



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**RECICLAGEM PRIMÁRIA DE RESÍDUOS POLIMÉRICOS
PROVINDOS DO PROCESSO FDM**

Nicole Bohm Agostini
00193175

Orientadora: Dra. Ruth Marlene
Campomanes Santana

Porto Alegre
2018

*"There is nothing like a dream to create the future."
(Victor Hugo, Les Misérables)*

AGRADECIMENTOS

Há muitos que devo agradecer, pois foram imprescindíveis para a realização deste trabalho.

Agradeço aos meus pais, Ana e Marcos Agostini, que não mediram esforços para que os estudos fossem a prioridade na minha vida; essa conquista também é de vocês.

Agradeço a profa. Dra. Ruth Campomanes Santana, orientadora deste trabalho, por todo o conhecimento a mim transmitido, sua dedicação, atenção e boa vontade.

Agradeço ao prof. Dr. André Peres, do IFRS-POA, por ter me acolhido tão bem no PoaLAB, um ambiente que se tornou para mim, um sinônimo de cooperação e criatividade.

Agradeço aos bolsistas Augusto Silveira, Bruna Monticelli, Jefferson Zeferino, Nicolle Tocchetto, e ao doutorando Vinícius Cabreira pelas caracterizações.

Agradeço ao Willbur Trajano, do LACAR, pelo auxílio nas microscopias ópticas.

Agradeço ao Bruno Cascaes, que esteve presente em todos os momentos, por todo apoio, incentivo e companheirismo.

Agradeço ao Nicolás Agostini, irmão, guru do LateX e o primeiro incentivador dessa aventura.

RESUMO

A impressão 3D (3DP) é uma técnica de manufatura aditiva (AM) que permite a fabricação de uma ampla gama de estruturas e geometrias complexas partindo de um modelo tridimensional digital. Desenvolvimentos recentes reduziram o custo das impressoras 3D, tornando-as acessíveis e, em consequência, expandindo suas aplicações em escolas, residências, bibliotecas e laboratórios. Em contrapartida, a popularização dessa tecnologia também foi acompanhada pelo aumento da deposição de resíduos poliméricos. Este trabalho teve como objetivo investigar o potencial de reciclabilidade em circuito fechado de resíduos gerados por 3DP a partir das perspectivas do grau de degradação e do desempenho mecânico. Peças de impressão de ABS e PLA descartadas foram moídas e extrudadas em filamentos. Corpos de prova foram impressos por modelagem por deposição fundida (FDM) utilizando matéria prima comercial e reciclada mecanicamente. Os materiais foram caracterizados em relação as suas propriedades estruturais (FITIR), reológicas (índice de fluidez), térmicas (DSC e TGA) e mecânicas (tração, flexão e impacto). Resultados do aumento do índice de fluidez sugerem a diminuição da viscosidade. As temperaturas de transição obtidas por DSC apontaram que os parâmetros de processamento adotados na extrusão e impressão foram adequados. Ao final do experimento, a relação entre a perda de propriedades mecânicas e mudanças ocorridas nos materiais foi estabelecida. O aumento do índice de fluidez, o incremento do grau de cristalinidade e a qualidade de impressão das amostras foram identificados como os fatores que influenciaram o desempenho mecânico. Finalmente constatou-se que o processo de reciclagem do PLA e ABS causou a degradação termo-mecânica oxidativa resultando na perda de propriedades físico-químicas e desempenho mecânico inferior, portanto conclui-se que embora a reciclagem dos resíduos do processo FDM seja viável, os filamentos reciclados devem ser empregados na impressão de modelos que não estarão sujeitos a elevadas solicitações.

Palavras-chave: impressão 3D. reciclagem. PLA. ABS.

ABSTRACT

3D Printing (3DP) is an additive manufacturing (AM) technique that allows the fabrication of a wide range of structures and complex geometries, being part of a three-dimensional digital model. Recent developments have reduced the cost of 3D printers, making them accessible and, consequently, expanding its applications in schools, homes, libraries and laboratories. In contrast, the popularity of this technology has also been accompanied by increased deposition of polymer waste. The objective of this work was to investigate the potential of closed-loop recycling of waste generated by 3DP from the perspectives of degradation degree and mechanical performance. Discarded ABS and PLA printed parts were milled and extruded into filaments. Test specimens were printed by fused deposition modeling (FDM) using commercial raw material and mechanically recycled material. The materials were characterized in relation to their structural properties (FITIR), rheological properties (melt flow index), thermal properties (DSC and TGA-DTG) and mechanical properties (tensile, flexure and impact). Results regarding the increase in melt flow index suggest a decrease in viscosity. The transition temperatures obtained by DSC indicated that the processing parameters adopted in the extrusion and printing were adequate. At the end of the experiment, the relationship between the loss of mechanical properties and changes in materials was established. The increase in the melt flow index, the increase in the degree of crystallinity and the print quality of the samples were identified as the factors that influenced the mechanical performance. Finally, it was verified that the PLA and ABS recycling process caused oxidative thermo-mechanical degradation resulting in the loss of physicochemical properties and lower mechanical performance, so it was concluded that although the recycling of the residues from the FDM process is viable, the recycled filaments should be used in printing models that will not be subject to high demands.

Keywords: 3D printing. recycling. PLA. ABS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – O Fluxo do processo de fabricação aditiva.	15
Figura 2 – Etapas do processo FDM. a) modelagem e obtenção do G-code; b) aquecimento do material; C) impressão do modelo; d) remoção dos suportes; e) modelo pronto.	16
Figura 3 – Imagem dos tipos de falha no processo FDM.	18
Figura 4 – Processo de sinterização das linhas de deposição do polímero fundido.	19
Figura 5 – Imagem dos padrões de preenchimento do Slic3r.	20
Figura 6 – Cadeias macromoleculares em copolímeros.	21
Figura 7 – Estrutura química do monômero do PLA.	22
Figura 8 – Rotas de polimerização para obter PLA de alto peso molecular.	23
Figura 9 – Formas isoméricas do ácido lático e lactide.	23
Figura 10 – Processo de polimerização do ABS.	25
Figura 11 – Diagrama esquemático de uma extrusora.	28
Figura 12 – Fluxograma dos materiais e métodos utilizados nas etapas do trabalho.	30
Figura 13 – Imagem das rebarbas e peças descartadas após impressão por FDM.	31
Figura 14 – Imagem das amostras de PLA (esquerda) e ABS (direita) após processo de moagem.	31
Figura 15 – Extrusora utilizada durante o processamento dos filamentos.	32
Figura 16 – Modelos tridimensionais dos corpos de prova.	32
Figura 17 – Imagem da seção transversal dos corpos de prova de PLA para ensaio de impacto.	38
Figura 18 – Comparativo do volume médio dos corpos de prova de impacto.	38
Figura 19 – Comparativo da massa média dos corpos de prova de impacto.	39
Figura 20 – Molhabilidade das amostras em T0min e T3min.	40
Figura 21 – Espectros comparativos de FTIR-ATR das amostras de PLA comercial vs. reciclado.	41
Figura 22 – Espectros comparativos de FTIR-ATR das amostras de ABS comercial vs. reciclado.	42
Figura 23 – Imagem das amostras obtidas após ensaio no plastômetro.	43
Figura 24 – Comparativo do índice de fluidez do ABS comercial e reciclado.	44
Figura 25 – Termograma das amostras de ABS.	45
Figura 26 – Curvas de DSC das amostras de ABS	46
Figura 27 – Resistência ao impacto das amostras de ABS.	47
Figura 28 – Imagem da superfície de fratura das peças de ABS após ensaio de impacto, aumento de 2,5x.	47

Figura 29 – Curvas de tensão-deformação obtidas no ensaio de tração para o ABS comercial e reciclado.	48
Figura 30 – Curvas de tensão-deformação obtidas no ensaio de flexão para o ABS comercial e reciclado.	49
Figura 31 – Termograma das amostras de PLA.	50
Figura 32 – Curvas de DSC das amostras de PLA	51
Figura 33 – Grau de cristalinidade das amostras de PLA.	52
Figura 34 – Resistência ao impacto das amostras de PLA.	53
Figura 35 – Corpos de prova de PLA pós ensaio de impacto.	53
Figura 36 – Curvas de tensão-deformação obtidas no ensaio de tração para o PLA comercial e reciclado.	54
Figura 37 – Microscopia da superfície de fratura por tração das espécimes de PLA (a) comercial e (b) reciclado, aumento de 2,5x.	55
Figura 38 – Curvas de tensão-deformação obtidas no ensaio de flexão para o PLA comercial e reciclado.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas do PLA.	24
Tabela 2 – Propriedades do ABS	26
Tabela 3 – Parâmetros de impressão dos corpos de prova	33
Tabela 4 – Sistema de nomenclatura das amostras.	33
Tabela 5 – Dimensões e massa média das amostras impressas por FDM.	37
Tabela 6 – Propriedade colorimétrica (brilho) das amostras.	39
Tabela 7 – Propriedades térmicas das amostras de ABS.	45
Tabela 8 – Propriedades mecânicas do ABS obtidas no ensaio de tração	48
Tabela 9 – Propriedades mecânicas do ABS obtidas no ensaio de flexão	49
Tabela 10 – Propriedades térmicas do PLA obtidas por TGA e DTG.	50
Tabela 11 – Transições térmicas obtidas por DSC.	51
Tabela 12 – Propriedades mecânicas do PLA obtidas no ensaio de tração	54
Tabela 13 – Propriedades mecânicas do PLA obtidas no ensaio de flexão	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	copolímero(acrilonitrila-estireno-butadieno)
BAN	butadieno-acrilonitrila
DSC	calorimetria exploratória diferencial
FDM	modelagem por deposição fundida
FFF	fabricação com filamento fundido
IF	índice de fluidez
MA	manufatura aditiva
Mw	massa molar
PB	polibutadieno
PLA	poli(ácido láctico)
PLLA	ácido L-láctico
PDLA	ácido D-láctico
PS	poliestireno
RPM	rotações por minuto
SAN	estireno-acrilonitrila
TGA	análise termogravimétrica
Tg	temperatura de transição vítrea
Tm	temperatura de fusão
Tc	temperatura de cristalização
Xc	grau de cristalinidade
3DP	impressão 3D
ΔH_c	entalpia de cristalização
ΔH_m	entalpia de fusão
σ	tensão
ε	deformação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVO GERAL	14
2.1	Objetivos específicos	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Impressão 3D	15
3.1.1	Modelagem por deposição fundida	15
3.1.1.1	Parâmetros de fatiamento	19
3.2	Polímeros	20
3.3	Polímeros termoplásticos	22
3.3.1	Poli(ácido láctico) – PLA	22
3.3.2	Copolímero(acrilonitrila-butadieno-estireno) - ABS	25
3.4	Reciclagem de polímeros	26
3.4.1	Processo de extrusão	27
3.4.2	Reciclabilidade do ABS	28
3.4.3	Reciclabilidade do PLA	28
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
4.1	Materiais	30
4.2	Etapa 1: Preparação dos filamentos e impressão dos corpos de prova	31
4.2.1	Extrusão dos filamentos	32
4.2.2	Impressão dos corpos de prova	32
4.3	Etapa 2: Caracterização do reciclado e avaliação do desempenho mecânico	33
4.3.1	Infravermelho por transformada de Fourier, FTIR-ATR	33
4.3.2	Análise termogravimétrica - TGA	33
4.3.3	Análise termogravimétrica derivada- DTG	34
4.3.4	Calorimetria diferencial de varredura, DSC	34
4.3.5	Análise do Brilho	34
4.3.6	Ângulo de contato	34
4.3.7	Índice de fluidez	35
4.3.8	Microscopia óptica	35
4.3.9	Análise dimensional	35
4.3.10	Ensaio de Impacto	35

4.3.11	Ensaio de tração	35
4.3.12	Ensaio de flexão	36
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	37
5.1	Propriedades físicas	37
5.1.1	Análise dimensional	37
5.1.2	Brilho	39
5.1.3	Ângulo de contato	40
5.1.4	FTIR	41
5.1.5	Índice de fluidez	43
5.2	Comportamento do ABS comercial vs. ABS reciclado	45
5.2.1	Propriedades térmicas	45
5.2.1.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	45
5.2.1.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	46
5.2.2	Propriedades mecânicas	46
5.2.2.1	Desempenho sob impacto	46
5.2.2.2	Desempenho sob tração	48
5.2.2.3	Desempenho sob flexão	49
5.3	Comportamento do PLA comercial vs. PLA reciclado	49
5.3.1	Propriedades térmicas	49
5.3.1.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	49
5.3.1.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	51
5.3.2	Propriedades mecânicas	52
5.3.2.1	Desempenho sob impacto	52
5.3.2.2	Desempenho sob tração	53
5.3.2.3	Desempenho sob flexão	55
6	CONCLUSÕES	57
7	TRABALHOS FUTUROS	58
	Referências	59

1 INTRODUÇÃO

A manufatura aditiva (AM), também chamada impressão 3D (3DP), vem atraindo crescente interesse da indústria, bem como das comunidades acadêmicas e de pesquisa. Recentemente, técnicas AM mais baratas e mais rápidas têm sido desenvolvidas, permitindo a impressão de peças de alta qualidade. Além disso, materiais poliméricos para impressão 3D estão sendo produzidos com uma ampla gama de propriedades (1).

A impressão 3D se destaca por permitir o design ecologicamente correto de produtos, pois ao contrário dos processos de fabricação tradicionais que impõem muitas restrições, a flexibilidade da 3DP permite que os fabricantes otimizem o projeto para produção enxuta, o que, por sua vez, elimina o desperdício (2).

Embora a AM minimize o desperdício de material, os processos ainda estão sujeitos a vários erros humanos. Sob condições ideais, o único desperdício de material para o FDM é o material de suporte. No entanto, o aumento de acessibilidade à impressoras 3D, que podem ser encontradas em escritórios e utilizadas da mesma forma que as impressoras convencionais, resulta em alto erro humano. Muitos usuários de impressoras comerciais FDM são inexperientes na operação do equipamento e o desperdício real de material pode ser maior do que em condições operacionais ideais, sem erro humano ou de impressão (3).

A popularização da impressão 3D, aumentou proporcionalmente a quantidade de polímeros utilizados como matéria-prima como ABS, PLA, PVA e PC e outros. Geralmente, os polímeros para AM não são biodegradáveis, ou degradam-se lentamente. Eles liberam vapores tóxicos quando queimados e podem contaminar alimentos com compostos químicos perigosos. O descarte de plásticos é um importante problema ambiental que preocupa o mundo inteiro e não pode mais ser ignorado (4).

A reciclagem mecânica de polímeros representa um dos processos mais bem sucedidos e tem recebido considerável atenção devido às suas principais vantagens: é relativamente simples, requer baixo investimento e seus parâmetros tecnológicos são controlados (5).

A reciclagem mecânica primária é a reutilização direta do polímero descartado não contaminado em um novo produto. Na maioria dos casos, a reciclagem mecânica primária é conduzida pelo próprio fabricante para resíduos pós-industriais. Portanto, esse processo é frequentemente denominado reciclagem de circuito fechado (6).

Até onde sabemos, há pouca literatura que investiga o tópico específico de "reciclagem em circuito fechado de resíduos de impressão 3D". A pesquisa existente se concentra em examinar mudanças nas propriedades mecânicas associadas a repetidos ciclos de impressão (7; 8).

A avaliação dos mecanismos de degradação é necessária para determinar a qualidade dos polímeros reciclados e garantir seu desempenho adicional em aplicações de segundo mercado. A qualidade dos polímeros reciclados tem sido definida como a combinação entre composição, o grau de degradação e a presença de compostos de baixo peso molecular (9).

Através das técnicas de caracterização de polímeros, este trabalho avaliou o potencial de reciclabilidade dos resíduos do processo FDM, através da identificação dos mecanismos de degradação que influenciam na resposta mecânica das peças impressas com ABS e PLA reciclado.

2 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial de reciclabilidade, em circuito fechado, dos resíduos poliméricos (ABS e PLA) provindos do processo de impressão 3D por FDM.

2.1 Objetivos específicos

- Processar os resíduos em filamentos a serem utilizados nas impressão 3D por FDM.
- Caracterizar a estrutura, propriedades físicas e reológicas dos materiais de trabalho.
- Realizar um estudo comparativo das propriedades mecânicas das peças impressas por FDM.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Impressão 3D

A manufatura aditiva (AM), ou impressão 3D (3DP), revolucionou a fabricação ao permitir a prototipagem rápida de uma ampla gama de estruturas e geometrias complexas a partir de modelos tridimensionais auxiliados por computador (CAD). O processo consiste em imprimir camadas sucessivas de materiais que são formadas umas sobre as outras. Essa tecnologia foi desenvolvida por Charles Hull em 1986 em um processo conhecido por estereolitografia (SLA), seguido de desenvolvimentos subsequentes como fusão de leito em pó, modelagem por deposição fundida (FDM), sinterização seletiva a laser (SLS), impressão a jato de tinta e contorno (CC) e outras formas de fabricação (10; 11).

Os modelos tridimensionais são gerados em programas digitais CAD, ou obtidos por tomografia computadorizada (TC), ressonância magnética (MRI) e scanners 3D, onde os dados obtidos são convertidos no formato ".STL"(Figura 1). O software de fatiamento, também chamado de slicer, faz o fatiamento do arquivo e gera o código G (G-code), que transmite à impressora informações como o caminho a percorrer e os parâmetros de impressão (11).

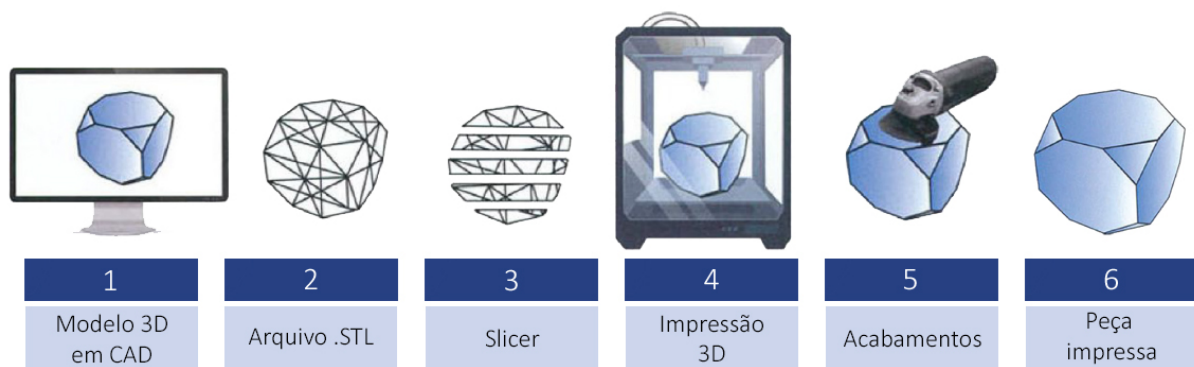


Figura 1 – O Fluxo do processo de fabricação aditiva.

Fonte: Adaptado de Dizion et al., 2018.

3.1.1 Modelagem por deposição fundida

Entre todas as tecnologias de MA, o processo de modelagem por deposição fundida é uma das técnicas de fabricação aditiva mais utilizadas, pois é uma tecnologia de código aberto, na qual a maioria das impressoras FDM comerciais apresentam tamanhos compactos, preços acessíveis e baixo custo de manutenção(3). O processo FDM se baseia em uma construção camada por camada de modelos físicos partindo de um modelo tridimensional digital.

Durante o processo FDM, uma cabeça de impressão aquece localmente o material de entrada na forma de filamentos, causando seu derretimento local. Em seguida, a cabeça é movida em duas direções, X e Y, e espalha uma camada de material no local da seção transversal atual do modelo. Depois de completar a camada, o bico de extrusão é erguido pela espessura de uma camada e todo o processo é repetido até a conclusão da impressão (12). O funcionamento do processo FDM é ilustrado na Figura 2.

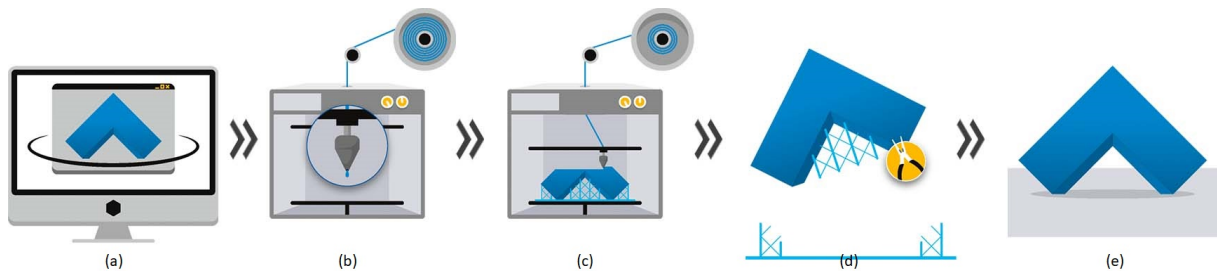


Figura 2 – Etapas do processo FDM. a) modelagem e obtenção do G-code; b) aquecimento do material; C) impressão do modelo; d) remoção dos suportes; e) modelo pronto.

Fonte: Materialise(13).

Desde a expiração das patentes de maquinário de fabricação aditiva, em meados dos anos 2000, uma nova forma de fabricação aditiva de código aberto (também conhecida como impressão 3D de código aberto) vem se popularizando. Projetos como o RepRap (*Replicating Rapid-prototyper*) e o Fab@Home são sistemas baseados em extrusão, que utilizam uma abordagem de fabricação com filamentos fundidos (FFF) para imprimir componentes de engenharia e outros produtos a partir de uma variedade de polímeros termoplásticos (8).

Na maior parte das aplicações os processos de manufatura utilizam polímeros, sendo o poliláctico (PLA) e o acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) os principais polímeros usados como matéria prima. No entanto, há uma ampla gama de materiais que já são atualmente empregados na impressão 3D, incluindo metais, cerâmicos e concreto. Os metais e ligas avançadas são normalmente utilizados no setor aeroespacial, porque os processos tradicionais são mais demorados, difíceis e caros. As cerâmicas são utilizadas principalmente em andaimes impressos em 3D e o concreto é o principal material empregado na fabricação aditiva de edifícios(10; 14).

Por utilizar até 75% menos de matéria prima, ter baixa emissão de gás carbono e permitir a flexibilidade da produção, a manufatura aditiva é considerada mais ecologicamente correta do que os métodos convencionais de manufatura(15; 2; 16). No entanto, o desperdício de material e o consumo de energia podem ser maiores que o esperado seja por erro humano ou de impressão (3).

Song e Talenko (2017) avaliaram o desperdício de materiais e energia seja por erro humano ou de máquina em uma oficina de fabricação aberta ao público. Os dados indicaram que 34% do plástico utilizado na oficina foi desperdiçado, as peças descartadas (Figura 3) foram

classificadas em 9 categorias diferentes, sendo elas:

- **Filamento não utilizado:** O filamento não usado pode ser descartado se parte dele se embaraçar devido a erros da impressora ou do usuário. Além disso, se a quantidade de material for insuficiente para a próxima impressão, o filamento pode ser descartado para garantir a operação contínua.
- **Aquecimento da plataforma:** O aquecimento irregular da plataforma pode ocasionar deformações ou rachaduras. Se a primeira camada da impressão resfriar muito rápido, ela pode se contrair causando o empenamento da peça.
- **Design do modelo:** A impressão pode falhar se as especificações da impressora não atenderem ao design da peça.
- **Deslocamento de camada:** O deslocamento de camadas é causado por avarias na impressora, o cabeçote de extrusão perde seu referencial dos eixos x ou y, ou as hastes não estão alinhadas corretamente.
- **Remoção dos suportes:** Ao final da impressão as peças podem ser avariadas durante a remoção manual do material de suporte. Partes do material de suporte pode ser de difícil remoção devido à geometria da peça.
- **Parada na impressão:** A impressora pode parar automaticamente quando ela ou um operador detecta qualquer erro. Além disso, a impressora pode ficar sem material.
- **Calibração apertada:** O bico e a plataforma de impressão estão calibrados muito próximos entre si e, portanto, o bocal não pode expelir o material adequadamente. Como efeito ocorre a compressão das camadas.
- **Calibração com folga:** O bico e a plataforma de impressão estão calibrados muito próximos entre si. Portanto, a primeira camada não pode aderir à plataforma e as camadas subsequentes não conseguem aderir umas às outras adequadamente.
- **Camadas ignoradas:** Existem lacunas no modelo porque algumas camadas foram ignoradas em parte ou completamente devido a um erro da impressora. A impressora não é capaz de fornecer a quantidade de plástico necessária por algum problema com o filamento (variação do diâmetro, por exemplo), a bobina de filamento pode estar travada ou o bocal de impressão entupido.
- **Defeitos não físicos:** Peças que não apresentam nenhum defeito físico, e são descartadas por outros motivos.



Figura 3 – Imagem dos tipos de falha no processo FDM.

Fonte: Adaptado de Song e Talenko, 2017(17).

A qualidade das peças impressas por FDM, é afetada pelas condições de processamento adotadas, e por isso os parâmetros de impressão devem ser estabelecidas de acordo com o material utilizado. Na literatura, são relatados trabalhos que objetivam determinar a influência das condições de fabricação nas propriedades mecânicas de corpos de prova de diferentes materiais (14; 18; 19). Popescu et al. (2018) classificaram os parâmetros do processo FDM em três categorias:

- Parâmetros de fatiamento: espessura da camada, diâmetro do bocal, vazão, velocidade de deposição, preenchimento, orientação do preenchimento, número de contornos, espessura da camada superior, espessura da camada inferior;
- Orientação do objeto: geralmente as peças são orientadas horizontalmente, verticalmente ou lateralmente, mas outras orientações também podem ser usadas;

- Condições de temperatura: temperatura do ambiente, temperatura de extrusão, temperatura da plataforma.

Embora os parâmetros de processamento tenham grande influência sobre a resistência final da peça, a relação entre o processo de adesão entre as camadas também impacta a resistência mecânica final. A adesão entre as linhas de deposição pode ser avaliada pelo processo de sinterização polimérica. A sinterização ocorre através de fluxo viscoso e difusão molecular de cadeias poliméricas através da interface entre duas seções esféricas, até serem randomizadas, como ilustrado na Figura 4 (20).

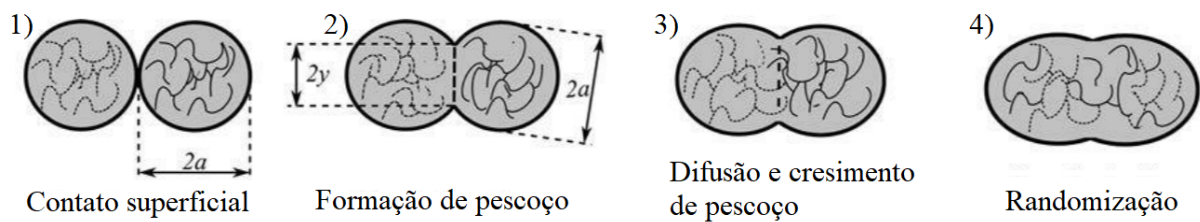


Figura 4 – Processo de sinterização das linhas de deposição do polímero fundido.

Fonte: Adaptado de Turner et al, 2014.

3.1.1.1 Parâmetros de fatiamento

O Slic3r é uma ferramenta que traduz modelos 3D digitais em instruções compreendidas por uma impressora 3D. Ele divide o modelo em camadas horizontais e gera os caminhos adequados para preenchê-los. O software permite que operador escolha os parâmetros de operação mas adequados para a impressão de cada objeto (21).

- Altura da camada - Medida ao longo do eixo vertical a partir da extrusão de uma nova camada sobre a anterior. A escolha desse parâmetro deve levar em consideração a velocidade de impressão e a resolução da peça.
- Perímetros - Define o número mínimo de contornos que uma impressão terá. A menos que o modelo exija paredes de largura simples, geralmente é recomendado usar pelo menos dois perímetros, pois isso garante que, se uma seção do perímetro não for impressa corretamente, a próxima ajudará a encobri-lo.
- Camadas sólidas - São a primeira e última camada do modelo, da mesma forma que o perímetro, é recomendável usar pelo menos duas camadas sólidas em cada extremidade.
- Densidade de preenchimento - Assume valores de 0 a 100%, em geral um valor de densidade de 40% de preenchimento é suficiente para dar a quase todos os modelos boa resistência mecânica. Um valor de 20% é geralmente o mínimo necessário para suportar tetos planos.

- Padrão de preenchimento - A escolha do padrão de preenchimento afeta a resistência mecânica, tempo de impressão e quantidade de material. Os padrões de preenchimento do Slic3r são exibidos Figura 5.
- Ângulo de preenchimento - Usualmente o padrão de preenchimento é executado a 45 °C em relação ao modelo para fornecer a melhor aderência às estruturas de parede. Alguns modelos podem se beneficiar da rotação do ângulo de preenchimento para garantir a direção ideal da extrusão.

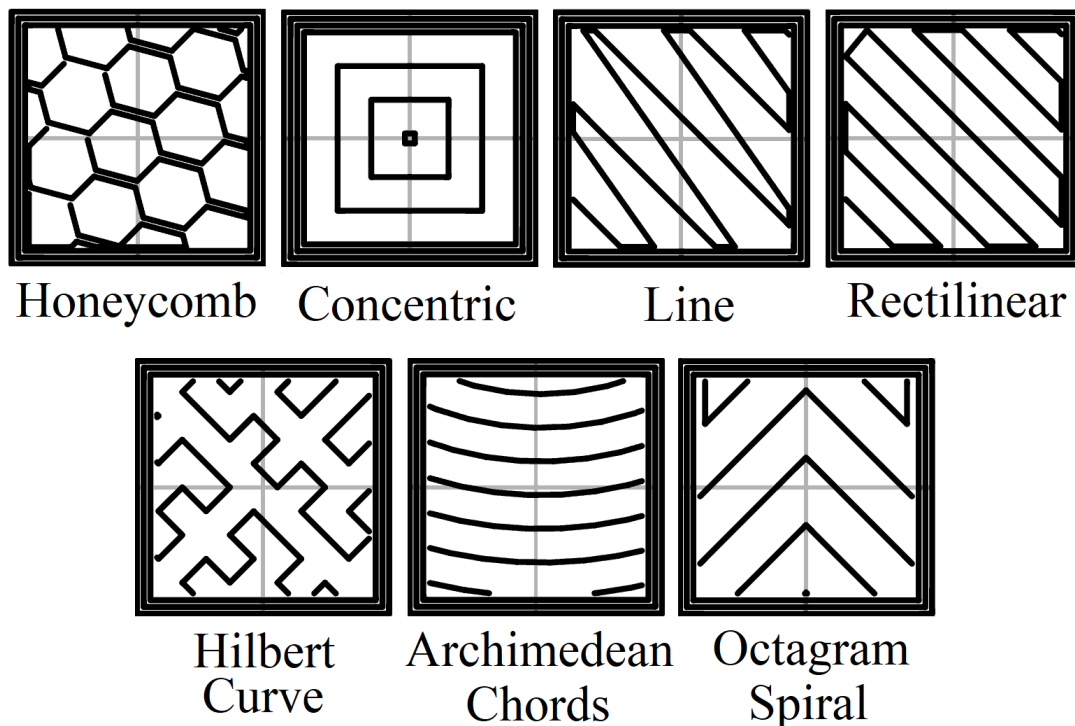


Figura 5 – Imagem dos padrões de preenchimento do Slic3r.

Fonte: Adaptado de Slic3r Manual.

3.2 Polímeros

Um polímero é uma macromolécula composta por estruturas repetidas chamadas meros, que são unidos por ligação covalente e se repetem sucessivamente ao longo da cadeia polimérica. A matéria prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com apenas uma unidade de repetição (22).

Muitas propriedades físicas dependem diretamente do comprimento da molécula, isso é, sua massa molar. Os materiais poliméricos apresentam uma grande variação nas suas propriedades devido a larga faixa de possíveis valores de massa molar, como as temperaturas de transição e comportamento mecânico, por exemplo (23).

A síntese de um polímero ocorre em condições propícias pela ligação dos monômeros. Para que a reação de polimerização aconteça é necessário que cada monômero tenha ao menos dois pontos reativos, chamados funcionalidade. A bifuncionalidade ocorre quando a molécula conta com grupos funcionais e/ou ligações duplas reativas (23).

Considerando-se um polímero qualquer, é possível classificá-lo de diversas maneiras, conforme critério escolhido. Quatro diferentes critérios usualmente empregados, são, quanto à estrutura química, ao seu método de preparação, à diversidade de unidades repetitivas envolvidas na cadeia, e quanto ao seu comportamento mecânico (23; 24).

Pela estrutura química da cadeia polimérica, isto é, conforme os grupos funcionais presentes na macromolécula, os polímeros podem ser distribuídos em inúmeros grupos, como poliolefinas, poliamidas, poliésteres, poliéteres, poliacetais, poliuretanos, etc (23).

Quanto ao método de preparação, os polímeros de adição são formados sem perda de massa na forma de compostos de baixo peso molecular, ocorrendo a conversão total, o peso do polímero formado é igual ao peso de monômero adicionado. Os polímeros de condensação são originários da reação de dois grupos funcionais reativos com a eliminação de moléculas de baixo peso molecular (23).

Quanto ao número de monômeros envolvidos na formação da cadeia, os homopolímeros apresentam todas as unidades repetidas do mesmo tipo. Já um polímero formado pela repetição de dois ou mais meros diferentes, é chamado copolímero (22; 24).

Os copolímeros cujas unidades repetidas não seguem qualquer padrão, são chamados polímeros aleatórios. No outro extremo, os polímeros alternados têm perfeita regularidade de sequenciação, dispondo os meros de forma alternada. Quando, ao invés de uma unidade química de cada tipo, alternam-se sequências de unidades químicas iguais, o produto é denominado copolímero em bloco. Particularmente quando o bloco de meros se apresenta como ramificação a partir da sequência principal da macromolécula, o copolímero é denominado grafitizado (24). A Figura 6 é uma representação gráfica desses conceitos.

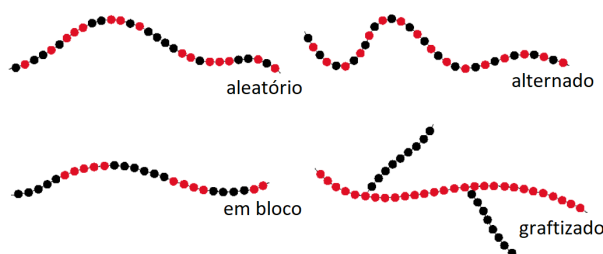


Figura 6 – Cadeias macromoleculares em copolímeros.

Quanto ao comportamento mecânico, os polímeros são classificados como plásticos, elastômeros e fibras(23; 24). Os polímeros plásticos possuem diferentes características de fusibilidade e/ou solubilidade, que obrigam à escolha de processamento tecnológico adequado, sendo agrupados em termoplásticos e termorrígidos (24).

3.3 Polímeros termoplásticos

Os polímeros termoplásticos amolecem e fluem sob um aumento substancial da temperatura e marginal da pressão, podendo ser moldados nestas condições. Quando retirada a solitação voltam a solidificar, em um processo reversível que pode ser repetido com novas aplicações de temperatura e pressão (23). Os polímeros podem ser lineares ou ramificados e são solúveis em solventes adequados (24).

3.3.1 Poli(ácido láctico) – PLA

O Poli(ácido láctico) (PLA), Figura 7, é um poliéster alifático termoplástico, biodegradável e sustentável pois deriva de fontes renováveis como milho, batata e cana-de-açúcar(25). O PLA vem desempenhando um papel central na substituição de polímeros derivados do petróleo para certas aplicações .

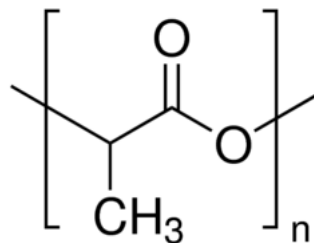


Figura 7 – Estrutura química do monômero do PLA.

A síntese do PLA pode ocorrer por três rotas principais: 1) policondensação do ácido láctico que produz um polímero frágil e de baixo peso molecular, que na sua maior parte, é inutilizável, a menos que sejam utilizados agentes de acoplamento a fim de aumentar o comprimento da cadeia; 2) condensação azeotrópica desidratante do ácido láctico que produz PLA de alto peso molecular sem o uso de extensores de cadeia ou adjuvantes especiais; 3) Polimerização por abertura de anel láctico, é o principal processo para obter PLA puro do alto peso molecular. (26) A figura 8 exhibe as rotas de obtenção do PLA.

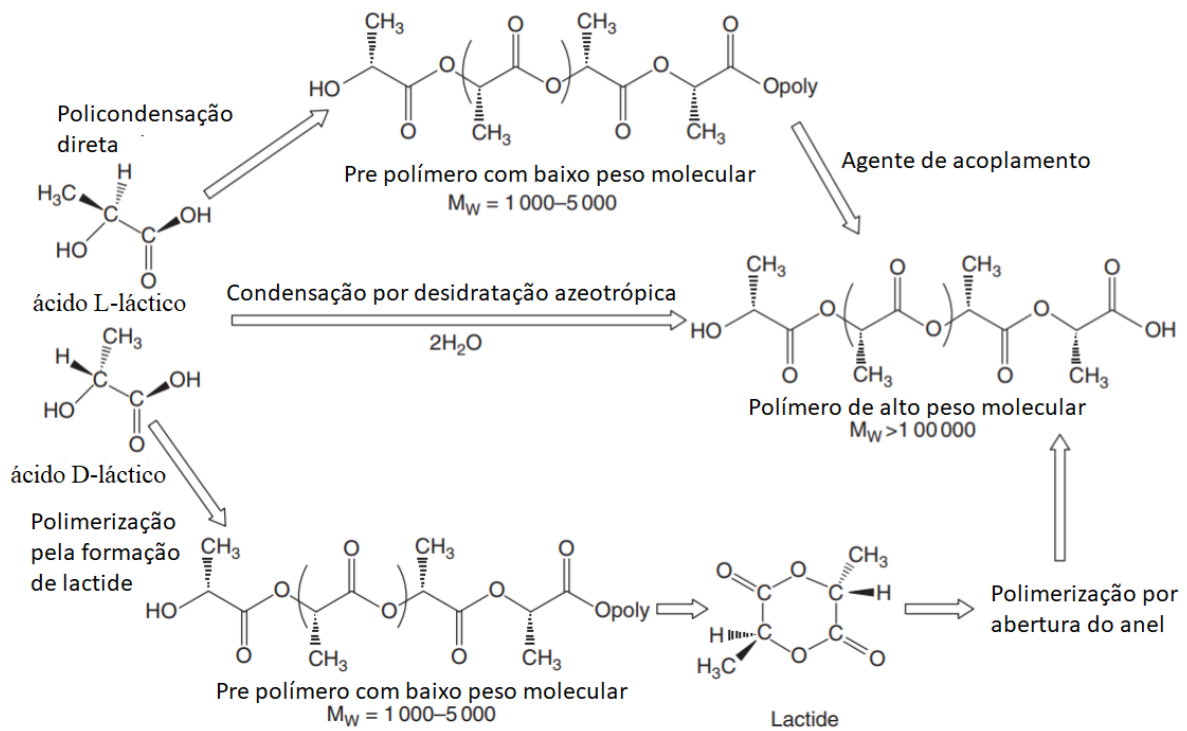


Figura 8 – Rotas de polimerização para obter PLA de alto peso molecular.

Fonte: Adaptado Averous, 2013.

O monômero que constitui o PLA é o ácido láctico, também conhecido como ácido 2-hidroxiopropiônico, existente em duas formas opticamente ativas (figura 9), os estereoisômeros, ácido L-láctico (PLLA) e ácido D-láctico (PDLA), (27).

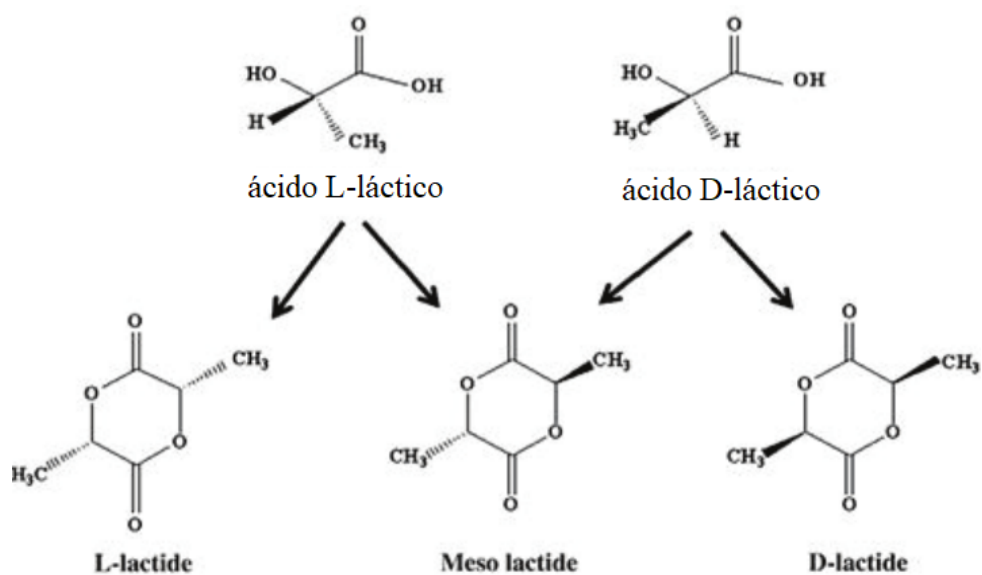


Figura 9 – Formas isoméricas do ácido lactico e lactide.

A polimerização por abertura do anel láctico resulta em uma família de polímeros contendo diferentes proporções dos isômeros (Figura 9), L-lactídeo, D-lactídeo e meso-lactídeo. A proporção dessas três formas é controlada no processo de polimerização. Polímeros com grande quantidade de isômeros L são semicristalinos, enquanto níveis mais altos do isômero D (cerca de 0,15%) resultam em um produto amorfo (27).

O PLA pode ser produzido como totalmente amorfo ou com até 40% de cristalinidade. A temperatura típica de transição vítrea (T_g) do PLA varia de 50 a 80 °C, sendo o mais usual 60 °C, enquanto a temperatura de fusão varia de 130 a 180 °C, sendo o mais usual 170 °C. Para o PLA semicristalino, a temperatura de fusão (T_m) é uma função dos diferentes parâmetros de processamento e da estrutura inicial do PLA (26).

Atualmente, os materiais baseados em PLA são empregados em diferentes mercados, tais como biomédico, cosmético, agricultura, têxteis e embalagens (26). Na impressão 3D O PLA é um dos dois filamentos mais utilizados. É o material padrão recomendado para muitas impressoras 3D disponíveis no mercado, pois além de ser usado em uma ampla gama de aplicações de impressão, é inodoro, sofre pouca distorção e não requer uma superfície aquecida para a impressão.

O PLA tem sido amplamente estudado nas últimas duas décadas, não apenas por sua natureza ecológica, mas também por sua alta versatilidade. Em comparação com outros biopolímeros, o PLA oferece um equilíbrio interessante entre custo, propriedades funcionais e processabilidade (28). O PLA pode ser fabricado com uma ampla gama de propriedades, Tabela 1, devido ao ácido láctico ser quiral com dois centros assimétricos existentes em quatro formas diferentes (27).

Tabela 1 – Propriedades mecânicas do PLA.

Fonte: Adaptado de Mehta et al, 2005.

(n/d) = não disponível (-) = não se aplica

Polímero	T_g (°C)	T_m (°C)	Resistência a tração (MPa)	Módulo de Flexão (MPa)	Elongação	
					Escoamento (%)	Ruptura (%)
L-PLA Mw: 50.000	54	170	28	1400	3,7	6,0
L-PLA Mw: 100.000	58	159	50	3000	2,6	3,3
L-PLA Mw: 300.00	59	178	48	3250	1,8	2,0
D,L-PLA Mw: 20.000	50	-	n/d	n/d	n/d	n/d
D,L-PLA Mw: 107.000	51	-	29	1950	4,0	6,0
D,L-PLA Mw: 550.000	53	-	35	2350	3,5	5,0

3.3.2 Copolímero(acrilonitrila-butadieno-estireno) - ABS

O termo polímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) é um dos termoplásticos de engenharia de maior sucesso. Consiste de uma fase amorfa de copolímero de estireno-acrilonitrila (SAN) e uma fase de borracha de polibutadieno (PB) (29).

O copolímero ABS é sintetizados a partir de três substâncias químicas monoméricas: acrilonitrila, butadieno e estireno, Figura 7. As proporções dos monômeros podem variar de 15% a 35% de acrilonitrila e 40% a 60% de estireno, com 5% a 30% de butadieno. Cada monômero tem sua característica sendo elas fragilidade (estireno), elasticidade (butadieno) e polaridade (acrilonitrila) (30). Os componentes atômicos desses três compostos químicos são, exclusivamente, carbono, nitrogênio e hidrogênio, sendo o carbono a espécie atômica predominante (31).

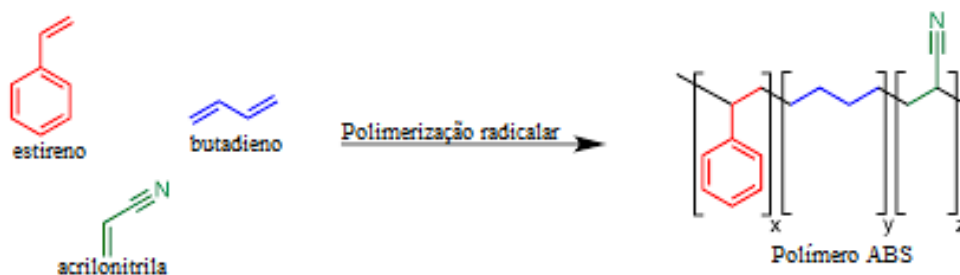


Figura 10 – Processo de polimerização do ABS.

Comercialmente o ABS pode ser obtido por 3 métodos: 1) pela mistura mecânica do copolímero de butadieno-acrilonitrila (BAN) com o copolímero de estireno-acrilonitrila; 2) pela mistura mecânica do SAN com o copolímero polibutadieno (PB); 3) pela grafitação da acrilonitrila e do estireno sobre o polibutadieno. Todos os métodos produzem um copolímero com propriedades superiores as do poliestireno de alto impacto(30)

Para a maioria das aplicações o ABS é processado por injeção, sopro e extrusão. A principal aplicação esta na indústria automotiva como peças de carros, outras aplicações são tubos e conexões, carcaças de equipamentos eletrônicos e eletrodomésticos (30).

Na impressão 3D o ABS é segundo material mais usado. É recomendado para a impressão de peças mais duráveis e que estarão expostas a temperaturas mais altas. É indicado que a impressão com filamento ABS seja realizada sobre uma plataforma aquecida, pois o o material apresenta alta contração quando resfriado o que causa o empenamento das peças.

Em geral, os plásticos ABS exibem boa durabilidade e resiliência, além de resistência mecânica. Estes polímeros também demonstram uma combinação favorável de propriedades térmicas, elétricas e mecânicas. As diferentes propriedades podem ser aprimoradas seletivamente para aplicações específicas por modificação da composição e/ou das proporções relativas dos componentes (31). A Tabela 2 apresenta algumas propriedades do ABS.

Tabela 2 – Propriedades do ABS

Propriedade	Médio impacto	Alto impacto	Altíssimo impacto
Densidade (g/cm^3)	1,04	1,03	1,03
Deformação na ruptura (%)	28	31,6	108
Resistência ao impacto - Izod (J/m)	340	432	464
Resistência à tração na ruptura(MPa)	43,1	30	28
Módulo elástico (MPa)	2250	2160	1680

3.4 Reciclagem de polímeros

Os níveis atuais de deposição de polímeros não são sustentáveis e a reciclagem de polímeros, que é atualmente uma das ações mais importantes disponíveis para reduzir os impactos negativos, está recebendo cada vez mais atenção. A reciclagem oferece oportunidades para reduzir o uso de óleo, emissões de dióxido de carbono e a quantidade de resíduos de polímeros, bem como os impactos negativos do descarte. O uso de polímeros reciclados para substituir materiais virgens em algumas aplicações, como embalagens não alimentares e componentes automotivos, pode efetivamente diminuir a demanda por petróleo e conservar as matérias-primas (32).

A reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias, sendo elas reciclagem primária, secundária, terciária e quaternária. A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica ou física, o que diferencia uma da outra é que na primária utiliza-se polímero pós-industrial e na secundária, pós consumo. A reciclagem terciária também é chamada de química e a quaternária de energética (5).

A reciclagem primária consiste na transformação dos resíduos poliméricos industriais por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes àsquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens; por exemplo, aparas que são novamente introduzidas no processamento (5).

A reciclagem mecânica pode ser viabilizada através do reprocessamento por extrusão, injeção, termoformagem, moldagem por compressão, etc. Para este fim são necessários alguns procedimentos que envolvem as etapas de separação do resíduo polimérico, moagem, lavagem, secagem, reprocessamento e, finalmente, a transformação do polímero em produto acabado (5).

Apesar da reciclagem mecânica de polímeros ser conceitualmente simples de projetar e aplicar, os materiais reciclados apresentam geralmente propriedades inferiores que o material virgem. A perda de propriedades pode ser atribuída aos fenômenos de degradação que ocorrem durante o tempo de vida do item e, especialmente, durante operações de reprocessamento, onde o material é submetido a ciclos de aquecimento e muitas vezes está sujeito a alta tensão de cisalhamento. Naturalmente, ambos os caminhos do envelhecimento natural e dos processos da reciclagem (e sua combinação sinérgica) podem causar mudanças dramáticas na estrutura molecular, com consequências óbvias no desempenho mecânico e nas características reológicas (32; 29).

3.4.1 Processo de extrusão

Devido a crescente popularização das impressoras 3D de código aberto, a abordagem de reciclagem de polímero pode ser altamente relevante, pois as taxas atuais de reciclagem são particularmente baixas. Por isso, várias extrusoras de código aberto e projetos de transformação de plástico pós-consumo em matéria-prima para impressoras 3D vêm ganhando destaque como a Lyman Filament Extruder, a Filabot, Recyclebot, RepRap Recycle Add-on, Precious plastic, Plastic Bank (8).

Na extrusão, um material é conformado quando é forçado, por ação de uma tensão elevada, a passar por uma matriz aberta, provocando uma redução da seção transversal (33). A técnica é indicada para produzir segmentos contínuos com seção transversal de geometria constante, como barras, mangueiras, tubos, filmes e placas (22).

O funcionamento do processo de extrusão se baseia em uma rosca ou parafuso sem fim que transporta o material peletizado, através de um tambor, onde ele é sucessivamente compactado, fundido e conformado, como uma carga contínua de um fluido viscoso (Figura 11). A extrusão ocorre conforma esse carga fundida é forçada através de um orifício na matriz. A solidificação do extrudado pode ser acelerada por sopradores de ar, borrifo da água ou banho (22).

A rosca da extrusora tem como funções: a homogeneização/plastificação do polímero por meio de cisalhamento; aquecimento do material para que este atinja o estado plástico (maleável) que permita sua conformação na matriz da extrusora, sendo que o aquecimento se dá por atrito e através de mantas elétricas acopladas no canhão da extrusora; transporte do polímero partindo do funil da extrusora até sair da matriz; elevação de pressão da massa polimérica ao longo do comprimento da rosca para que o perfil extrudado, seja compacto e isotrópico. Além das funções específicas, a rosca afeta as condições gerais de extrusão em conjunto com outros parâmetros, como temperatura, velocidade e matriz (34).

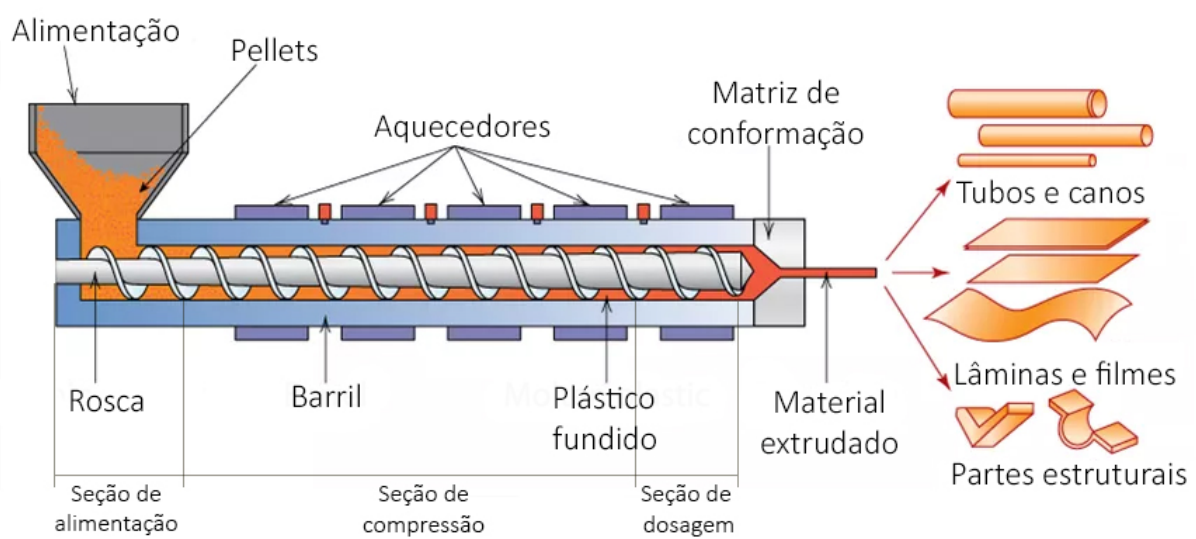


Figura 11 – Diagrama esquemático de uma extrusora.

Fonte: Adaptado Callister, 2010.

3.4.2 Reciclabilidade do ABS

A reciclagem do ABS ocorre por processos térmicos e mecânicos. Resinas de ABS podem ser termicamente recicladas com pouca ou nenhuma perda de propriedades, mas pode ocorrer o amarelamento como consequência da degradação. Um dos principais problemas encontrados na reciclagem do ABS é a contaminação por poliestireno de alto impacto, que afeta drasticamente as propriedades do reciclado (30).

A literatura indica que o ABS após 5 ciclos de reciclagem (moagem e injeção) sofre severa degradação, ocasionando em um desempenho mecânico inferior. De acordo com os testes realizados por Rahimi, Esfahanian, e Moradi (2014), o reprocessamento afetou principalmente a resistência ao impacto e o encolhimento do ABS. Os resultados extraídos do teste de impacto mostraram que a força de impacto diminuiu acentuadamente com o aumento dos ciclos de reprocessamento devido a degradação do polímero que acontece principalmente como quebra dos laços de polibutadieno. Com relação a contração do material, foi reportado um decréscimo de cerca de 17% no 5º ciclo. Essa diminuição foi considerada uma consequência da degradação, pois quando as moléculas ficam mais curtas, a irrigação geral na direção paralela ao fluxo diminuiu após o resfriamento (35).

3.4.3 Reciclabilidade do PLA

Há estudos que avaliam o impacto ambiental para as alternativas de descarte de PLA. Nestes, a reciclagem mecânica é indicada como a alternativa de menor impacto ambiental, seguidos pela reciclagem química e compostagem. Para reciclagem química e mecânica de PLA,

o consumo de eletricidade exibiu o maior impacto entre os insumos. Em situações em que a reciclagem não é possível, a compostagem é a melhor alternativa (36).

Do ponto de vista econômico, entre todos os métodos de recuperação, a reciclagem mecânica do PLA representa uma das metodologias mais rentáveis, mas os materiais reciclados são geralmente direcionados para aplicações inferiores. Isso se deve à degradação termomecânica inerente, que induz principalmente cisões de cadeia e transesterificações inter-intramoleculares, afetando a distribuição da massa molar e, posteriormente, suas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas (9).

Estudos apontaram que o PLA quando submetido a vários ciclos de moagem e extrusão, sofre uma severa redução de suas propriedades mecânicas. A resistência a tração apresenta a menor redução, cerca de 5,2% após dez processos de extrusão. A deformação na ruptura foi 8,3% menor e a resistência ao impacto decresceu 20,2%. O índice de fluidez aumenta significativamente com os processos sucessivos de extrusão de PLA. A transição vítrea do PLA não depende do número de extrusão e é igual a 59 °C. A temperatura de cristalização a frio diminui claramente com o aumento do número de ciclos de extrusão (de 125,1 para 115,8 °C), enquanto o ponto de fusão cai apenas ligeiramente (de 146,1 para 145,1 °C) (37).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais, as condições de processamento e os métodos de caracterização utilizados durante a execução deste estudo estão descritos neste capítulo. O procedimento experimental foi dividido em 2 etapas: Etapa 1 - Preparação dos filamentos reciclados e impressão dos corpos de prova; Etapa 2 - Caracterização do reciclado e avaliação do desempenho mecânico. O fluxograma dos procedimentos realizados em cada etapa do trabalho é exibido na Figura 12.

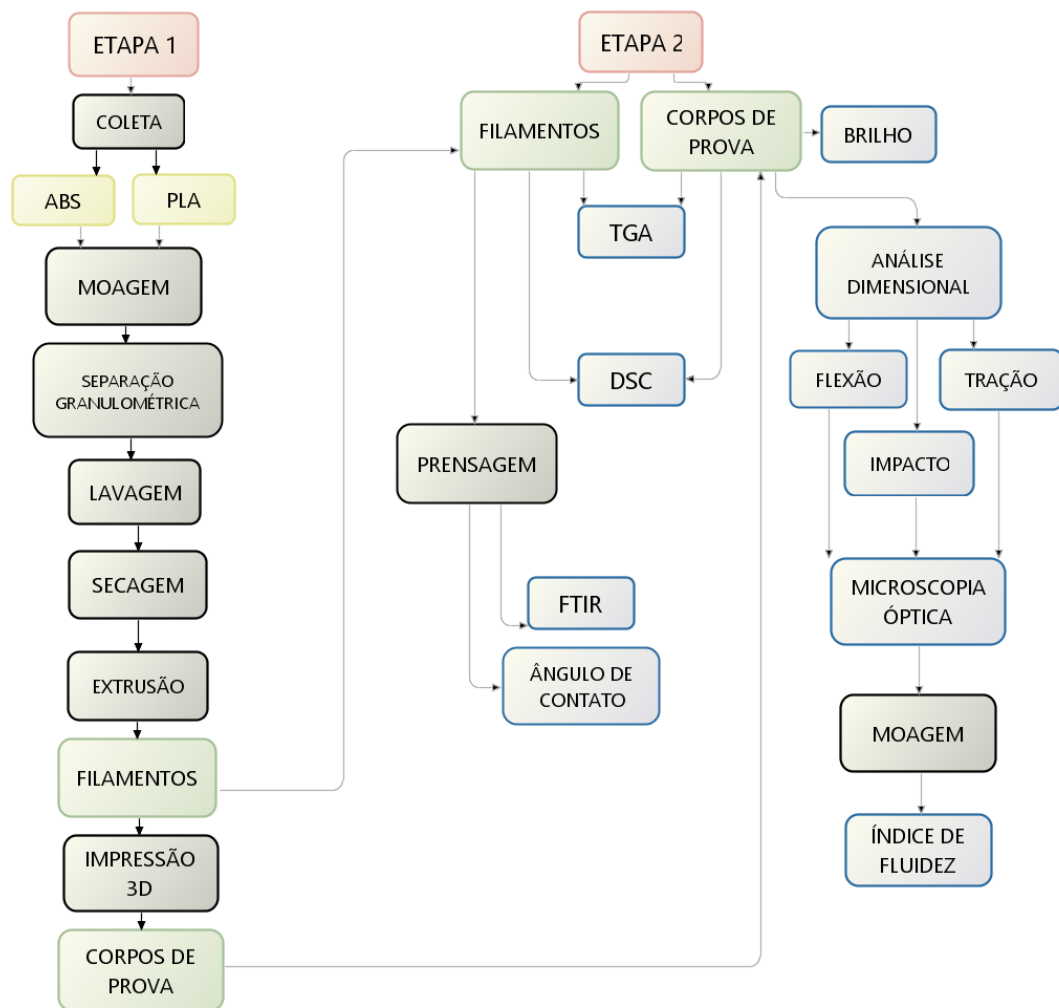


Figura 12 – Fluxograma dos materiais e métodos utilizados nas etapas do trabalho.

4.1 Materiais

Para a realização deste estudo, a matéria-prima virgem utilizada foi filamentos de PLA e ABS adquiridos da Havetech nas colorações amarelo translúcido e azul. A matéria prima reciclada é composta por rebarbas e peças impressas por FDM que não atenderam às especificações

(Figura 13). O material foi coletado no laboratório PoaLab, localizado no campus Porto Alegre do Instituto Federal do Rio Grande do Sul, IFRS.



Figura 13 – Imagem das rebarbas e peças descartadas após impressão por FDM.

4.2 Etapa 1: Preparação dos filamentos e impressão dos corpos de prova

O material coletado foi separado por tipo de polímero, ocorrendo a mistura de peças de diferentes colorações. O mesmo passou por processo de granulação em moinho de facas modelo Retsch SM300, com velocidade de rotação das facas de 800 RPM e peneira de 4 mm de abertura. Para a uniformização do tamanho dos grânulos, o material foi classificado com peneira de 24 Mesh. Finalmente o material foi lavado com água e detergente, e mantido em estufa a 40 °C por 48 horas. A Figura 14 apresenta o material preparado para o reprocessamento.

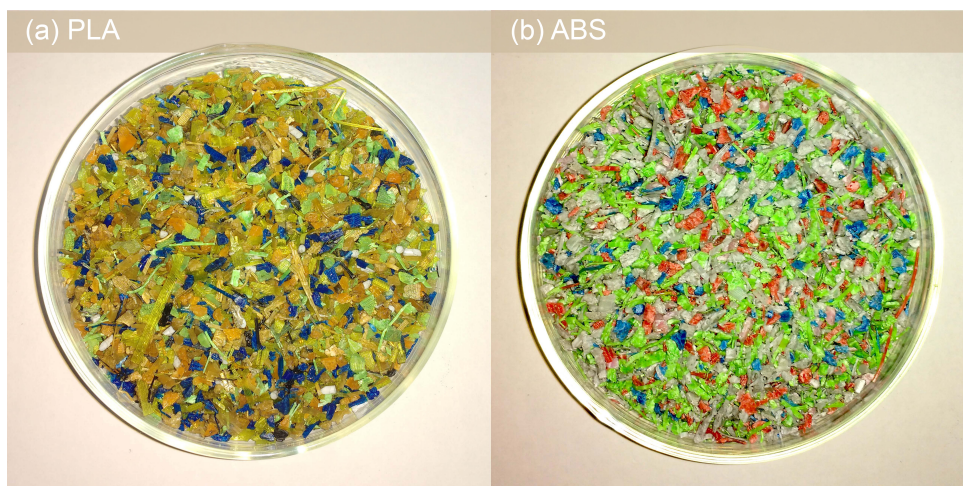


Figura 14 – Imagem das amostras de PLA (esquerda) e ABS (direita) após processo de moagem.

4.2.1 Extrusão dos filamentos

Os filamentos foram processados em uma extrusora Filabot, modelo EX2, Figura 15. Essa extrusora possui apenas uma zona de aquecimento e não permite alterar a velocidade de rotação do parafuso. Durante o processo de extrusão o ambiente foi climatizado a 25 °C e a umidade relativa mantida abaixo de 55%. Os filamentos de ABS apresentaram melhor qualidade superficial quando extrudados a 180 °C, onde o diâmetro do filamento variou de 1,51 mm a 1,85 mm, com a velocidade de extrusão de 54cm/min. Para o PLA a melhor temperatura de processamento foi 185 °C, o diâmetro do filamento apresentou tamanho mínimo de 1,50 mm e máximo de 1,70 mm, com velocidade de extrusão de 67 cm/min.



Figura 15 – Extrusora utilizada durante o processamento dos filamentos.

Fonte: Filabot.

4.2.2 Impressão dos corpos de prova

Os corpos de prova foram modelados segundo as especificações das normas utilizadas nos ensaios mecânicos. Utilizando quatro tipos de filamentos individualmente - ABS comercial, ABS reciclado, PLA comercial e PLA reciclado -, 10 corpos de prova foram impressos para cada um dos três modelos apresentado na Figura 16. Isso totalizou 120 corpos de prova. Os parâmetros de impressão foram escolhidos com base na literatura consultada (19; 17) e são apresentados na Tabela 3.

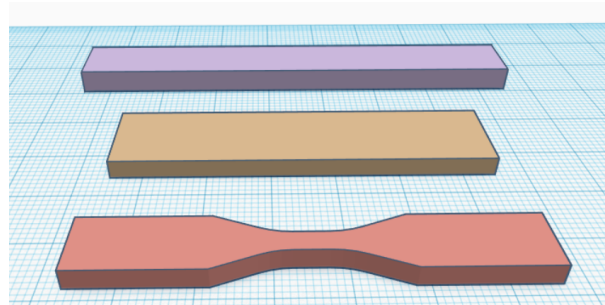


Figura 16 – Modelos tridimensionais dos corpos de prova.

Os corpos de prova de filamentos ABS foram impressos utilizando uma impressora modelo Wanhao Duplicator 4 que possui uma chapa aquecida, exigência quando se trabalha

com ABS para evitar empenamento, enquanto que para a impressão dos espécimes de PLA foi utilizada a impressora Printbot Simple Metal. Na impressão com os filamentos reciclados a vasão do cabeçote de impressão foi aumentada em 20% para compensar o menor diâmetro dos filamentos.

Tabela 3 – Parâmetros de impressão dos corpos de prova

Parâmetros	ABS	PLA
Padrão	Recti 90°	Recti 45°
Preenchimento do objeto	60	60
Espessura da camada(mm)	0.25	0.25
Temperatura de impressão (°C)	240	195
Temperatura da mesa (°C)	100	-

4.3 Etapa 2: Caracterização do reciclado e avaliação do desempenho mecânico

A tabela 4 apresenta o sistema de nomenclatura utilizado nas caracterizações. O grupo de material comercial compreende as amostras E1 e E1F1 enquanto que o grupo de material reciclado corresponde as amostras E2 e E2F2.

Tabela 4 – Sistema de nomenclatura das amostras.

Nomenclatura	Descrição
E1	Filamento comercial
E2	Filamento reciclado
E1F1	Impressão com o filamento comercial
E2F2	Impressão com o filamento reciclado

4.3.1 Infravermelho por transformada de Fourier, FTIR-ATR

A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com refletância total atenuada foi realizada em um espectrômetro PerkinElmer, modelo Spectrum 100 em uma faixa de 600 a 4000 cm^{-1} . O espectro gerado foi resultado da acumulação de 32 varreduras. Esse experimento utilizou corpos de prova em formato de filmes, feitos a partir da prensagem de amostras de filamentos.

4.3.2 Análise termogravimétrica - TGA

Foi utilizado o analisador termogravimétrico TA Instruments modelo Q50. As amostras com massa em torno de 9,5 a 11mg foram analisadas sob atmosfera de nitrogênio com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min da temperatura ambiente até 600 °C. A análise termogravimétrica consiste na avaliação da perda ou ganho de massa de um material submetido a um programa de

temperatura, fornecendo informações sobre a temperatura de decomposição do polímero, grau de umidade, teor de voláteis e cinzas.

4.3.3 Análise termogravimétrica derivada- DTG

A DTG (termogravimetria derivada) é obtida pela derivada primeira da curva de TGA e fornece informações da variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) ou em função da temperatura (dm/dT). A curva DTG, não contém mais informações do que uma curva TGA integral, obtida sob as mesmas condições experimentais. A curva DTG apenas apresenta os dados de uma forma diferente, onde cada pico da derivada corresponde a uma etapa de degradação/decomposição do sistema.

4.3.4 Calorimetria diferencial de varredura, DSC

Foi utilizado o calorímetro diferencial de varredura da TA Instruments modelo Q20. Foram analisadas amostras com massa em torno de 4,5 a 5,5mg. As amostras de PLA e ABS foram submetidas, respectivamente, a taxas de aquecimento de 10 °C/min e 200 °C/min, até 200 °C. A análise foi realizada sob atmosfera de nitrogênio. A análise por DSC avalia a quantidade de calor absorvido ou liberado por uma amostra durante a ocorrência de eventos térmicos, permitindo obter a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m), entalpia exotérmica de cristalização (ΔH_c), entalpia endotérmica de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade dos polímeros (X_c) semicristalinos que é calculado pela equação 4.1:

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_{m_{100\%}}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Sendo X_c o grau de cristalinidade expresso em %, e $\Delta H_{m_{100\%}}$ a entalpia de fusão padrão do polímero 100% cristalino. O valor de entalpia de fusão para PLA 100% cristalino reportado na literatura(38) é 93 J/g.

4.3.5 Análise do Brilho

O brilho dos filmes planos, obtidos após prensagem térmica de amostras de filamentos, foi mensurado no espectrofotômetro BYK-Gardner, modelo Spectroguide Sphere, com ângulo de incidência do feixe em 60 °, sendo feita três medições para cada amostra.

4.3.6 Ângulo de contato

O teste de ângulo de contato foi realizado em um tensiômetro. O ensaio foi realizado no tempo 0 e tempo 3 min. Os valores do ângulo de contato, para cada amostra, foram obtidos através do Software SurfTens da OEG GmbH, considerando como resultado final a média dos ângulos obtidos de 10 gotas sêsses de água. O ângulo de contato ou ângulo de molhamento se

refere ao ângulo formado entre a superfície de um líquido em contato com a superfície de um sólido. O valor do ângulo de contacto depende principalmente da relação que existe entre as forças adesivas entre o líquido e o sólido e as forças coesivas do líquido.

4.3.7 Índice de fluidez

Os ensaios de índice de fluidez foram realizados no equipamento Ceast Modular Melt Flow, segundo a norma ASTM D1238(39). Para o ABS foram utilizadas as condições de 200 °C, 5 Kg com tempos de residência e de corte de 240 s e 10 s, respectivamente. Para o PLA as condições foram 190 °C, 2,16 Kg, 120 s de tempo de residência e 10 s de tempo de corte. A massa de cada espagete foi pesada e o MFI foi calculado conforme a equação 4.2. Foi permitido erro máximo de 10%, o índice de fluidez foi considerado a média das amostras válidas.

$$MFI = \left(\frac{Massa(g) \times 10}{Tempo(min)} \right) \quad (4.2)$$

4.3.8 Microscopia óptica

A avaliação morfológica da região de fratura dos corpos de prova foi realizada em um microscópio óptico Zeiss, modelo Axio Scope A1, com uma câmera AxioCam Icc5 acoplada. As imagens foram obtidas pelo software Axio Visio Rel. versão 4.8, sob aumento de 2,5x. As imagens de microscopia óptica permitem a comparação entre as superfícies de fratura, possibilitando visualizar o modo de falha e qualidade da impressão.

4.3.9 Análise dimensional

A análise dimensional foi efetuada através de um paquímetro, marca Mitutoyo com resolução de 0,01 mm. Todas as amostras foram medidas em relação a comprimento, largura e espessura.

4.3.10 Ensaio de Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados segundo o método Izod, de acordo com a norma ASTM D256(40), em corpos de prova sem entalhe. O equipamento utilizado foi o Impactor II, da fabricante Ceast. Os corpos de prova foram fixados por uma garra na posição vertical da máquina e atingidos por um martelo de 2,75 J. Esse ensaio fornece a energia absorvida pela área. Foi considerado como resultado a média dos 10 ensaios.

4.3.11 Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado de acordo com a norma ASTM D638(41), espécime tipo 5. A análise foi realizada mediante a utilização do equipamento INSTRON EMIC 23-5D, com

célula de carga de 5 kN e velocidade de ensaio de 2 mm/min. Foram ensaiados 10 espécimes de cada grupo, as propriedades avaliadas foram módulo elástico (E), tensão no escoamento e ruptura, deformação no escoamento e ruptura.

4.3.12 Ensaio de flexão

O teste de flexão em três pontos foi realizado na máquina de ensaios INSTRON EMIC 23-5D, com célula de carga de 5 kN, de acordo com a norma ASTM D790(42) em corpos de prova de 80 mm de comprimento, 10 mm de altura e 4mm de espessura. Os suportes foram posicionados a uma distância de 64 mm, a velocidade de ensaio adotada foi 1,71 mm/min e o limite de deformação foi estabelecido em 5%. Os principais parâmetros obtidos por este ensaio são: tensão de flexão (σ_f), deformação sob flexão (ε_f) de elasticidade em flexão (E_f).

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Propriedades físicas

5.1.1 Análise dimensional

A Tabela 5 expõe os valores médios do comprimento (L), largura (W), espessura (T) e massa (m) de cada grupo de amostras. Foi verificado que as peças impressas utilizando filamento reciclado possuem massa inferior àquelas com filamento comercial (Figura 19), mesmo nos casos onde as dimensões foram superiores às do outro grupo. Isso foi ocasionado pelo menor diâmetro dos filamentos reciclados, que durante o processo de impressão gerou maiores vazios. Essa diferença de massa, causam diferenças nas propriedades mecânicas, sendo relacionada a menores absorções de impacto e tensões de escoamento.

Tabela 5 – Dimensões e massa média das amostras impressas por FDM.

Amostra	L(mm)	W(mm)	T(mm)	m(g)
CP Tração	63,85	10,23	2,94	-
PLA E1F1	63,86 ± 0,17	10,29 ± 0,15	2,56 ± 0,11	1,45 ± 0,08
PLA E2F2	63,99 ± 0,14	10,28 ± 0,14	2,71 ± 0,04	1,61 ± 0,12
ABS E1F1	63,32 ± 0,11	9,70 ± 0,09	3,33 ± 0,06	1,61 ± 0,01
ABS E2F2	63,70 ± 0,17	10,12 ± 0,12	3,01 ± 0,08	1,50 ± 0,12
CP Impac.	60,00	13,50	3,00	-
PLA E1F1	60,44 ± 0,11	14,27 ± 0,07	2,65 ± 0,09	2,32 ± 0,06
PLA E2F2	60,42 ± 0,20	14,23 ± 0,13	2,72 ± 0,02	1,83 ± 0,12
ABS E1F1	60,17 ± 0,31	13,80 ± 0,19	2,99 ± 0,15	2,37 ± 0,08
ABS E2F2	60,26 ± 0,25	14,11 ± 0,23	2,92 ± 0,17	2,08 ± 0,28
CP Flexão	80,00	10,00	4,00	-
PLA E1F1	80,69 ± 0,10	10,61 ± 0,13	3,75 ± 0,07	2,86 ± 0,06
PLA E2F2	80,47 ± 0,09	10,76 ± 0,08	3,68 ± 0,03	2,65 ± 0,06
ABS E1F1	79,53 ± 0,11	10,09 ± 0,08	4,26 ± 0,09	3,04 ± 0,30
ABS E2F2	80,10 ± 0,14	10,30 ± 0,19	3,77 ± 0,14	2,72 ± 0,23

Sob os mesmos parâmetros de operação, as amostras de PLA reciclado apresentaram maior volume médio (Figura 18). O aumento do volume ocorre pela falha do processo de sinterização das linhas de deposição, no qual as cadeias poliméricas não conseguem se difundir através da interface entre as duas seções esféricas porque há espaços vazios entre as linhas de deposição, ocasionando em peças menos compactas. A seção transversal dos corpos de prova de PLA para ensaio de impacto é exibida na Figura 17.

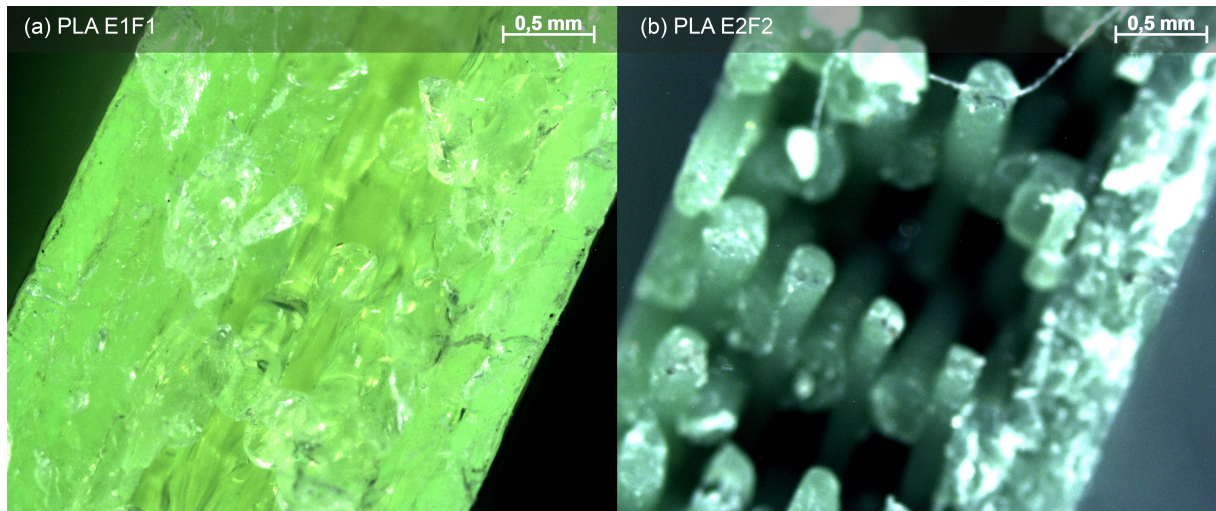


Figura 17 – Imagem da seção transversal dos corpos de prova de PLA para ensaio de impacto.

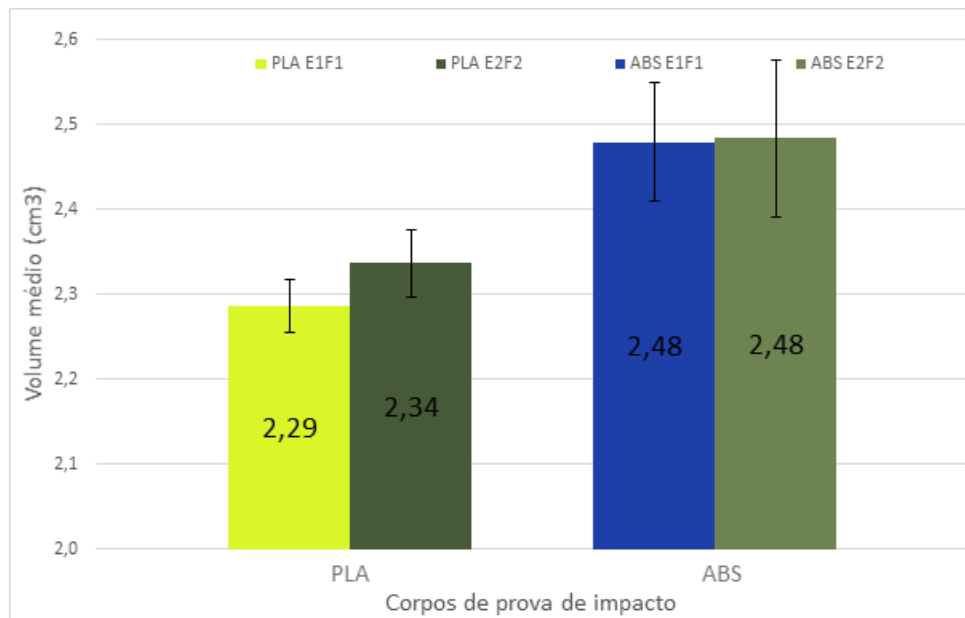


Figura 18 – Comparativo do volume médio dos corpos de prova de impacto.

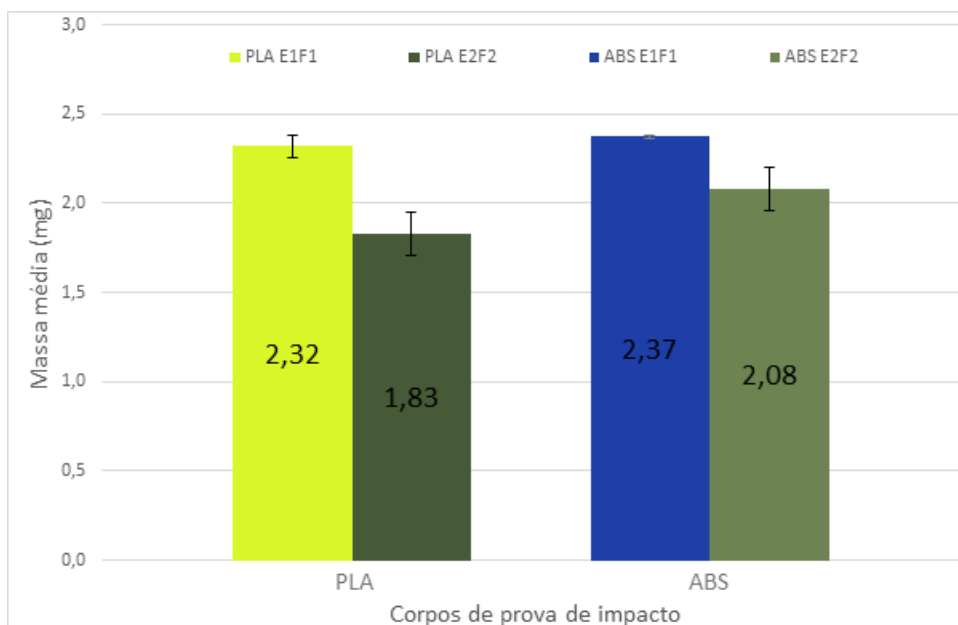


Figura 19 – Comparativo da massa média dos corpos de prova de impacto.

5.1.2 Brilho

Como observado na Tabela 6, as peças impressas com filamento reciclado apresentaram menor brilho. A redução do brilho nas amostras pode ser explicada por três hipóteses, sendo elas:

- Degradação termo oxidativa dos pigmentos e aditivos, causada pela reciclagem;
- Mistura de cores do material reciclado, pois os filamentos reciclados foram obtidos através da reciclagem mecânica de peças de diferentes cores e brilhos;
- Possível contaminação do PLA reciclado por ABS, uma vez que o PLA reciclado apresenta uma redução brusca do brilho, com um valor próximo ao brilho do ABS.

Tabela 6 – Propriedade colorimétrica (brilho) das amostras.

Amostra	Brilho
PLA E1F1	$7,0 \pm 0,53$
PLA E2F2	$3,0 \pm 0,23$
ABS E1F1	$2,9 \pm 0,01$
ABS E2F2	$2,1 \pm 0,02$

5.1.3 Ângulo de contato

O resultado do teste de ângulo de contato das amostras é exibido na Figura 20. Observa-se que a amostra de ABS apresentou uma redução de 5,6% no tempo zero e 3,4% aos 3 minutos. O ângulo de contato da amostra de PLA sofreu redução de 6,8% no tempo zero e um aumento de 1,8% aos 3 minutos. As amostras de ABS têm maior ângulo de contato devido à baixa polaridade do polímero, que é conferida apenas pelas unidades de acrilonitrila. A redução do ângulo de contato entre os grupos comercial e reciclado sugere que a energia de superfície dos materiais foi alterada, provavelmente pela formação de grupos polares. Após o tempo de espera de 3 minutos, a molhabilidade aumenta devido à adsorção física de água na superfície do filme. Por apresentarem ângulo de contato inferior a 90° PLA e ABS são classificados como predominantemente molháveis.

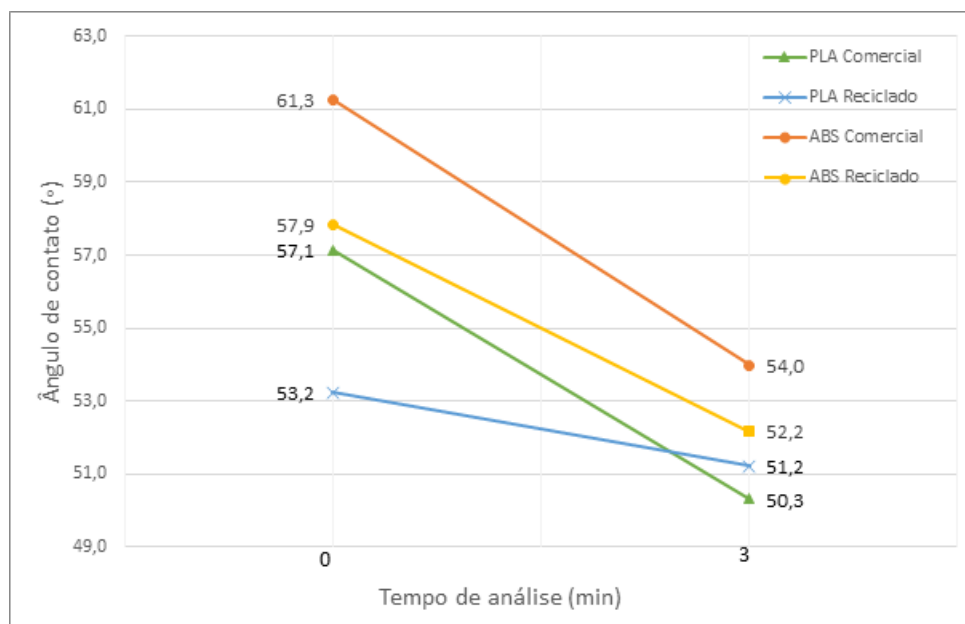


Figura 20 – Molhabilidade das amostras em T0min e T3min.

5.1.4 FTIR

A estrutura química do PLA comercial e reciclado foi analisado por FTIR. Observou-se a presença de bandas semelhantes, como ilustrado na Figura 21. O pico em 1749cm^{-1} está relacionado ao grupo carbonila, as bandas na faixa de 1500 a 1300cm^{-1} são atribuídos a flexão das ligações C-H enquanto que as bandas de 1200 a 1000cm^{-1} são atribuídos ao alongamento das ligações C-O.

Existe uma diferença razoável entre a transmitância do material comercial e reciclado, indicando que certas quantidades de novos grupos funcionais foram geradas durante o reprocessamento. Além da região de 1750cm^{-1} , a variação das bandas de absorção de 600 a 2000cm^{-1} também pode ser considerada como um sinal de degradação de PLA durante os ciclos de impressão 3D. Essas mudanças poderiam ser atribuídas à presença de cadeias poliméricas mais curtas nos materiais reciclados, que podem se rearranjar em estruturas lamelares (4; 43).

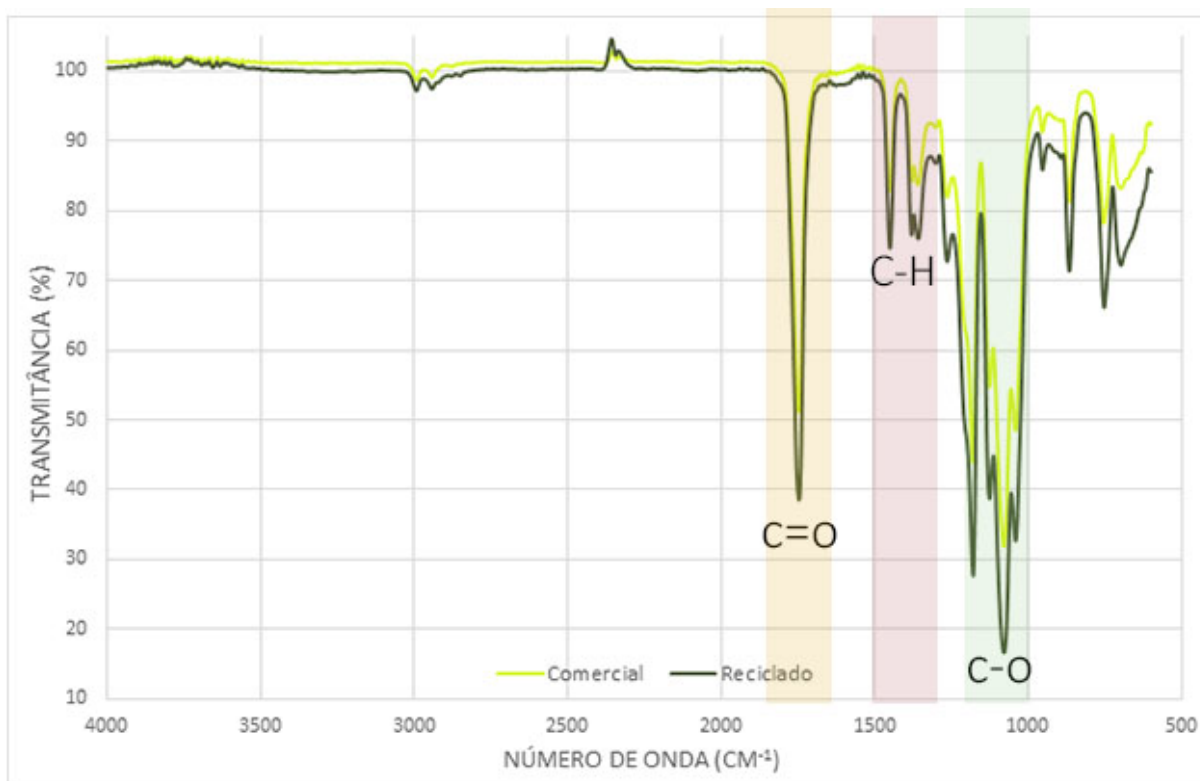


Figura 21 – Espectros comparativos de FTIR-ATR das amostras de PLA comercial vs. reciclado.

As bandas de transmissão características de cada componente do ABS foram confirmadas a partir da literatura (44). Deste modo, foi verificado a presença de uma banda a 904cm^{-1} relativa ao estiramento de átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono (1,2 butadieno). As bandas de transmissão características do estireno podem ser observadas de 1495 a 1600cm^{-1} como resultado das vibrações das ligações C=C presentes no anel aromático, e de 2800 a 3200cm^{-1} devido ao estiramento das ligações C-H de aromáticos e alifáticos. Os espectros das amostras de ABS (Figura 22) não apresentaram sinais na banda de 2220 a 2260cm^{-1} região de comprimento de onda associado ao estiramento das ligações CN da acrilonitrila, indicando a baixa proporção deste monômero quando comparado ao butadieno e estireno. Também foi observado o aumento do sinal de transmitância no material reciclado em decorrência da formação de novos grupos funcionais, resultantes da quebra das cadeias poliméricas ocorrida durante a degradação.

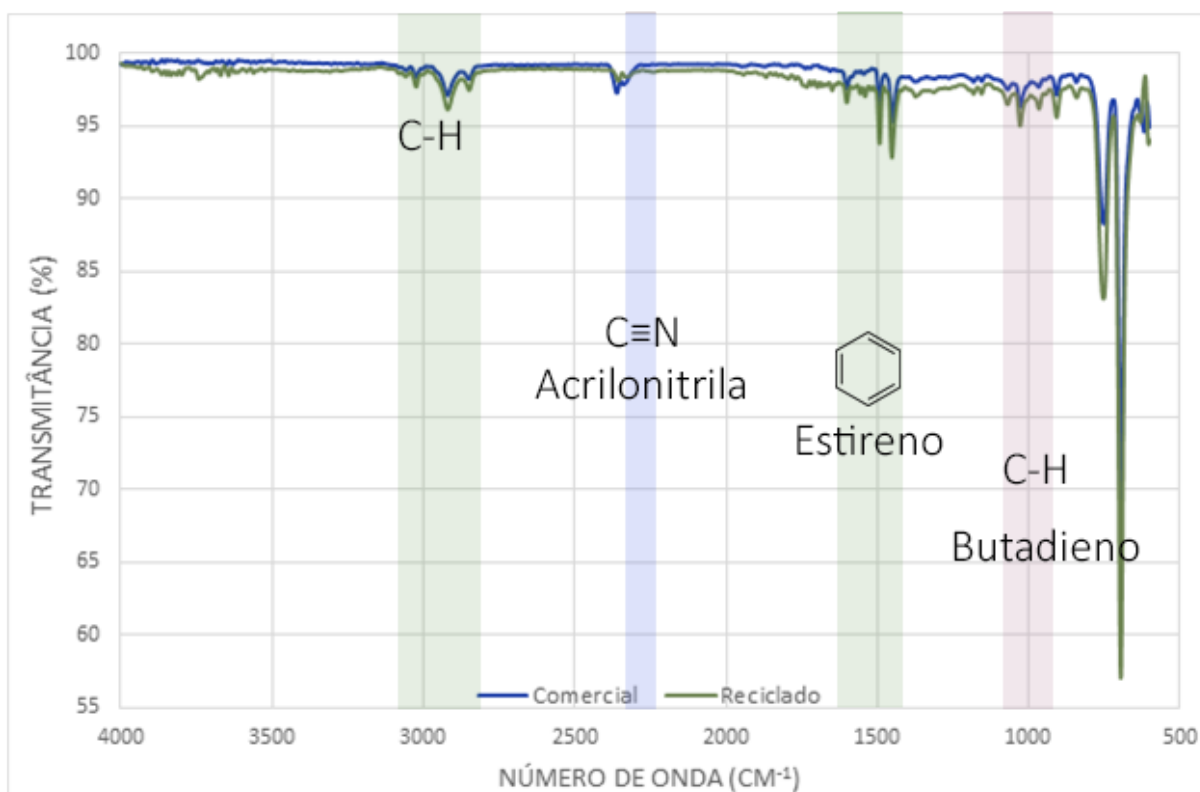


Figura 22 – Espectros comparativos de FTIR-ATR das amostras de ABS comercial vs. reciclado.

5.1.5 Índice de fluidez

O PLA comercial apresentou índice de fluidez (IF) de 15,03 g/10min com desvio padrão de 0,95. Sob as mesmas condições o PLA reciclado escoou livremente não sendo possível realizar o ensaio (Figura 23 b).

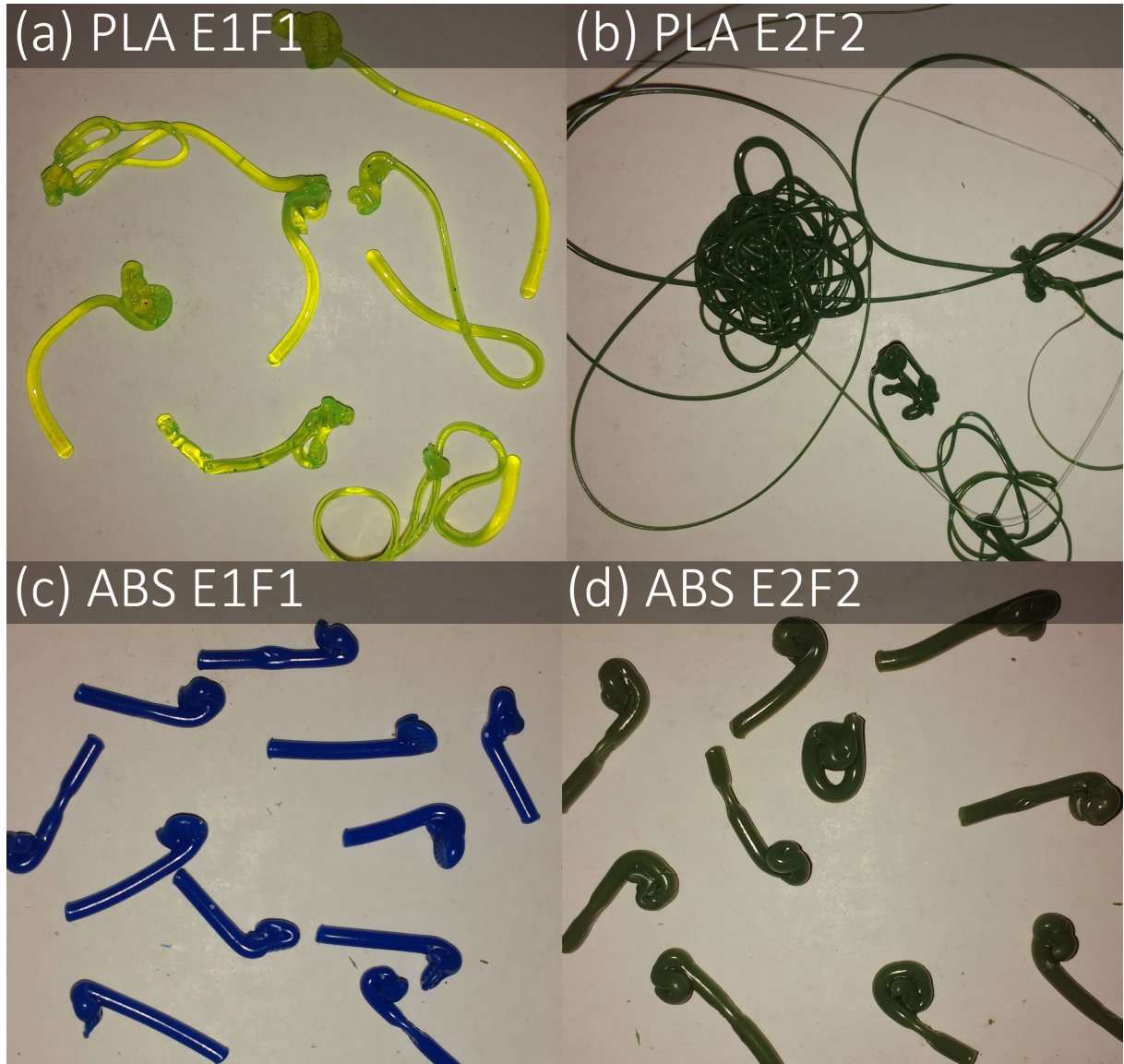


Figura 23 – Imagem das amostras obtidas após ensaio no plastômero.

A Figura 24 apresenta os resultados do índice de fluidez das amostras de ABS. O índice de fluidez aumentou em 9,9%, indicando que o material reciclado é menos viscoso. Como a massa molar (Mw) está diretamente relacionada à viscosidade, esse resultado revela que houve degradação do polímero durante o reprocessamento. A massa molar tem influência direta nas propriedades do material, a diminuição da Mw pode causar a perda de propriedades como a elasticidade (alongamento na ruptura), resistência ao impacto e viscosidade; e aumentar a cristalização, facilitando o empacotamento das cadeias e elevando a resistência a tração e fluidez.

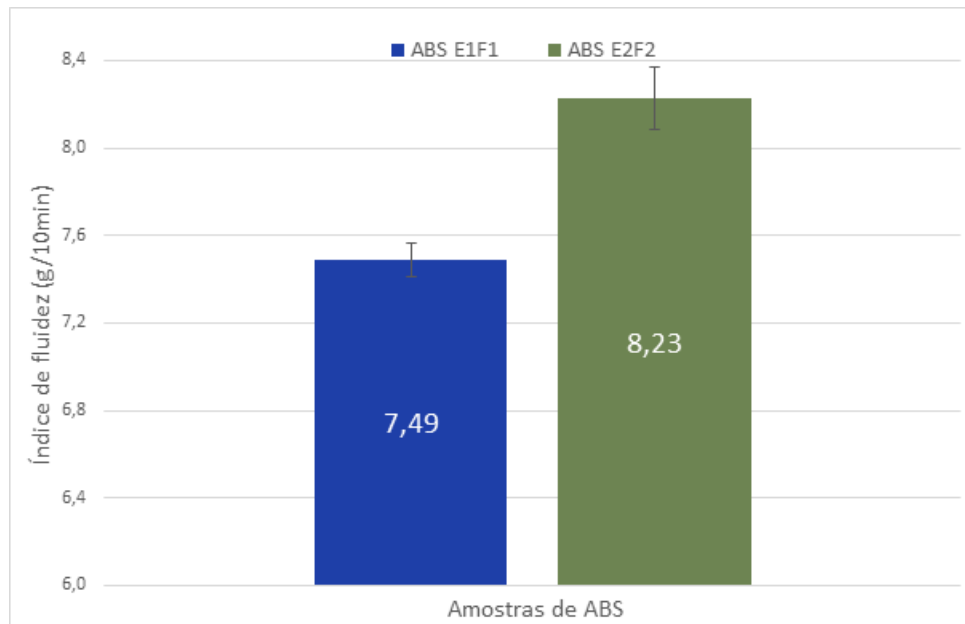


Figura 24 – Comparativo do índice de fluidez do ABS comercial e reciclado.

5.2 Comportamento do ABS comercial vs. ABS reciclado

5.2.1 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas, das amostras de ABS, obtidas por TGA, DTG e DSC são exibidas na Tabela 7. Os sinal n/a (não se aplica) indica que a análise não foi realizada para aquela amostra enquanto que n/i (não identificado) significa que a amostra foi analisada mas não apresentou algumas informações.

Tabela 7 – Propriedades térmicas das amostras de ABS.

ABS	TGA			DTG	DSC		
	T (°C)	% massa	% cinzas	T (°C)	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)
E1F1	393,1	99,12	0,68	414,7	98,99	123,6	0,45
E2	389,2	98,98	0,64	413,6	n/a	n/a	n/a
E2F2	389,4	99,06	0,63	413,8	100,78	n/i	n/i

5.2.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

O termograma das amostras de ABS apresentados na Figura 25 apresentaram um único evento de decomposição na faixa de 300-475 °C, com temperatura de início de decomposição (Tonset) em torno de 400 °C. Na Figura 25, em detalhe é possível perceber que a estabilidade térmica decresce conforme os ciclos de processamento.

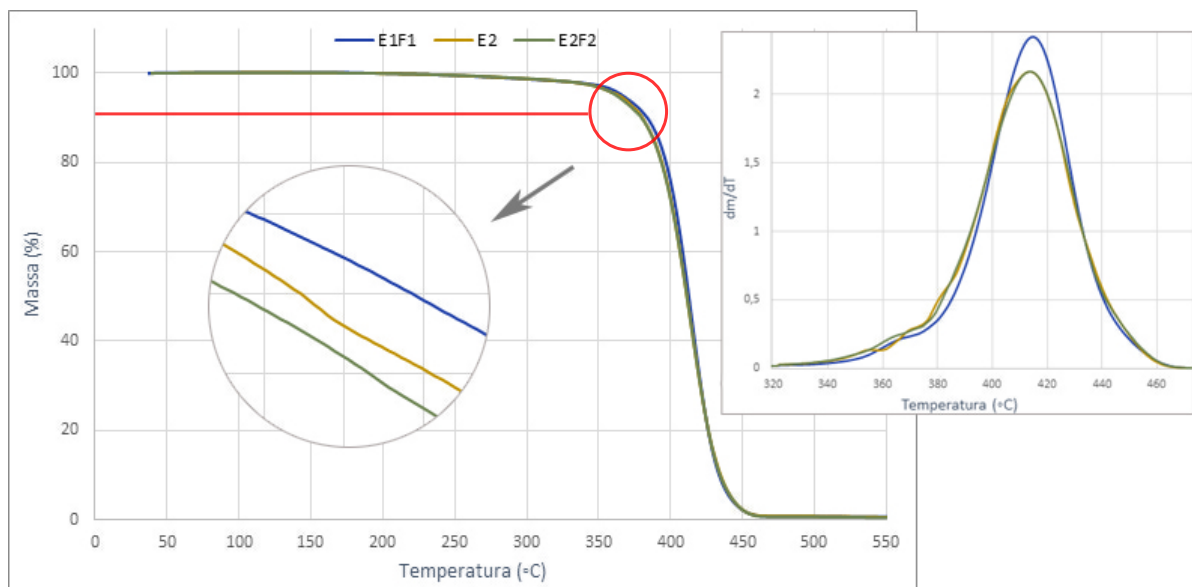


Figura 25 – Termograma das amostras de ABS.

5.2.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Figura 26 apresenta as curvas obtidas por DSC do ABS comercial e reciclado. A análise apontou um pequeno deslocamento da temperatura de transição vítrea que passou de 99,12 °C no ABS comercial para 100,81 °C no ABS reciclado. Na curva do material comercial também ocorreu um evento endotérmico a 123,5 °C, picos nessa temperatura podem ocorrer devido a fusão do isômero isotático 1,2 do Polibutadieno, quando este está presente em quantidade significativa. A ausência do mesmo pico na curva do material reciclado indica que o isômero foi degradado durante a reciclagem.

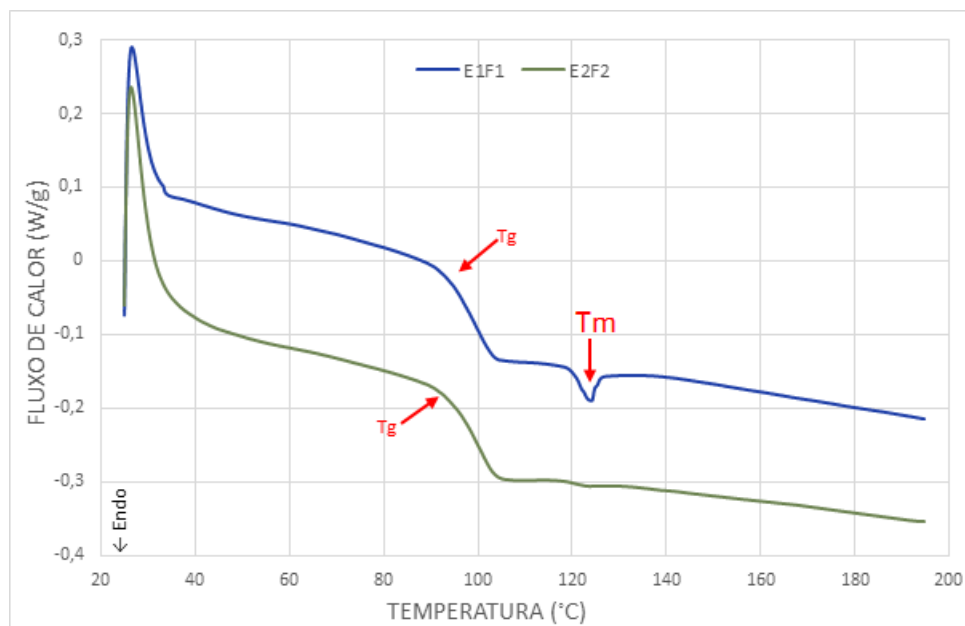


Figura 26 – Curvas de DSC das amostras de ABS

5.2.2 Propriedades mecânicas

5.2.2.1 Desempenho sob impacto

O resultado do teste de impacto é exibido na Figura 27, onde observa-se que a resistência ao impacto do material reprocessado foi 56,3% menor. Essa diminuição é um indicativo da degradação termomecânica oxidativa do ABS, que pode ser associada à diminuição da massa molecular e da densidade de emaranhamento da matriz SAN e à degradação da cadeia de butadieno, que fragilizaram o material.

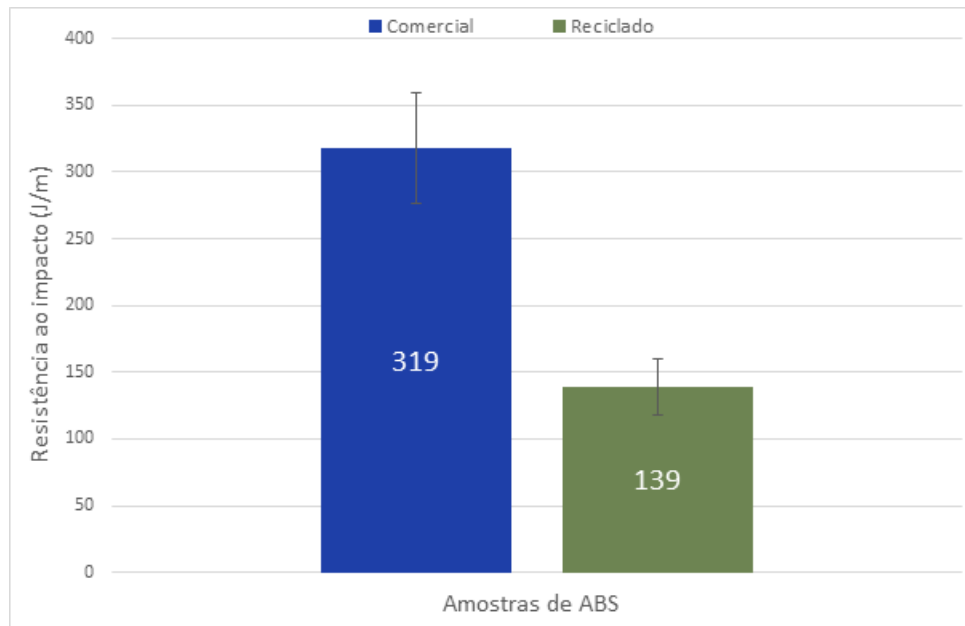


Figura 27 – Resistência ao impacto das amostras de ABS.

Analisando as superfícies de fratura, Figura 28, percebe-se que as amostras impressas com o filamento comercial (a) sofreram grande deformação plástica, enquanto que nas amostras (b) de material reciclado é possível visualizar o rompimento das linhas de deposição.

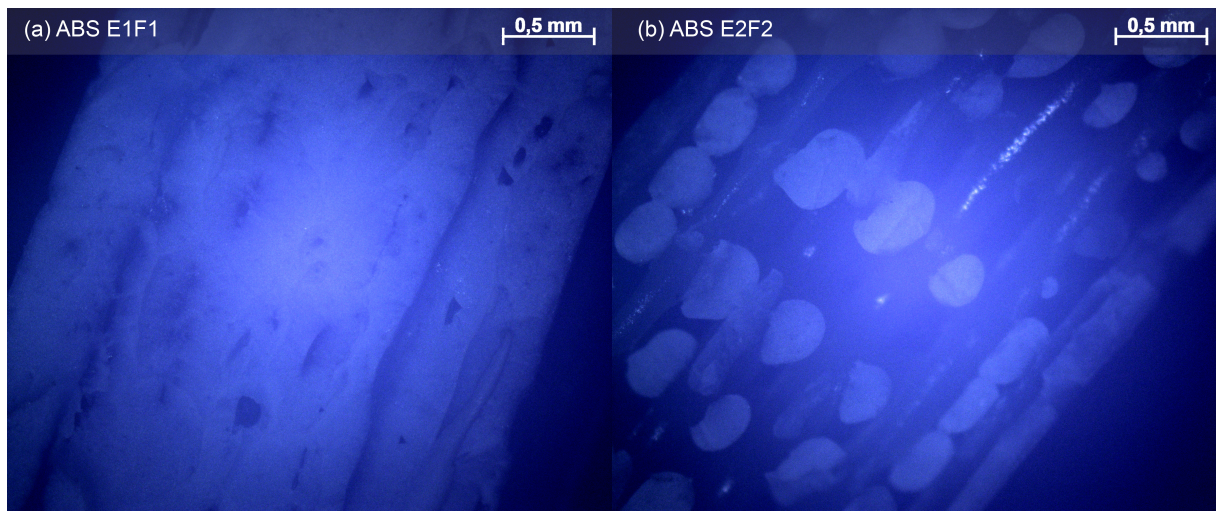


Figura 28 – Imagem da superfície de fratura das peças de ABS após ensaio de impacto, aumento de 2,5x.

5.2.2.2 Desempenho sob tração

A Figura 29 mostra as curvas de tensão-deformação obtidas no ensaio de tração para as amostras de ABS. Embora a reciclagem não tenha afetado de forma significativa o módulo elástico, a tensão de escoamento teve um aumento de 54,3% enquanto que a elongação não ultrapassou 2%. O comportamento frágil do material reciclado é atribuído a degradação termo-mecânica oxidativa do estireno e butadieno. O aumento da tensão de escoamento é explicado pelo encurtamento das cadeias de SAN, que passam a ter maior densidade de emaranhamento e, portanto, suportam tensões mais altas. Já a redução da elasticidade do reciclado é causada pela degradação do butadieno que confere elasticidade ao ABS.

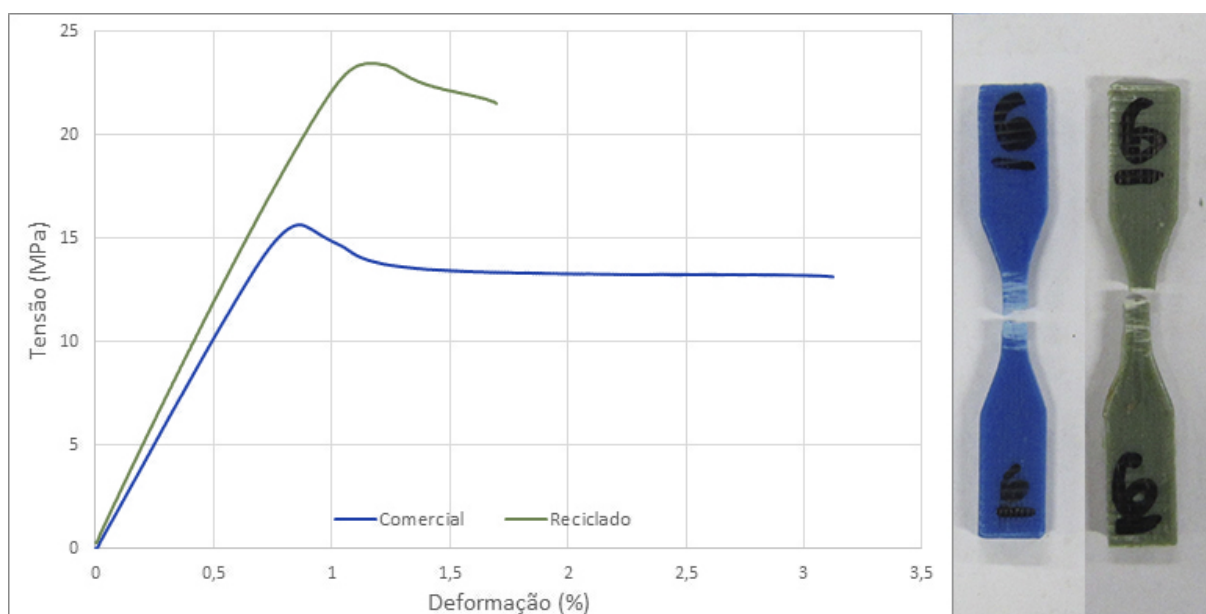


Figura 29 – Curvas de tensão-deformação obtidas no ensaio de tração para o ABS comercial e reciclado.

Tabela 8 – Propriedades mecânicas do ABS obtidas no ensaio de tração

ABS	Módulo de Young (MPa)	σ escoamento (MPa)	ε escoamento (%)	σ ruptura (MPa)	ε ruptura (%)
Comercial	2016 \pm 189	13,9 \pm 0,4	0,7 \pm 0,1	13,2 \pm 0,5	3,1 \pm 0,7
Reciclado	2212 \pm 236	21,5 \pm 1,7	1,0 \pm 0,1	21,5 \pm 1,7	1,7 \pm 0,6

5.2.2.3 Desempenho sob flexão

A Figura 30 expõe as curvas representativas do comportamento do ABS quando submetido a uma solicitação de flexão. O reprocessamento não causou mudanças relevantes no módulo de elasticidade e tensão de flexão, no entanto, pela degradação do estireno e butadieno, as amostras de ABS reciclado fraturam antes de atingir 5% de deformação. A Tabela 9 mostra os valores das propriedades analisadas em conjunto com seus desvios padrão.

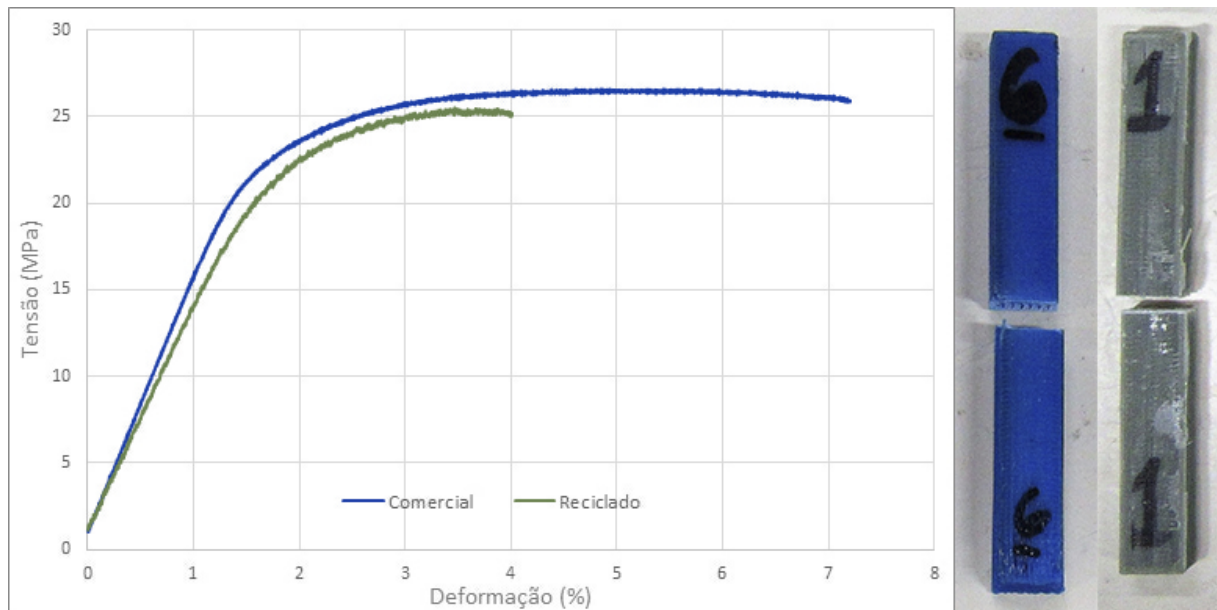


Figura 30 – Curvas de tensão-deformação obtidas no ensaio de flexão para o ABS comercial e reciclado.

Tabela 9 – Propriedades mecânicas do ABS obtidas no ensaio de flexão

ABS	E_f (MPa)	σ_f (MPa)	ε_f (%)
Comercial	1482 ± 79	$26,6 \pm 0,9$	$7,2 \pm 0,9$
Reciclado	1327 ± 153	$25,5 \pm 3,2$	$4,0 \pm 0,6$

5.3 Comportamento do PLA comercial vs. PLA reciclado

5.3.1 Propriedades térmicas

5.3.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 31 apresenta as curvas TGA para as amostras de PLA virgem e reciclado, nas quais se distinguem dois comportamentos de decomposição. Observou-se que as amostras de PLA comercial sofreram completa decomposição na faixa de 250-375 °C, com temperatura de início de decomposição (Tonset) em torno de 320 °C. As amostras de PLA reciclado apresentaram

um segundo evento, na faixa de 350-450 °C, representando a decomposição de cerca de 8% do material. Este evento pode ser atribuído a uma contaminação por ABS, cuja temperatura de decomposição esta entre 350-475 °C, conforme mostrado na Figura 25.

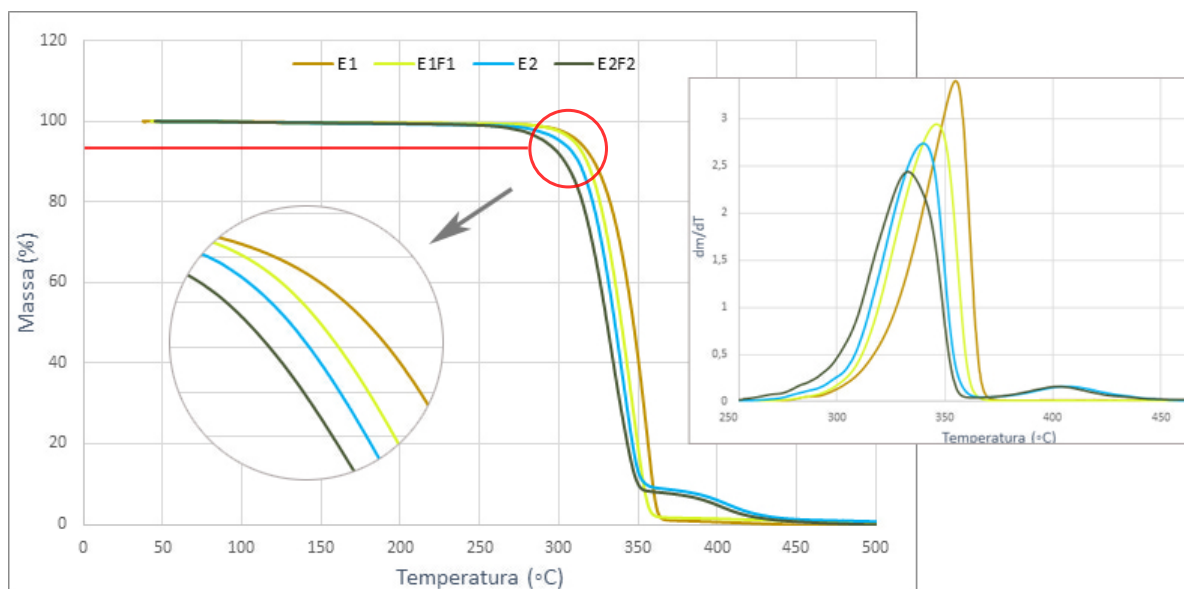


Figura 31 – Termograma das amostras de PLA.

Quanto à estabilidade térmica, os filamentos de PLA virgem mostraram maior estabilidade, seguidos pelo material processado por FDM, pelo polímero reciclado mecanicamente e por último pelo PLA reciclado e processado por FDM. Essa redução da estabilidade térmica é aceitável devido à oxidação sofrida pela cadeia polimérica a cada processamento.

A Tabela 10 exibe os valores de temperatura e perda de massa de cada evento. A sigla n/i indica que o evento não ocorreu na análise.

Tabela 10 – Propriedades térmicas do PLA obtidas por TGA e DTG.

PLA	TGA					DTG	
	T1 (°C)	% massa	T2 (°C)	% massa	% cinzas	T1 (°C)	T2 (°C)
E1	334	98,49	n/i	n/i	0,34	355	n/i
E1F1	323	98,23	n/i	n/i	0,45	346	n/i
E2	318	90,09	390	7,49	0,89	340	406,5
E2F2	311,5	99,06	386,4	7,63	0,63	333	402,5

5.3.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Figura 32 apresenta as curvas obtidas por DSC, as propriedades térmicas obtidas são exibidas na Tabela 11.

Tabela 11 – Transições térmicas obtidas por DSC.

PLA	T _g (°C)	T _c 1 (°C)	T _c 2 (°C)	T _m (°C)	ΔH _c (J/g)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
E1	62,8	105,5	n/i	169,9	30,74	40,24	10,2
E1F1	62,8	106,5	n/i	168,7	30,03	44,9	16
E2	60,5	92,97	151,7	167,8	24,6	45,72	22,7
E2F2	61,9	91,74	151,4	167,7	28,33	47,02	20,1

A temperatura de transição vítrea do PLA não foi influenciada pelo reprocessamento, uma vez que sua variação estava em uma faixa de 2 °C, independentemente da redução da massa molar sofrida pelo polímero. A T_m é a temperatura onde acontece a cinética máxima de fusão dos cristalitos das regiões cristalinas. Embora a T_m não tenha sofrido alterações o reprocessamento provocou um aumento da entalpia de fusão, implicando no aumento da cristalinidade.

Com relação aos tratamentos térmicos a alteração da T_c (temperatura de cristalização) deve ser levada em conta, como mostrado na Tabela 11, ocorreu uma diminuição de 12°C a partir dos valores iniciais, uma consequência da presença de cadeias mais curtas devido à degradação termo-mecânica (9). A redução da T_c facilita o processo de cristalização. A presença de outro pico exotérmico em 152 °C sugere a existência de frações do material com diferentes velocidades de cristalização.

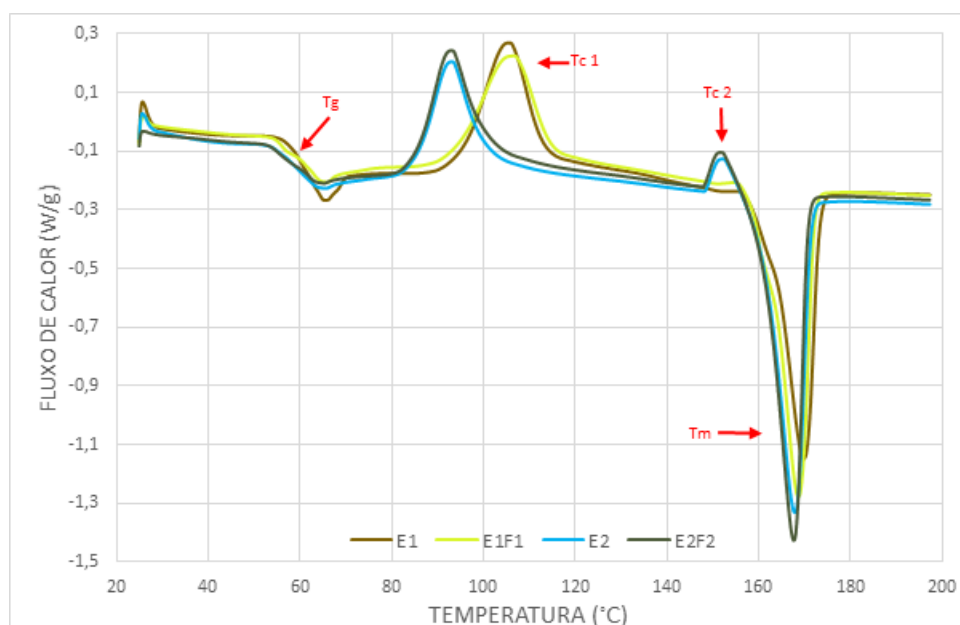


Figura 32 – Curvas de DSC das amostras de PLA

Quanto às variações no grau de cristalinidade exibidos na Figura 33, o aumento do grau de cristalinidade ocorrido entre o filamento comercial e a peça impressa é efeito do resfriamento lento realizado durante o processo de impressão, permitindo o rearranjo das cadeias. Já o aumento da cristalinidade do grupo reciclado resulta da diminuição da massa molar do PLA que promove melhor mobilidade das cadeias facilitando a cristalização durante o arrefecimento.

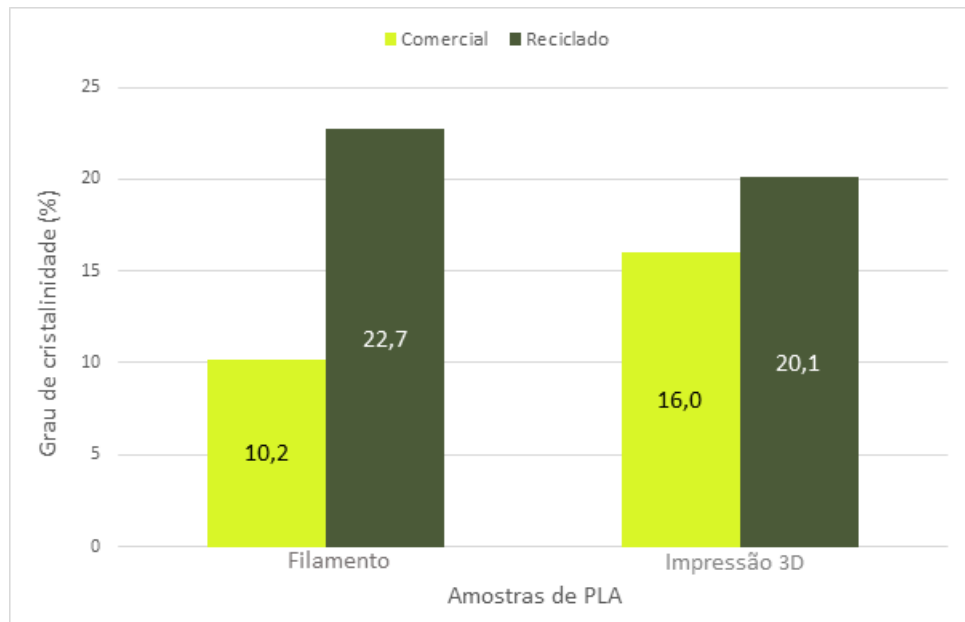


Figura 33 – Grau de cristalinidade das amostras de PLA.

5.3.2 Propriedades mecânicas

5.3.2.1 Desempenho sob impacto

A Figura 34 apresenta a média e o desvio das amostras ensaiadas no teste Izod. Nota-se que a resistência ao impacto sofreu uma redução de 29,6% no material reciclado, e apresentou desvio padrão na ordem de 25,62 J/m, pois as amostras fraturaram por diferentes mecanismos.

A perda significativa de desempenho pode estar mais relacionada à qualidade de impressão dos corpos de prova que a degradação termo-mecânica sofrida durante a reciclagem, uma vez que a literatura (45; 9) aponta que resistência ao impacto do PLA é pouco afetada pelo número de extrusões. Como pode ser visualizado na Figura 35, amostras do grupo (b) apresentam diferentes tipos de fratura, ocorrendo inclusive o descolamento de camadas.

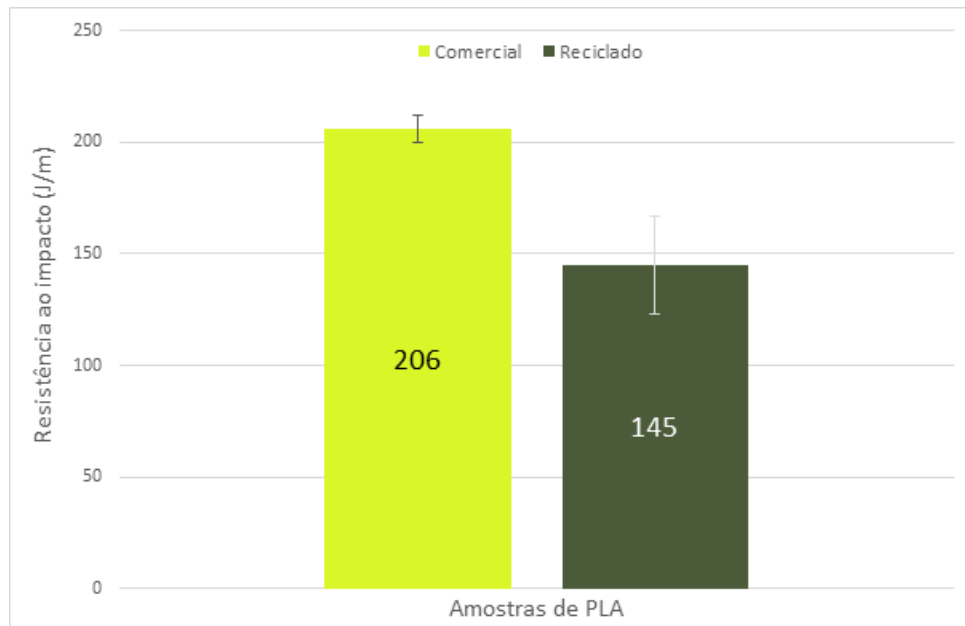


Figura 34 – Resistência ao impacto das amostras de PLA.



Figura 35 – Corpos de prova de PLA pós ensaio de impacto.

5.3.2.2 Desempenho sob tração

Na Figura 36 são apresentadas as curvas de tensão x deformação das amostras de PLA ensaiadas em teste de tração. Foi evidenciado que o material reciclado apresentou menor rigidez devido a redução do módulo elástico, consequência da degradação. Nos estudos conduzidos por Pillin (2008), foi relatado a tendência de diminuição da deformação na ruptura a cada ciclo de reciclagem. Esse fenômeno é explicado pela diminuição do comprimento da cadeia, tanto quanto pelo aumento do grau de cristalinidade que favorecem a propagação da trinca acima

do domínio elástico. No entanto, o material reciclado apresentou uma aumento da deformação na ruptura que pode ser atribuído a contaminação da amostra pelo ABS, que forma uma fase dispersa aumentando a tenacidade do material.

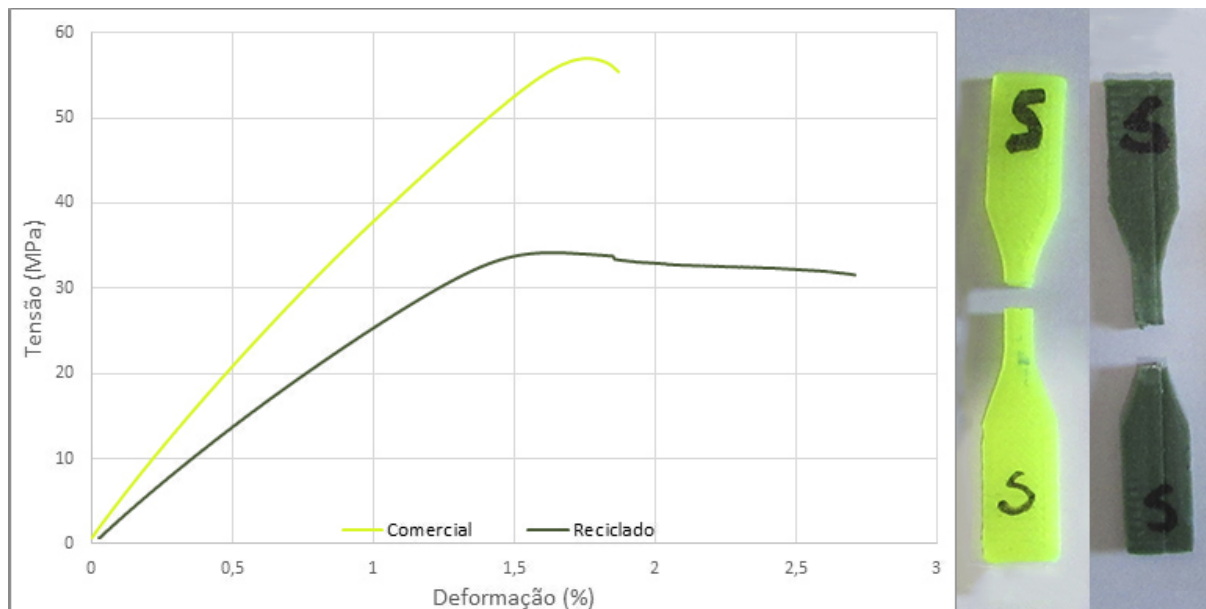


Figura 36 – Curvas de tensão-deformação obtidas no ensaio de tração para o PLA comercial e reciclado.

A tabela 12 mostra as propriedades avaliadas durante o ensaio. O processo de reciclagem causou uma redução de 35,7% no módulo elástico, 40% na tensão de escoamento e 42,8% na tensão de ruptura. Embora muito da atenuação das propriedades possa ser justificada pela diminuição da massa molar e, portanto, do emaranhamento entre as cadeias, a qualidade da impressão dos corpos de prova também deve ser levada em consideração.

Tabela 12 – Propriedades mecânicas do PLA obtidas no ensaio de tração

PLA	Módulo de Young (MPa)	σ escoamento (MPa)	ε escoamento (%)	σ ruptura (MPa)	ε ruptura (%)
Comercial	3901 \pm 155	52,5 \pm 2,4	1,5 \pm 0,03	55,3 \pm 0,57	1,9 \pm 0,21
Reciclado	2507 \pm 100	31,5 \pm 1,5	1,3 \pm 0,10	31,6 \pm 1,30	2,7 \pm 0,30

A figura 37 mostra a superfície de fratura de duas amostras ensaiadas. Na amostra (a) a superfície apresenta uma área com deformação plástica considerável, também foi constatado que houve uma boa sinterização das linhas de deposição fazendo com que o material passe a se comportar com características mais próximas a um corpo sólido. A amostra (b) é caracterizada pelos vazios e o diâmetro irregular das linhas de deposição.

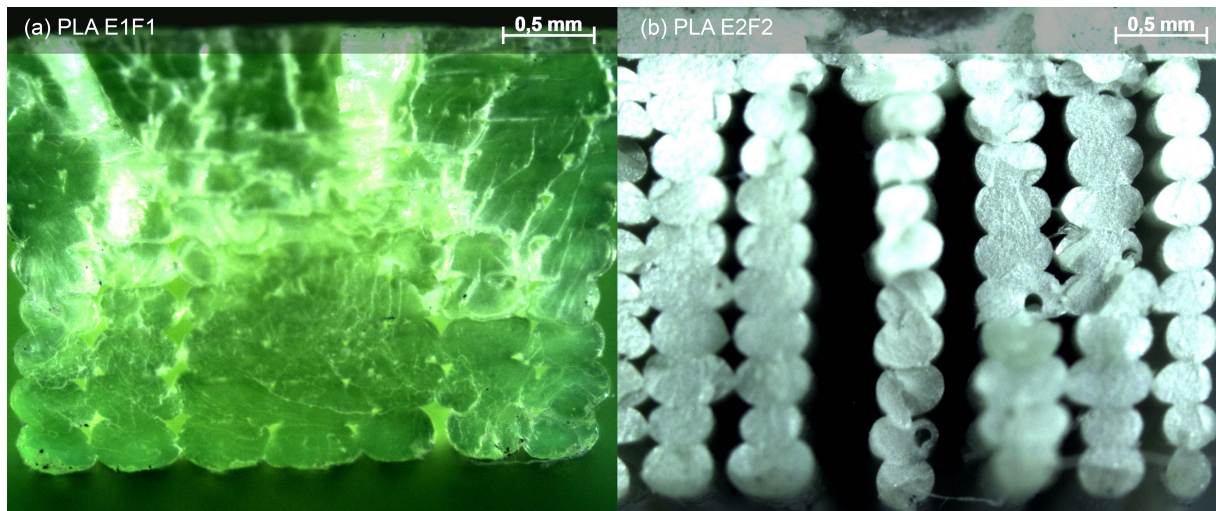


Figura 37 – Microscopia da superfície de fratura por tração das espécimes de PLA (a) comercial e (b) reciclado, aumento de 2,5x.

5.3.2.3 Desempenho sob flexão

As Figura 38 é referente ao comportamento médio dos corpos de prova sob ensaio de tração. A Tabela 13 exhibe os valores das propriedades analisadas em conjunto com seus desvios padrão.

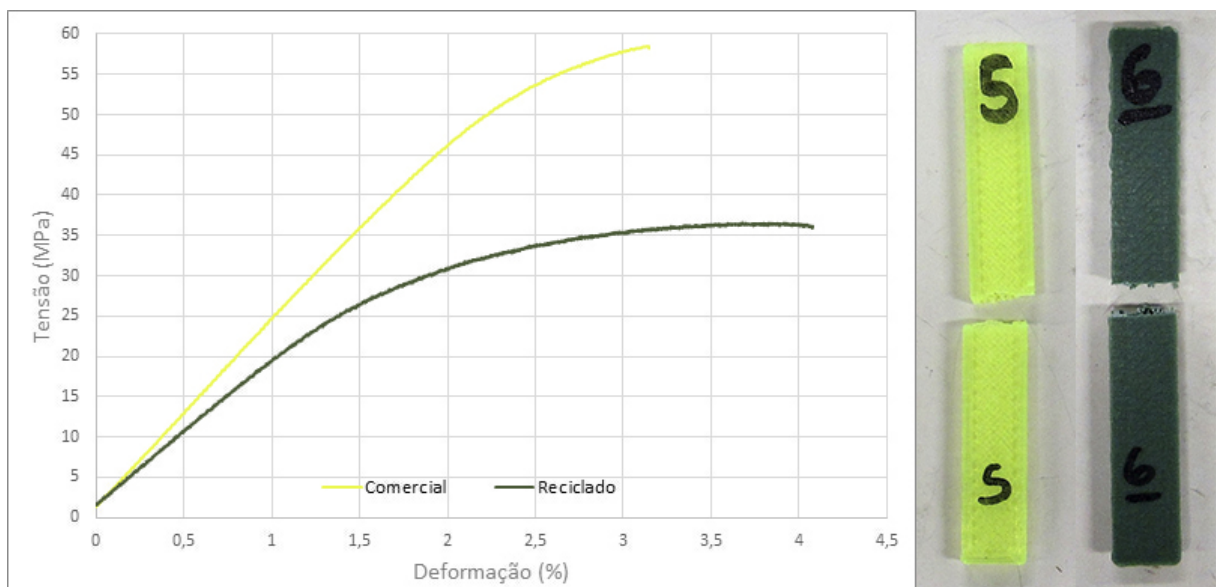


Figura 38 – Curvas de tensão-deformação obtidas no ensaio de flexão para o PLA comercial e reciclado.

Os dois grupos de amostras romperam antes do limite de 5% de deformação, Foi constatado um declínio de 22% no módulo de elasticidade, e de 37,4% na tensão máxima suportada. O grupo reciclado suportou maior deformação, possível influência da contaminação com ABS.

Tabela 13 – Propriedades mecânicas do PLA obtidas no ensaio de flexão

PLA	E_f (MPa)	σ_f (MPa)	ε_f (%)
Comercial	$2354 \pm 46,1$	$58,6 \pm 2,4$	$3,1 \pm 0,03$
Reciclado	1838 ± 68	$36,7 \pm 1,0$	$4,1 \pm 0,30$

6 CONCLUSÕES

Os procedimentos adotados neste estudo foram apropriados para avaliar a reciclabilidade em circuito fechado do ABS e PLA usados na impressão 3D. Na primeira etapa do trabalho foram produzidos filamentos com diâmetro inferior a 1,75mm. Isso afetou a deposição do material durante a impressão 3D, resultando em corpos de prova mais leves do que as unidades pertencentes ao grupo impresso com o filamento comercial. Consequentemente, o desempenho mecânico desses corpos foi afetado negativamente.

O aumento do índice de fluidez das amostras, confirmou que a reciclagem mecânica (extrusão e FDM) causou a diminuição da massa molar após o primeiro ciclo de reciclagem. A análise por TGA apontou uma contaminação do PLA por ABS, outro fator que influenciou o desempenho mecânico. Resultados das curvas de DSC evidenciaram a degradação do PLA pelo aumento do grau de cristalinidade.

De forma geral as peças impressas com o filamento reciclado apresentaram propriedades mecânicas inferiores às peças impressas com o filamento comercial. A degradação termomecânica oxidativa do butadieno e estireno, e os vazios na impressão foram os fatores que mais influenciaram a resposta mecânica das amostras de ABS, resultando em uma redução de 56% da resistência ao impacto e 44% da deformação na ruptura. O aumento de 63% na tensão de ruptura sob tração, indicou o enrijecimento do material.

Os testes mecânicos do PLA apontaram a redução 30% da resistência ao impacto, 43% da tensão de ruptura sob tração e aumento da 42% e 32% alongação na ruptura sob esforços de tração e flexão, respectivamente. O mecanismo de degradação identificado foi o encurtamento das cadeias poliméricas e aumento do grau de cristalinidade pela degradação termo-oxidativa ocorrida durante o reprocessamento.

Este estudo trouxe resultados úteis para usuários da tecnologia FDM interessados em utilizar materiais reciclados. No planejamento e produção de peças a serem impressas com ABS e PLA reciclado, as propriedades mecânicas que devem ser consideradas são a resistência ao impacto e a tensão de ruptura. De forma a compensar as propriedades inferiores, os polímeros podem ser potencializados com aditivos ou material virgem ou ainda ter a geometria da peça e parâmetros de impressão planejados de forma a melhorar seu desempenho.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar como melhorar o desempenho do reciclado utilizando aditivos.
- Repetir o experimento utilizando uma fração de material virgem no reprocessamento.
- Testar configurações de impressão que favoreçam a performance das peças impressas com o material reciclado.

REFERÊNCIAS

- 1 DIZON, J. R. C. et al. Mechanical characterization of 3d-printed polymers. *Additive Manufacturing*, v. 20, p. 44 – 67, 2018. ISSN 2214-8604. Citado na página 12.
- 2 HUANG S.H., L. P. M. A. e. a. Additive manufacturing and its societal impact: a literature reviews. *Int J Adv Manuf Technol*, v. 67, p. 1191 – 1203, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 16.
- 3 SONG, R.; TELENKO, C. Material and energy loss due to human and machine error in commercial fdm printers. *Journal of Cleaner Production*, v. 148, p. 895 – 904, 2017. ISSN 0959-6526. Citado 3 vezes nas páginas 12, 15 e 16.
- 4 ZHAO, P. et al. Close-looped recycling of polylactic acid used in 3d printing: An experimental investigation and life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production*, v. 197, p. 1046 – 1055, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 41.
- 5 SPINACÉ, M. A. A. d. S.; PAOLI, M. A. D. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*, scielo, v. 28, p. 65 – 72, 02 2005. ISSN 0100-4042. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 26.
- 6 IGNATYEV, I.; THIELEMANS, W.; VANDERBEKE, B. Recycling of polymers: A review. *ChemSusChem*, v. 7, 05 2014. Citado na página 12.
- 7 TIAN, X. et al. Recycling and remanufacturing of 3d printed continuous carbon fiber reinforced pla composites. *Journal of Cleaner Production*, v. 142, p. 1609 – 1618, 2017. ISSN 0959-6526. Citado na página 12.
- 8 SANCHEZ, F. A. C. et al. Polymer recycling in an open-source additive manufacturing context: Mechanical issues. *Additive Manufacturing*, v. 17, p. 87 – 105, 2017. ISSN 2214-8604. Citado 3 vezes nas páginas 12, 16 e 27.
- 9 BADIA, J.; RIBES-GREUS, A. Mechanical recycling of polylactide, upgrading trends and combination of valorization techniques. *European Polymer Journal*, v. 84, p. 22 – 39, 2016. ISSN 0014-3057. Citado 4 vezes nas páginas 13, 29, 51 e 52.
- 10 NGO, T. D. et al. Additive manufacturing (3d printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*, v. 143, p. 172 – 196, 2018. ISSN 1359-8368. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- 11 GROSS, B. C. et al. Evaluation of 3d printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences. *Analytical chemistry*, v. 86, 01 2014. Citado na página 15.
- 12 KOZIOR, T.; KUNDERA, C. Evaluation of the influence of parameters of fdm technology on the selected mechanical properties of models. *Procedia Engineering*, v. 192, p. 463 – 468, 2017. ISSN 1877-7058. 12th international scientific conference of young scientists on sustainable, modern and safe transport. Citado na página 16.
- 13 MATERIALISE - Fused Deposition Modeling: How Does FDM Work? <<https://www.materialise.com/en/manufacturing/3d-printing-technology/fused-deposition-modeling>>. Acesso: 17-11-2018. Citado na página 16.

- 14 POPESCU, D. et al. Fdm process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review. *Polymer Testing*, v. 69, p. 157 – 166, 2018. ISSN 0142-9418. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 18.
- 15 BOURELL D.L., L. M. R. D. *Roadmap for additive manufacturing: identifying the future of freeform processing*. [S.l.]: The University of Texas at Austin. ISBN 9788588098107. Citado na página 16.
- 16 ZHAI Y., L. D. . L. J. Additive manufacturing: Making imagination the major limitation. *JOM*, v. 66, n. 5, p. 808, 2014. Citado na página 16.
- 17 SONG, Y. et al. Measurements of the mechanical response of unidirectional 3d-printed pla. *Materials Design*, v. 123, p. 154 – 164, 2017. ISSN 0264-1275. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 32.
- 18 VISHWAS, M.; BASAVARAJ, C. Studies on optimizing process parameters of fused deposition modelling technology for abs. *Materials Today: Proceedings*, v. 4, n. 10, p. 10994 – 11003, 2017. ISSN 2214-7853. Advanced Materials, Manufacturing, Management and Thermal Science (AMMMT 2016) September 23-24, 2016. Citado na página 18.
- 19 CABREIRA, V. *Avaliação dos parâmetros de processamento em impressão 3D nas propriedades do poliácido láctico*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. PPGE3M, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 32.
- 20 TURNER, B. N.; STRONG, R.; GOLD, S. A. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. process design and modeling. *Rapid Prototyping Journal*, v. 20, n. 3, p. 192–204, 2014. ISSN 2214-7853. Citado na página 19.
- 21 SLIC3R Manual. <<https://manual.slic3r.org/>>. Acesso: 01-12-2018. Citado na página 19.
- 22 CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010. ISBN 9780470419977. Citado 3 vezes nas páginas 20, 21 e 27.
- 23 CANEVAROLO, S. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. [S.l.]: Artliber, 2002. ISBN 9788588098107. Citado 3 vezes nas páginas 20, 21 e 22.
- 24 MANO, E. *Introdução a polímeros*. [S.l.]: Edgar Blücher, 2004. ISBN 8521202474. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.
- 25 CASTRO-AGUIRRE, E. et al. Poly(lactic acid)—mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 107, p. 333 – 366, 2016. ISSN 0169-409X. PLA biodegradable polymers. Citado na página 22.
- 26 AVÉROUS, L. 9 - synthesis, properties, environmental and biomedical applications of polylactic acid. In: EBNESAJJAD, S. (Ed.). *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*. Boston: William Andrew Publishing, 2013, (Plastics Design Library). p. 171 – 188. ISBN 978-1-4557-2834-3. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 24.
- 27 MEHTA RAJEEV SINGLA, P. . K. V. . U.-S. Synthesis of poly(lactic acid): A review. *Journal of Polymer Science Macromolecular Reviews*, Taylor Francis, Inc, v. 45, n. 4, p. 325–349, 2005. ISSN 1532-9038. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.

- 28 ROCCA-SMITH JEANCARLO WHYTE, O. . B. C.-H. . C. D. . P. F. . M. E. . S. A. . D. F. . K. T. R. Beyond biodegradability of pla: physical and chemical stability in humid environments. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, v. 5, p. 27512762, 2017. Citado na página 24.
- 29 SCAFFARO, R.; BOTTA, L.; BENEDETTO, G. D. Physical properties of virgin-recycled abs blends: Effect of post-consumer content and of reprocessing cycles. *European Polymer Journal*, v. 48, n. 3, p. 637 – 648, 2012. ISSN 0014-3057. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 27.
- 30 MANTIA, F. L. *Handbook of plastics recycling*. [S.l.]: Rapra Technology, 2002. ISBN 1859573258. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 28.
- 31 RUTKOWSKI, J. V.; LEVIN, B. C. Acrylonitrile–butadiene–styrene copolymers (abs): Pyrolysis and combustion products and their toxicity—a review of the literature. *Fire and Materials*, v. 10, n. 3-4, p. 93–105. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- 32 THAKUR, V. K. *Recycled Polymers - Chemistry and Processing, Volume 1*. [S.l.]: Smithers Rapra Technology, 2015. ISBN 9781909030961. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.
- 33 SMITH, W.; HASHEMI, J. *Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais*. McGraw Hill Brasil, 2013. ISBN 9788580551150. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=HuMrIer-NYsC>>. Citado na página 27.
- 34 MANRICH, S. *Processamento De Termoplásticos*. ARTLIBER, 2005. ISBN 9788588098725. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=qexfmAEACAAJ>>. Citado na página 27.
- 35 RAHIMI, M.; ESFAHANIAN, M.; MORADI, M. Effect of reprocessing on shrinkage and mechanical properties of abs and investigating the proper blend of virgin and recycled abs in injection molding. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 214, n. 11, p. 2359 – 2365, 2014. ISSN 0924-0136. Citado na página 28.
- 36 ANDRADE M.F., S. P. C. O. e. a. Cosate de. Life cycle assessment of poly(lactic acid) (pla): Comparison between chemical recycling, mechanical recycling and composting. *J Polym Environ*, v. 24, p. 372, 2016. ISSN 1566-2543. Citado na página 29.
- 37 ŻENKIEWICZ, M. et al. Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid). *Polymer Testing*, v. 28, n. 4, p. 412 – 418, 2009. ISSN 0142-9418. Citado na página 29.
- 38 PEREIRA R.B. MORALES, A. Estudo do comportamento térmico e mecânico do pla modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. *Polímeros*, v. 24, n. 2, p. 198–202, 2014. Citado na página 34.
- 39 ASTM:D1238-13. *Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*. West Conshohocken, PA, 2013. v. 08.01. Citado na página 35.
- 40 ASTM:D256-18. *Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*. West Conshohocken, PA, 2018. v. 08.01. Citado na página 35.
- 41 ASTM:D638-14. *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*. West Conshohocken, PA, 2014. v. 08.01. Citado na página 35.
- 42 ASTM:D790-17. *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*. West Conshohocken, PA, 2017. v. 08.01. Citado na página 36.

- 43 BELTRÁN, F. et al. Effect of different mechanical recycling processes on the hydrolytic degradation of poly(l-lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*, v. 133, p. 339 – 348, 2016. ISSN 0141-3910. Citado na página 41.
- 44 SAVIELLO, D. et al. Synchrotron-based ftir microspectroscopy for the mapping of photo-oxidation and additives in acrylonitrile–butadiene–styrene model samples and historical objects. *Analytica Chimica Acta*, v. 843, p. 59 – 72, 2014. ISSN 0003-2670. Citado na página 42.
- 45 YARAHMADI, N.; JAKUBOWICZ, I.; ENEBRO, J. Polylactic acid and its blends with petroleum-based resins: Effects of reprocessing and recycling on properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 36, 2016. Citado na página 52.