Reciclagem de cápsulas de café expresso para a obtenção de compósitos reforçados com a borra de café aplicados no design de uma composteira doméstica. Universidade Estadual Paulista (UNESP) 2020;
38. De Paoli M-A. Degradação e Estabilização De Polímeros. 2008. 286 p.
39. Seo KS, Cloyd JD. Kinetics of hydrolysis and thermal degradation of polyester melts. *J Appl Polym Sci.* 1991;42(3):845–50.

40. Paszun D, Spychaj T. Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). *Ind Eng Chem Res.* 1997;36(4):1373–83.
41. Carl S. Nichols WT, Clifford Moore C. FOOD QUALITY POLYESTER RECYCLING United States Patent. 1999.
42. Zander NE, Gillan M, Lambeth RH. Recycled polyethylene terephthalate as a new FFF feedstock material. *Addit Manuf* [Internet]. 2018;21(January):174–82. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.03.007>
43. Kováčová M, Kozakovičová J, Procházka M, Janigová I, Vysopal M, Černičková I, et al. Novel hybrid PETG composites for 3D printing. *Appl Sci.* 2020;10(9).
44. Signori F, Coltelli MB, Bronco S. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. *Polym Degrad Stab* [Internet]. 2009;94(1):74–82. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.004>
45. Costa ARM, Reul LTA, Sousa FM, Ito EN, Carvalho LH, Canedo EL. Degradation during processing of vegetable fiber compounds based on PBAT/PHB blends. *Polym Test.* 2018;69(May):266–75.
46. Vidakis N, Petousis M, Tzounis L, Grammatikos SA, Porfyrakis E, Maniadi A, et al. Sustainable additive manufacturing: Mechanical response of polyethylene terephthalate glycol over multiple recycling processes. *Materials (Basel).* 2021;14(5):1–16.

47. 52900:2015 A. Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology [Internet]. Vol. i, ASTM International. 2015. Available from: http://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?ISOASTM52900+15
48. Wang X, Jiang M, Zhou Z, Gou J, Hui D. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Compos Part B Eng* [Internet]. 2017;110:442–58. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.034>
49. Bahnini I, Rivette M, Rechia A, Siadat A, Elmesbahi A. Additive manufacturing technology: the status, applications, and prospects. *Int J Adv Manuf Technol*. 2018;97(1–4):147–61.
50. Kaufui V. Wong AH. A Review of Additive Manufacturing. *ISRN Mech Eng*. 2012;2012:1–10.
51. Goh GD, Yap YL, Tan HKJ, Sing SL, Goh GL, Yeong WY. Process–Structure–Properties in Polymer Additive Manufacturing via Material Extrusion: A Review. *Crit Rev Solid State Mater Sci* [Internet]. 2019;45(2):113–33. Available from: <https://doi.org/10.1080/10408436.2018.1549977>
52. Turner BN, Strong R, Gold SA. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. *Rapid Prototyp J*. 2014;20(3):192–204.
53. Sanchez LC. AVALIAÇÕES E CORRELAÇÕES DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS, MECÂNICAS E DE CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE POLÍMEROS UTILIZADOS EM PROCESSO DE IMPRESSÃO 3D POR FFF. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar); 2018.

54. Mohamed OA, Masood SH, Bhowmik JL. Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects. *Adv Manuf.* 2015;3(1):42–53.
55. Srinivasan R, Prathap P, Raj A, Aswinth Kannan S, Deepak V. Influence of fused deposition modeling process parameters on the mechanical properties of PETG parts. *Mater Today Proc* [Internet]. 2020;27:1877–83. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.809>
56. Özen A, Abali BE, Völlmecke C, Gerstel J, Auhl D. Exploring the Role of Manufacturing Parameters on Microstructure and Mechanical Properties in Fused Deposition Modeling (FDM) Using PETG. *Appl Compos Mater* [Internet]. 2021; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10443-021-09940-9>
57. Kalita SJ, Bose S, Hosick HL, Bandyopadhyay A. Development of controlled porosity polymer-ceramic composite scaffolds via fused deposition modeling. *Mater Sci Eng C.* 2003;23(5):611–20.
58. Alafaghani A, Qattawi A, Alrawi B, Guzman A. Experimental Optimization of Fused Deposition Modelling Processing Parameters: A Design-for-Manufacturing Approach. *Procedia Manuf* [Internet]. 2017;10:791–803. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.promfg.2017.07.079>
59. Miranda MFO de, Ribeiro FJO, Saad N dos S, Guarato AZ. Experimental Analysis on the Mechanical Properties of Petg Parts Made With Fused Deposition Modeling Manufacturing. 2019.
60. Coogan TJ, Kazmer DO. Healing simulation for bond strength prediction of FDM. *Rapid Prototyp J.* 2017;23(3):551–61.

61. Sun Q, Rizvi GM, Bellehumeur CT, Gu P. Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments. *Rapid Prototyp J.* 2008;14(2):72–80.
62. Yang C, Tian X, Li D, Cao Y, Zhao F, Shi C. Influence of thermal processing conditions in 3D printing on the crystallinity and mechanical properties of PEEK material. *J Mater Process Technol [Internet]*. 2017;248(January):1–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.04.027>
63. Wongwisitchai P, Hongsrirphan N, Patanathabutr P. Effect of Printing Speed on Thermal and Mechanical Properties of Rapid Prototyped Samples for Shipping Packaging. 2018;
64. Bretas, Rosario. D'Ávila M. Reologia de polímeros fundidos. 2ª Edição. 2005. 257 p.
65. Sanchez LC, Beatrice CAG, Lotti C, Marini J, Bettini SHP, Costa LC. Rheological approach for an additive manufacturing printer based on material extrusion. *Int J Adv Manuf Technol.* 2019;105(5–6):2403–14.
66. Khaliq MH, Gomes R, Fernandes C, Nóbrega J, Carneiro OS, Ferrás LL. On the use of high viscosity polymers in the fused filament fabrication process. *Rapid Prototyp J.* 2017;23(4):727–35.
67. Coasey K, Hart KR, Wetzel E, Edwards D, Mackay ME. Nonisothermal welding in fused filament fabrication. *Addit Manuf.* 2020;33(September 2019).
68. Rodriguez JF, Thomas JP, Renaud JE. Characterization of the mesostructure of fused-deposition acrylonitrile-butadiene-styrene materials. *Rapid Prototyp J.* 2000;6(3):175–85.

69. Bellehumeur C, Li L, Sun Q, Gu P. Modeling of bond formation between polymer filaments in the fused deposition modeling process. *J Manuf Process*. 2004;6(2):170–8.
70. Costa SF, Duarte FM, Covas JA. Estimation of filament temperature and adhesion development in fused deposition techniques. *J Mater Process Technol* [Internet]. 2017;245:167–79. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.02.026>
71. Levenhagen NP, Dadmun MD. Bimodal molecular weight samples improve the isotropy of 3D printed polymeric samples. *Polymer (Guildf)* [Internet]. 2017;122:232–41. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2017.06.057>
72. Wittbrodt B, Pearce JM. The effects of PLA color on material properties of 3-D printed components. *Additive Manufacturing*. v. 8, p. 110–116, 2015. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2015.09.006>
73. Vyavahare S, Teraiya S, Panghal D, Kumar S. Fused deposition modelling: a review. *Rapid Prototyp J*. 2020;26(1):176–201.
74. Mikula K, Skrzypczak D, Izydorczyk G, Warchoń J, Moustakas K, Chojnacka K, et al. 3D printing filament as a second life of waste plastics—a review. *Environ Sci Pollut Res*. 2020;28(10):12321–33.
75. Spinacé MAS, De Paoli MA. Characterization of Poly (ethylene terephthalate) after Multiple Processing Cycles. 2001;(80):20–5.
76. Wunderlich B. Reversible crystallization and the rigid-amorphous phase in semicrystalline macromolecules. *Prog Polym Sci*. 2003;28(3):383–450.

77. ISO/ASTM. Standard Terminology for Additive Manufacturing — Coordinate Systems and Test [Internet]. Vol. i. 2019. p. 1–13. Available from: www.astm.org
78. Nicolino MVB. Blendas biodegradáveis de poli (butileno succinato-co-adipato) e poli (ϵ - caprolactona) processadas por extrusão reativa. Universidade de São Paulo; 2019.
79. Paszkiewicz S, Szymczyk A, Pawlikowska D, Irska I, Taraghi I, Pilawka R, et al. Synthesis and characterization of poly(ethylene terephthalate-co-1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate)-block-poly(tetramethylene oxide) copolymers copolymers. RSC Adv [Internet]. 2017;7(66):41745–54. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C7RA07172H>
80. Shirali H, Rafizadeh M, Taromi FA. Synthesis and characterization of amorphous and impermeable poly(ethylene-co-1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate)/organoclay nanocomposite via in situ polymerization. J Compos Mater. 2014;48(3):301–15.
81. Chen T, Zhang J, You H. Photodegradation behavior and mechanism of poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) (PETG) random copolymers: correlation with copolymer composition. RSC Adv [Internet]. 2016;6(104):102778–90. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA21985C>
82. Wu N, Fu L, Su M, Aslam M, Wong KC, Dravid VP. Interaction of Fatty Acid Monolayers with Cobalt Nanoparticles. Nano Lett. 2004;4(2):383–6.

83. Chen T, Zhang W, Zhang J. Alkali resistance of poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) (PETG) copolyesters: The role of composition. *Polym Degrad Stab* [Internet]. 2015;120:232–43. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.008>
84. Lee S-W, Huh W, Hong Y-S, Lee K-M. Synthesis and Thermal Properties of Poly(cyclohexylene dimethylene terephthalate-co-butylene terephthalate). *Korea Polym J*. 2000;8.
85. Ward IM, Wilding MA. Infra-red and Raman spectra of poly(m-methylene terephthalate) polymers. *Polymer (Guildf)*. 1977;18(4):327–35.
86. Chen T, Zhang J. Non-isothermal cold crystallization kinetics of poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) (PETG) copolyesters with different compositions. *Polym Test* [Internet]. 2015;48:23–30. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.09.008>
87. Cruz SA, Scuracchio CH, Fitaroni LB, Oliveira C. The use of melt rheology and solution viscometry for degradation study of post-consumer poly(ethylene terephthalate): The effects of the contaminants, reprocessing and solid state polymerization. *Polym Test* [Internet]. 2017;60:236–41. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.03.026>
88. Lemos TP de. AVALIAÇÃO DO USO DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) PÓS-CONSUMO COMO FILAMENTO PARA IMPRESSÃO 3D. COOPPE UFRJ. UFRJ; 2018.

89. Zhu P. Polymer Materials Via Melt Based 3D Printing: Fabrication and Characterization. 2018; Available from: https://tigerprints.clemson.edu/all_theses
90. Romão W, Franco MF, Bueno MIMS, De Paoli MA. Distinguishing between virgin and post-consumption bottle-grade poly (ethylene terephthalate) using thermal properties. *Polym Test* [Internet]. 2010;29(7):879–85. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.05.009>
91. Badía JD, Vilaplana F, Karlsson S, Ribes-Greus A. Thermal analysis as a quality tool for assessing the influence of thermo-mechanical degradation on recycled poly(ethylene terephthalate). *Polym Test*. 2009;28(2):169–75.
92. Badia JD, Strömberg E, Karlsson S, Ribes-Greus A. The role of crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in the performance of recycled poly (ethylene terephthalate) (PET). *Polym Degrad Stab* [Internet]. 2012;97(1):98–107. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.008>
93. Wu H, Lv S, He Y, Qu JP. The study of the thermomechanical degradation and mechanical properties of PET recycled by industrial-scale elongational processing. *Polym Test* [Internet]. 2019;77(April):105882. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.04.029>
94. Kint DPR, Munoz-Guerra S. Modification of the thermal properties and crystallization behaviour of poly(ethylene terephthalate) by copolymerization. *Polym Int*. 2003;52(3):321–36.
95. Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c. *J Appl Polym Sci*. 1978;19(10):1142–4.

96. Kissinger HE. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *J Res Natl Bur Stand* (1934). 1956;57(4):217.
97. Beatrice CAG. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MONITORAMENTO ÓTICO DA CRISTALIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE COM PARTÍCULAS DE DIFERENTES GEOMETRIAS DURANTE A MOLDAGEM POR INJEÇÃO [Internet]. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar); 2014. Available from: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/7414/TeseCAGB.pdf?sequence=1&isAllowed=y311>
98. Li C, Dou Q. Non-isothermal crystallization kinetics and spherulitic morphology of nucleated poly(lactic acid): Effect of dilithium hexahydrophthalate as a novel nucleating agent. *Thermochim Acta* [Internet]. 2014;594:e31–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.08.036>
99. Lee SW, Ree M, Park CE, Jung YK, Park CS, Jin YS, et al. Synthesis and non-isothermal crystallization behaviors of poly(ethylene isophthalate-co-terephthalate)s. *Polymer (Guildf)*. 1999;40(25):7137–46.
100. Lin X, Zhang H, Ke M, Xiao L, Zuo D, Qian Q, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate)/mica composites. *Polym Bull*. 2014;71(9):2287–301.
101. Spinacé MAS, De Paoli MA. Nonisothermal crystallization of reprocessed poly(ethylene terephthalate). *J Appl Polym Sci*. 2004;91(1):525–31.
102. Tanikella NG, Wittbrodt B, Pearce JM. Tensile strength of commercial polymer materials for fused filament fabrication 3D printing. *Addit Manuf* [Internet]. 2017;15:40–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2017.03.005>

103. Ko YS, Herrmann D, Tolar O, Elspass WJ, Brändli C. Improving the filament weld-strength of fused filament fabrication products through improved interdiffusion. *Addit Manuf* [Internet]. 2019;29(March):100815. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100815>
104. Coogan TJ, Kazmer DO. Prediction of interlayer strength in material extrusion additive manufacturing. *Addit Manuf* [Internet]. 2020;35(November 2019):101368. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101368>
105. Luzanin O, Movrin D, Stathopoulos V, Pandis P, Radusin T, Guduric V. Impact of processing parameters on tensile strength, in-process crystallinity and mesostructure in FDM-fabricated PLA specimens. *Rapid Prototyp J*. 2019;25(8):1398–410.
106. Desconhecido. 3 Dicas para evitar o string com o filamento 3D PETG [Internet]. 2020. p. 3. Available from: <https://3dfila.com.br/blog/dicas-para-evitar-o-stringing-com-o-filamento-3d-petg/>

APÊNDICE A

Parâmetros de processo definidos no Software Ultimaker CURA® para a Fabricação Aditiva dos objetos analisados nesta dissertação.

Draft - 0.3mm 20% Off Off

Ajustes de impressão

Perfil **Draft - 0.2mm**

Ajustes de busca

Qualidade

Altura de Camada	0.3	mm
Altura da Primeira Camada	0.3	mm
Largura de Extrusão	0.4	mm
Largura de Extrusão da Parede	0.4	mm
Largura de Extrusão da Parede Externa	0.4	mm
Largura de Extrusão das Paredes Internas	0.4	mm
Largura de Extrusão Superior/Inferior	0.4	mm
Largura de Extrusão do Preenchimento	0.4	mm
Largura de Extrusão do Brim e Skirt	0.4	mm
Largura de Extrusão da Camada Inicial	100.0	%

Perímetro

Espessura de Parede	0.8	mm
Número de Filetes da Parede	3	
Distância de Varredura da Parede Externa	0.2	mm
Espessura Superior/Inferior	0.8	mm
Espessura Superior	0.8	mm
Camadas Superiores	0	
Espessura Inferior	0.8	mm
Camadas Inferiores	0	
Camadas Inferiores Iniciais	0	
Penetração da Parede Externa	0	mm
Otimizar Ordem de Impressão de Paredes	<input type="checkbox"/>	
Paredes exteriores antes das interiores	<input type="checkbox"/>	
Alternar Parede Adicional	<input type="checkbox"/>	
Compensar Sobreposições de Parede	<input checked="" type="checkbox"/>	
Compensar Sobreposições de Parede Externa	<input checked="" type="checkbox"/>	
Compensar Sobreposições de Parede Interna	<input checked="" type="checkbox"/>	
Mínimo Fluxo da Parede	0	%
Preenche Lacunas Entre Paredes	Em todos os lugares	
Filtrar Pequenas Lacunas	<input checked="" type="checkbox"/>	
Imprimir Paredes Finas	<input type="checkbox"/>	
Expansão Horizontal	0	mm
Expansão Horizontal da Camada Inicial	0	mm
Expansão Horizontal do Furo	0	mm
Alinhamento da Costura em Z	Canto Mais Agudo	
Preferência do Canto da Costura	Ocultar Costura	
Habilitar Passar a Ferro	<input type="checkbox"/>	

Preenchimento

Densidade do Preenchimento	100	%
Distância da Linha de Preenchimento	0.4	mm
Padrão de Preenchimento	Linhas	
Conectar Linhas de Preenchimento	<input type="checkbox"/>	
Direções de Filetes de Preenchimento	[1]	
Deslocamento X do Preenchimento	0	mm
Deslocamento do Preenchimento Y	0	mm
Aleatorizar o Começo do Preenchimento	<input type="checkbox"/>	
Multiplicador de Filete de Preenchimento	1	
Contagem de Paredes...reenchimento Extras	0	
Porcentagem de Sobreposição do Preenchimento	0	%
Sobreposição de Preenchimento	0	mm
Distância de Varredura do Preenchimento	0.1	mm
Espessura da Camada de Preenchimento	0.2	mm
Passos Graduais de Preenchimento	0	
Preenchimento Antes das Paredes	<input checked="" type="checkbox"/>	
Área Mínima para Preenchimento	0	mm ²
Suporte do Preenchimento	<input type="checkbox"/>	
Espessura do Suporte da Aresta de Contorno	0	mm
Camadas do Suporte...Aresta de Contorno	0	

Material

Temperatura do Volume de Impressão	28	°C
Temperatura de Impressão	245	°C
Temperatura de Impressão da Camada Inicial	245	°C
Temperatura Inicial de Impressão	245	°C
Temperatura de Impressão Final	245	°C
Temperatura da Mesa de Impressão	80	°C
Temperatura da Mesa...o da Camada Inicial	80	°C
Fluxo	100	%
Fluxo de Parede	100	%
Fluxo da Parede Externa	100	%
Fluxo da(s) Parede(s) Interna(s)	100	%
Fluxo de Topo/Base	100	%
Fluxo de Preenchimento	100	%
Fluxo de Skirt/Brim	100	%
Fluxo da Torre de Purga	100	%
Fluxo Inicial de Camada	100	%

Velocidade		
Velocidade de Impressão	<input type="text" value="50"/>	mm/s
Velocidade de Preenchimento	<input type="text" value="50"/>	mm/s
Velocidade da Parede	<input type="text" value="50"/>	mm/s
Velocidade da Parede Exterior	<input type="text" value="50"/>	mm/s
Velocidade da Parede Interior	<input type="text" value="50"/>	mm/s
Velocidade Superior/Inferior	<input type="text" value="50.0"/>	mm/s
Velocidade de Percurso	<input type="text" value="300"/>	mm/s
Velocidade da Camada Inicial	<input type="text" value="50"/>	mm/s
Velocidade de Impre...o da Camada Inicial	<input type="text" value="50"/>	mm/s
Velocidade de Percurso da Camada Inicial	<input type="text" value="300.0"/>	mm/s
Velocidade do Skirt e Brim	<input type="text" value="30"/>	mm/s
Velocidade do Salto Z	<input type="text" value="10"/>	mm/s
Número de Camadas Mais Lentas	<input type="text" value="0"/>	
Equalizar Fluxo de Filamento	<input type="checkbox"/>	
Habilitar Controle de Aceleração	<input checked="" type="checkbox"/>	
Aceleração da Impressão	<input type="text" value="300"/>	mm/s ²
Aceleração do Preenchimento	<input type="text" value="300"/>	mm/s ²
Aceleração da Parede	<input type="text" value="300"/>	mm/s ²
Aceleração da Parede Exterior	<input type="text" value="100"/>	mm/s ²
Aceleração das Paredes Interiores	<input type="text" value="300"/>	mm/s ²
Aceleração Superior/Inferior	<input type="text" value="300"/>	mm/s ²
Aceleração de Percurso	<input type="text" value="1000"/>	mm/s ²
Aceleração da Camada Inicial	<input type="text" value="300"/>	mm/s ²
Aceleração de Impressão da Camada Inicial	<input type="text" value="300"/>	mm/s ²
Aceleração de Perc... da Camada Inicial	<input type="text" value="300"/>	mm/s ²
Aceleração para Skirt e Brim	<input type="text" value="300"/>	mm/s ²
Habilitar Controle de Jerk	<input checked="" type="checkbox"/>	
Jerk da Impressão	<input type="text" value="20"/>	mm/s
Jerk do Preenchimento	<input type="text" value="20"/>	mm/s
Jerk da Parede	<input type="text" value="20"/>	mm/s
Jerk da Parede Exterior	<input type="text" value="20"/>	mm/s
Jerk das Paredes Internas	<input type="text" value="20"/>	mm/s
Jerk Superior/Inferior	<input type="text" value="20"/>	mm/s
Jerk de Percurso	<input type="text" value="30"/>	mm/s
Jerk da Camada Inicial	<input type="text" value="20"/>	mm/s
Jerk de Impressão da Camada Inicial	<input type="text" value="20"/>	mm/s
Jerk de Percurso da Camada Inicial	<input type="text" value="30.0"/>	mm/s
Jerk de Skirt e Brim	<input type="text" value="20"/>	mm/s

Percurso		
Habilitar Retração	<input checked="" type="checkbox"/>	
Retrai em Mudança de Camada	<input checked="" type="checkbox"/>	
Distância da Retração	<input type="text" value="3"/>	mm
Velocidade de Retração	<input type="text" value="25"/>	mm/s
Velocidade de Recolhimento de Retração	<input type="text" value="70"/>	mm/s
Velocidade de Avanço da Retração	<input type="text" value="70"/>	mm/s
Quantidade Adicional de Avanço da Retração	<input type="text" value="0"/>	mm ³
Percurso Mínimo para Retração	<input type="text" value="0.8"/>	mm
Contagem de Retrações Máxima	<input type="text" value="90"/>	
Janela de Distância de Extrusão Mínima	<input type="text" value="3"/>	mm
Modo de Combing	<input type="text" value="Tudo"/>	
Máxima Distância de Combing Sem Retração	<input type="text" value="0"/>	mm
Retrair Antes da Parede Externa	<input type="checkbox"/>	
Evitar Partes Impressas nas Viagens	<input checked="" type="checkbox"/>	
Evitar Suportes No Percurso	<input type="checkbox"/>	
Distância de Desvio de Percurso	<input type="text" value="0.625"/>	mm
X Inicial da Camada	<input type="text" value="0.0"/>	mm
Y Inicial da Camada	<input type="text" value="0.0"/>	mm
Salto Z Ao Retrair	<input checked="" type="checkbox"/>	
Salto Z Somente Sobre Partes Impressas	<input checked="" type="checkbox"/>	
Altura do Salto Z	<input type="text" value="1.0"/>	mm

Refrigeração		
Habilitar Refrigeração de Impressão	<input checked="" type="checkbox"/>	
Velocidade da Ventoinha	<input type="text" value="50.0"/>	%
Velocidade Regular da Ventoinha	<input type="text" value="50.0"/>	%
Velocidade Máxima da Ventoinha	<input type="text" value="50.0"/>	%
Limite de Tempo para...ocidade da Ventoinha	<input type="text" value="10"/>	s
Velocidade Inicial da Ventoinha	<input type="text" value="0"/>	%
Velocidade Regular da Ventoinha na Altura	<input type="text" value="0.3"/>	mm
Velocidade Regular...entoinha na Camada	<input type="text" value="2"/>	
Tempo Mínimo de Camada	<input type="text" value="5"/>	s
Velocidade Mínima	<input type="text" value="10"/>	mm/s
Levantar Cabeça	<input type="checkbox"/>	

Suporte		
Gerar Suporte	<input type="checkbox"/>	
Aderência à Mesa		
Tipo de Aderência da Mesa de Impressão	<input type="text" value="Skirt"/>	
Contagem de linhas de Skirt	<input type="text" value="4"/>	
Distância do Skirt	<input type="text" value="4"/>	mm
Mínimo Comprimento do Skirt e Brim	<input type="text" value="250"/>	mm

APÊNDICE B

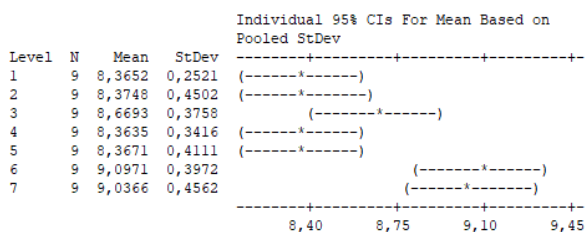
Análise de Variância (ANOVA) e Teste Tukey das áreas da seção transversal dos filamentos, obtidos pelo software MINITAB.

1º Reprocessamento

One-way ANOVA: 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7

Source	DF	SS	MS	F	P
Factor	6	5,920	0,987	6,52	0,000
Error	56	8,472	0,151		
Total	62	14,392			

S = 0,3890 R-Sq = 41,13% R-Sq(adj) = 34,82%



Pooled StDev = 0,3890

Grouping Information Using Tukey Method

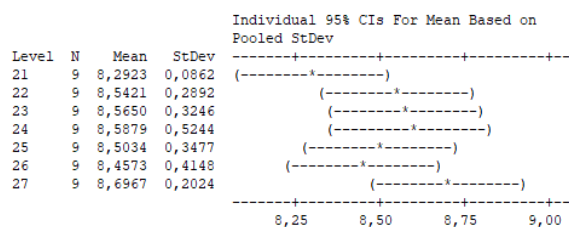
N	Mean	Grouping
6	9,0971	A
7	9,0366	A
3	8,6693	A B
2	8,3748	B
5	8,3671	B
1	8,3652	B
4	8,3635	B

2º Reprocessamento

One-way ANOVA: 21; 22; 23; 24; 25; 26; 27

Source	DF	SS	MS	F	P
Factor	6	0,849	0,142	1,23	0,305
Error	56	6,443	0,115		
Total	62	7,292			

S = 0,3392 R-Sq = 11,65% R-Sq(adj) = 2,18%



Pooled StDev = 0,3392

Grouping Information Using Tukey Method

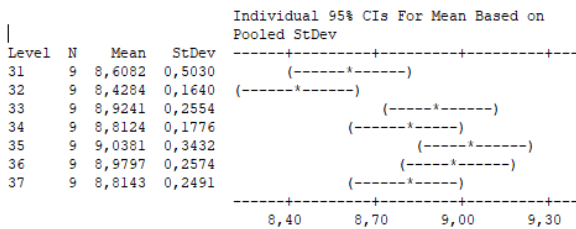
N	Mean	Grouping
27	8,6967	A
24	8,5879	A
23	8,5650	A
22	8,5421	A
25	8,5034	A
26	8,4573	A
21	8,2923	A

3º Reprocessamento

One-way ANOVA: 31; 32; 33; 34; 35; 36; 37

Source	DF	SS	MS	F	P
Factor	6	2,5161	0,4193	4,71	0,001
Error	56	4,9817	0,0890		
Total	62	7,4977			

S = 0,2983 R-Sq = 33,56% R-Sq(adj) = 26,44%



Pooled StDev = 0,2983

Grouping Information Using Tukey Method

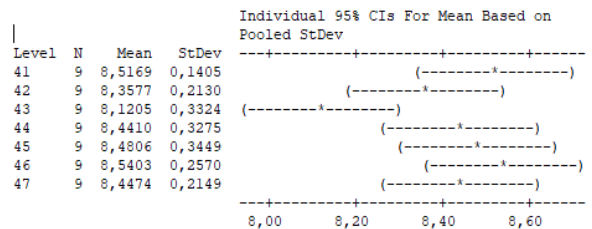
N	Mean	Grouping
35	9,0381	A
36	8,9797	A B
33	8,9241	A B
37	8,8143	A B C
34	8,8124	A B C
31	8,6082	B C
32	8,4284	C

4º Reprocessamento

One-way ANOVA: 41; 42; 43; 44; 45; 46; 47

Source	DF	SS	MS	F	P
Factor	6	1,0993	0,1832	2,50	0,033
Error	56	4,1122	0,0734		
Total	62	5,2116			

S = 0,2710 R-Sq = 21,09% R-Sq(adj) = 12,64%



Pooled StDev = 0,2710

Grouping Information Using Tukey Method

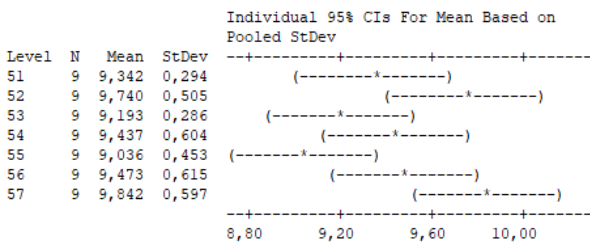
N	Mean	Grouping
46	9,5403	A
41	9,5169	A
45	9,4806	A B
47	9,4474	A B
44	9,4410	A B
42	9,3577	A B
43	9,1205	B

5º Reprocessamento

One-way ANOVA: 51; 52; 53; 54; 55; 56; 57

Source	DF	SS	MS	F	P
Factor	6	4,378	0,730	2,96	0,014
Error	56	13,822	0,247		
Total	62	18,200			

S = 0,4968 R-Sq = 24,06% R-Sq(adj) = 15,92%



Pooled StDev = 0,497

Grouping Information Using Tukey Method

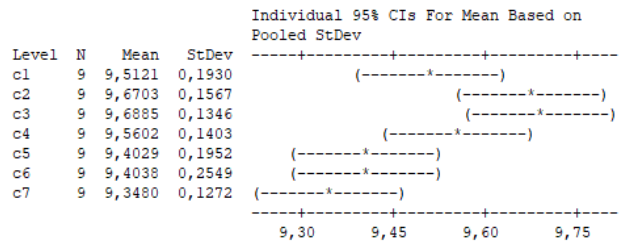
N	Mean	Grouping
57	9,8423	A
52	9,7400	A B
56	9,4728	A B
54	9,4370	A B
51	9,3421	A B
53	9,1931	A B
55	9,0363	B

Filamento Comercial

One-way ANOVA: c1; c2; c3; c4; c5; c6; c7

Source	DF	SS	MS	F	P
Factor	6	0,9815	0,1636	5,23	0,000
Error	56	1,7507	0,0313		
Total	62	2,7322			

S = 0,1768 R-Sq = 35,92% R-Sq(adj) = 29,06%



Pooled StDev = 0,1768

Grouping Information Using Tukey Method

N	Mean	Grouping
c3	9,6885	A
c2	9,6703	A
c4	9,5602	A B
c1	9,5121	A B
c6	9,4038	B
c5	9,4029	B
c7	9,3480	B