

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

MARCUS VINÍCIUS ALVES PEREIRA

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO IMPACTO DA BLENDAS POLIMÉRICAS PETG
/ PE-CO-AMA COM PROCESSAMENTO VIA IMPRESSÃO 3D**

BELO HORIZONTE

2022

MARCUS VINÍCIUS ALVES PEREIRA

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO IMPACTO DA BLENDA POLIMÉRICA PETG
/ PE-CO-AMA COM PROCESSAMENTO VIA IMPRESSÃO 3D**

Trabalho de conclusão de curso apresentado no curso de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. João Paulo Ferreira Santos

BELO HORIZONTE

2022

MARCUS VINÍCIUS ALVES PEREIRA

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO IMPACTO DA BLENDAS POLIMÉRICAS PETG
/ PE-CO-AMA COM PROCESSAMENTO VIA IMPRESSÃO 3D**

Trabalho de conclusão de curso apresentado no curso de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em: ____ / ____ / _____

BANCA EXAMINADORA

Dr. João Paulo Ferreira Santos (Orientador)

Dra. Aline Bruna da Silva

Me. Philipe Augusto Pocidonio Silva

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, como possibilitador de todas as coisas, por ter me dado entendimento, forças e persistência para seguir durante toda a minha graduação, que se mostrou um desafio que exigiu muita dedicação e que foi muito maior do que eu poderia ter previsto.

Impossível não agradecer à minha família, minha mãe Eloisa e minhas irmãs Carla e Fabiulla, que durante toda a minha graduação deram suporte e seguraram as pontas em casa, em momentos em que eu precisava focar na minha formação.

Agradeço também a todos que contribuíram para que este trabalho fosse realizado: O professor João Paulo pela orientação e pontos pertinentes, o doutorando Philipe Augusto Pocidonio Silva com o suporte no fornecimento dos filamentos e alinhamento de dúvidas em geral, ao mestrando Thiago Guilherme Carvalho com o apoio que possibilitou a impressão dos corpos de prova em equipamentos próprios, todas estas etapas fundamentais para que este trabalho fosse possível.

Por fim, meus agradecimentos a todos os professores do CEFET-MG com os quais eu tive disciplinas, pelos ensinamentos, paciência e contribuição na minha formação como engenheiro, além das pessoas aqui não citadas por nome e com as quais tive contato durante o desenvolvimento deste trabalho. Meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Neste trabalho, foram produzidas e estudadas peças por impressão 3D, fabricadas a partir de uma blenda polimérica de polietileno tereftalato glicol (PETG) e o ionômero polietileno grafitizado com ácido metacrílico estabilizado com íons de sódio (PE-co-AMA), usando a técnica *fused filament fabrication* (FFF) e variando em proporção (massa / massa), sendo três delas, 100/0, 50/50 e 30/70 de PETG / PE-co-AMA. Os filamentos utilizados neste trabalho foram obtidos já prontos, nas proporções adequadas para o estudo, sendo de um trabalho de mestrado anterior. Foram feitas as impressões dos corpos de prova já nas dimensões finais para execução do ensaio de impacto (ASTM D256). Também foi feita calorimetria de varredura diferencial (DSC). Os resultados apontaram que a presença de PE-co-AMA na blenda causa aumento da resistência ao impacto do material, aproximadamente de 300% em relação à proporção 100/0, que corresponde ao PETG puro sem presença de ionômero. Dentre as blends estudadas, as composições 50/50 e 30/70 sequer sofreram fratura total, revelando um comportamento altamente dúctil. A blenda de composição 30/70 apresentou a maior das resistências ao impacto dentre as avaliadas, com aumento de 330% em relação ao PETG puro, o que pode estar associado à estrutura química do ionômero que em conjunto com o PETG, promove interações moleculares formando *clusters* iônicos que reorganizam as cadeias e elevam a resistência ao impacto. Estas interações foram também indicadas pelo ensaio por calorimetria, revelando picos energéticos que sugerem as interações moleculares citadas e corroborando para a conclusão de que o PE-co-AMA tenacifica o PETG na formação de uma blenda, em relação à resistência ao impacto deste material. Também podem ter ocorrido mecanismos de tenacificação, como o de microfissuras e o de escoamento por bandas de cisalhamento.

Palavras-chave: Blendas poliméricas. PETG. PE-co-AMA. Impressão 3D. Resistência ao impacto.

ABSTRACT

In this work, parts were designed by 3D printing, obtained from a polymer blend of polyethylene terephthalate with ethylene glycol (PETG) and the ionomer polyethylene-co-methacrylic acid sodium stabilized (EMAA), using the fused filament fabrication technique (FFF) while varying in three proportions (mass / mass), 100/0, 50/50 and 30/70 of PETG / EMAA. The filaments obtained had been produced as a result of a previous master's degree work. The measurements of the proof bodies were produced according to the final dimensions, followed by impact testing withing the guidelines of ASTM D256 (2010) that governs the conditions of plastic materials testing. Also, tests using differential scanning calorimetry (DSC), were performed. The results indicated that the presence of EMAA in the blend causes a great increase in material's impact resistance, nearly 300% more when compared with 100/0 proportion, which corresponds to pure PETG without ionomer presence. Among the studied blends, the 50/50 and 30/70 proportions did not suffer a fracture, revealing their ductile behavior. The 30/70 blend have presented the highest impact resistance, increasing 330% compared with PETG, and may be associated with ionomer chemical structure, which in contact with PETG molecular structure set groups of clusters that reorganize molecular chains and increase impact resistance. These molecular interactions were also indicated by the calorimetry test, revealing energy peaks that suggest the described interactions, corroborating to conclude that these produced blends can increase the impact resistance. Also, toughening blends mechanisms may have occurred, such as crazing and shear yielding.

Key words: Polymer blends. PETG. EMAA. 3D Printing. Impact resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas principais do processo básico de impressão 3D	2
Figura 2 - Modelagem em 2D e 3D feitas em programas CAD	6
Figura 3 - (a) Modelagem .stl de uma válvula; (b) Válvula produzida via FFF.....	7
Figura 4 - Principais elementos da técnica FFF	8
Figura 5 - Diferentes ângulos de varredura na manufatura aditiva	10
Figura 6 – Representação estrutural do PET	14
Figura 7 – Representação estrutural do PETG	14
Figura 8 - Hierarquia na estrutura de um ionômero	16
Figura 9 - Estrutura química do copolímero PE-co-AMA	17
Figura 10 - Possíveis interações intermoleculares na blenda de PETG com PE-co-AMA	20
Figura 11 - Imagens MEV dos corpos de prova impressos. (A) Proporção 100/0; (B) Proporção 50/50; (C) Proporção 30/70.	21
Figura 12 – Esquema do mecanismo de tenacificação por microfissuras	25
Figura 13 - Geometria e indicações de dimensões nos corpos de prova tipo A para ensaios de impacto Charpy e Izod.....	27
Figura 14 - Fixação e local de impacto nos ensaios Charpy (acima) e Izod (abaixo).....	29
Figura 15 - Exemplo de uma máquina para ensaio de impacto.....	30
Figura 16 - Fluxograma de desenvolvimento do TCC	33
Figura 17 - Modelagem dos corpos de prova para ensaio de impacto Izod	36
Figura 18 - Simulação final pós configuração dos parâmetros de impressão	36
Figura 19 - Processo de impressão 3D via FFF dos CDPs para ensaio de impacto. (A) Proporção 100/0; (B) Proporção 50/50; (C) Proporção 30/70; (D) Proporções 50/50 e 30/70 concluídas; (E) Painel de controle e visor da impressora.	37
Figura 20 - Corpos de prova impressos via técnica FFF	38
Figura 21 - Resistências ao impacto e desvio padrão para todas as composições	39
Figura 22 - Corpos de prova após fratura no ensaio de impacto	42
Figura 23 - Curvas DSC, ciclo completo, para as composições 100/0, 50/50 e 30/70.....	44
Figura 24 - Primeiro aquecimento DSC para as composições 100/0, 50/50 e 30/70	45
Figura 25 - Primeiro resfriamento DSC para as composições 100/0, 50/50 e 30/70	46
Figura 26 - Segundo aquecimento DSC para as composições 100/0, 50/50 e 30/70	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais parâmetros na impressão 3D e em quais características dos produtos impressos elas podem influenciar.....	11
Tabela 2 - Principais transições térmicas e propriedades do PE-co-AMA puro (peça)	22
Tabela 3 - Valores de dimensões para corpos de prova tipo A Charpy e Izod.....	28
Tabela 4 - Alguns valores de propriedades do Surlyn 8940®.....	32
Tabela 5 - Propriedades gerais do PETG.....	32
Tabela 6 - Principais parâmetros de impressão utilizados na impressão 3D.....	34
Tabela 7 – Resistência ao impacto obtida para a composição 100/0.....	38
Tabela 8 – Resistência ao impacto obtida para a composição 50/50.....	39
Tabela 9 – Resistência ao impacto obtida para a composição 30/70.....	39
Tabela 10 - Classificação das fraturas dos ensaios de impacto	43
Tabela 11 - Principais transições no primeiro aquecimento DSC das blendas	45
Tabela 12 - Principais transições no resfriamento e segundo aquecimento DSC das blendas.	48

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

°C: Graus centígrados (ou graus Celsius)

Ø: Diâmetro

ΔH: Entalpia de fusão (Delta H)

3D: Três dimensões

ABS: Acrilonitrila butadieno estireno

ASTM: *American Society for Testing and Materials* (Sociedade americana para testes e materiais)

CAD: *Computer aided design* (Desenho assistido por computador)

CDP: Corpo de prova

CEFET-MG: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

CNT: *Carbon nanotubes* (Nanotubos de carbono)

DMA: *Dynamic Mechanical Analysis* (Análise dinâmica mecânica)

DSC: *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria de varredura diferencial)

$E_{\text{cinética}}$: Energia cinética de movimento

E_{impacto} : Energia absorvida no impacto

$E_{\text{potencial}}$: Energia potencial gravitacional

EVA: Acetato de vinila

FDM: *Fused deposition molding* (Moldagem por deposição de fundido)

FFF: *Fused filament fabrication* (Fabricação por filamentos fundidos)

g / cm³: Gramas por centímetro cúbico (unidade de densidade)

g: Aceleração da gravidade

h: Altura de rebote do martelo pendular

$H_{\text{máx}}$: Altura máxima do martelo pendular

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União internacional da química pura e aplicada)

J: Joule (Unidade de medida de energia)

kg: quilogramas (Unidade de medida de massa);

LLDPE: Polietileno de baixa densidade linear

m / min: Metros por minuto (Unidade de medida de velocidade)

m / s: Metros por segundo (Unidade de medida de velocidade)

m / s²: Metros por segundo ao quadrado (Unidade de medida de aceleração)

M = Massa

m: Metros (Unidade de medida de distância)

MEV: Microscópio eletrônico de varredura

mg: Miligrama

ml: Mililitro

mm / s: Milímetros por segundo (Unidade de medida de velocidade)

mm: Milímetros

MPa: Mega Pascal, unidade de tensão (Newton por metro quadrado)

N₂: Gás nitrogênio (molécula ligada N-N)

Na⁺: Cátion de sódio

NBR: *Natural butadiene rubber* (Polibutadieno, também conhecido por borracha natural)

NBS: *National Bureau of Standards* (Escritório nacional de normas)

PA: Poliamida

PA6: Poliamida 6 (ou Nylon 6)

PBT: Polibutileno tereftalato

PC: policarbonato

PCO: Policiclocteno

PE: Polietileno

PE-co-AMA: Poli(etileno grafitizado com ácido metacrílico estabilizado com íons de sódio)

PEEK: Poli(éter-éter-cetona)

PEI: Polietierimida

PET: Polietileno tereftalato

PETG: Polietileno tereftalato glicol

PLA: Poli(ácido láctico)

PMMA: Poli(metil metacrilato) (Também conhecido por acrílico)

PP: Polipropileno

PPE: Éter de polifenileno

PS: Poliestireno

SAN: Poli(estireno-co-acrilonitrila)

SBM: Terpolímero de estireno-butadieno-metacrilato

STEP: *Standard for the Exchange of Product model data* (Padrão para troca de dados de produto)

STL: *Standard Tessellation Language* (Linguagem padrão de tesselação)

Tg: Temperatura de transição vítrea

Tm: Temperatura de fusão

TPU: Poliuretano termoplástico

UFMG: Universidade Federal de Minas Gerais

V: Velocidade

Xc: Grau de cristalinidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
2.1	Objetivos gerais	4
2.2	Objetivos específicos	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	Modelagem	5
3.2	A técnica <i>Fused Filament Fabrication</i> (FFF)	7
3.3	Variáveis do processo	8
3.4	Principais filamentos utilizados em FFF	12
3.4.1	Poliétileno tereftalato glicol	13
3.5	Ionômeros	15
3.5.1	Poliétileno grafitizado com ácido metacrílico	16
3.6	Blendas	18
3.6.1	Blenda de PE-co-AMA com PETG	19
3.6.2	Regra das misturas	22
3.7	Tenacificação de blendas	24
3.7.1	Mecanismos de tenacificação	25
3.8	Ensaio de impacto em polímeros	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	Materiais	32
4.2	Métodos	33
4.2.1	Fluxo de desenvolvimento	33
4.2.2	Modelagem – Desenhos e fatiamento	33
4.2.3	Impressão dos CDP para ensaio de impacto	34
4.2.4	Ensaio de impacto	35

4.2.5	Ensaio de calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Modelagem	36
5.2	Impressão dos corpos de prova e análise dimensional	37
5.3	Caracterização mecânica – Impacto	38
5.4	Caracterização térmica - DSC	44
6	CONCLUSÕES	50
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	51
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
	APÊNDICE	59

1 INTRODUÇÃO

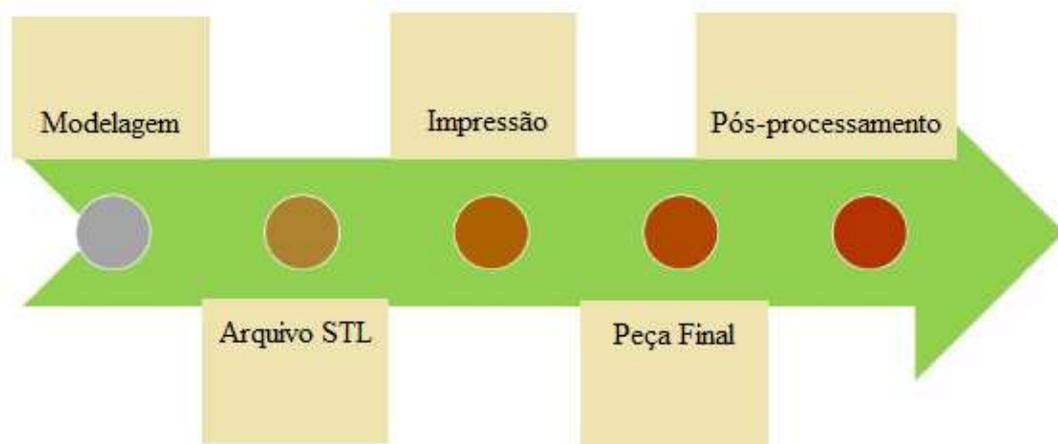
A impressão em três dimensões (impressão 3D) é uma das muitas técnicas existentes de processamento de materiais. Ela se refere ao processo de união de materiais para produzir um objeto a partir de uma modelagem em 3D, adicionando camada a camada do material, como uma opção adicional às técnicas de produção convencionais utilizadas, onde geralmente são utilizados cortes, moldagens e outras técnicas (XU et al., 2021). Na academia e indústria, a impressão 3D também é conhecida por outros termos, como manufatura aditiva, fabricação aditiva, fabricação por adição de camadas, prototipagem rápida, manufatura rápida e fabricação sólida com forma livre. Apesar dos vários modos como é conhecida, o termo “manufatura aditiva” é o mais utilizado na indústria e dentre engenheiros, ao passo que o termo impressão 3D é o mais conhecido mundialmente (BEKAS et al., 2019).

O processo geral, como um todo, ocorre em 5 etapas principais. Primeiramente, é preciso ter um projeto da peça. Para tanto, esta deve ser desenhada em um programa que gere um arquivo reconhecido pela impressora. Os programas mais usados são os CAD (*Computer Aided Design*), que permitem fazer, do zero, um desenho da peça final em 2 e/ou 3 dimensões. Alguns exemplos destes programas, os mais conhecidos no Brasil, são o AutoCAD (da empresa americana Autodesk) e o Solidworks (da empresa francesa Dassault Systemes). O desenho da peça é fundamental para o processo e deve conter detalhes suficientes, visto que a impressora tentará reproduzir exatamente a peça desenhada. A este processo dá-se o nome de modelagem. Uma vez completa, ocorre a geração do arquivo STL (*Standard tessellation language*), o principal formato de arquivo utilizado nos processos de manufatura aditiva. Também pode ser utilizado o formato STEP (*Standard for the exchange of product model data*), comum de ser utilizado no fatiamento. O arquivo é então lido pela impressora e eventualmente a peça é produzida de acordo com o arquivo contendo a modelagem. Depois de produzida a peça, podem ocorrer etapas de processamento finais, como pintura, acabamento especial, revestimentos superficiais e outros. (JANDYAL et al., 2022).

Os materiais poliméricos têm variadas aplicações, é possível encontrá-los em todo lugar, inclusive na impressão 3D. Porém nos últimos anos tem ocorrido uma mudança no meio de pensar voltado à produção verde, renovável e o pensar ambiental. Atualmente, produtos “amigos do meio ambiente” vêm ganhando espaço entre os consumidores, de modo que o mínimo possível de geração de resíduos é o ideal. Além disso, a metodologia dos 5R – Reuse, recycle, repense, reduze e recuse – também está mais difundida na população em relação a 2, 3

décadas atrás, logo o encontro e uso de materiais e meios de processo que minimizem impactos ambientais são atrativos, e a impressão 3D se mostra um destes processos, com perda mínima ou quase nula de matéria prima. Ainda, se for aliada com um material que tenha alta durabilidade, não perecível, mecanicamente resistente e interessante, este é um combo de características muito promissoras para o mercado produtor do futuro (KAUTISH; PAÇO; TAICHON, 2022). A figura 1 retrata o processo básico de manufatura aditiva.

Figura 1 – Etapas principais do processo básico de impressão 3D



Fonte: Adaptado de JANDYAL et al., 2022.

A manufatura aditiva é um processo que vem crescendo continuamente no mercado. De acordo com a empresa 3D Lab, no Brasil o segmento vem crescendo cerca de 24% ao ano, mesmo com as últimas dificuldades devido à pandemia de Covid-19 e instabilidade econômica. Estima-se que em 2020 a manufatura aditiva movimentou cerca de US\$ 35,4 bilhões. Adicionalmente, as previsões de mercado revelam que até o fim de 2023 cerca de 41% das empresas mundialmente adotarão a impressão 3D, podendo no Brasil este percentual chegar a 49%. Ainda, de acordo com a 3D Lab, os setores que mais fazem investimentos são, em ordem decrescente, aeroespacial de logística e transportes, química e biotecnologia, óleo e gás, energia, saúde e mineração (3D Lab, 2019).

Algumas das grandes vantagens e propostas da impressão 3D é a possibilidade de produção de peças e produtos com grande precisão, bom acabamento superficial, praticidade, desperdício praticamente nulo de matéria prima e produtos sob medida / encomenda, dentre outras vantagens. Assim, as aplicações são variadas. Um grande campo de aplicação é a medicina,

com a possibilidade de criação de biomateriais com usos diversos, por exemplo, usando manufatura aditiva na produção de cápsulas para liberação controlada de drogas via oral, transdermal e intrauterina. Outro campo de grande aplicação é o de eletrônicos, como super capacitores, baterias e mais. E mais aplicações são encontradas a cada pesquisa, sendo a manufatura aditiva usada ainda na indústria aeroespacial, de transportes e logística, estruturais, arquitetura e decoração, indústria química, robótica e muitos outros (MOHAMMED et al., 2021; PARK et al., 2022; ZHOU et al., 2021).

São muitas as possibilidades com a impressão 3D, entretanto ainda há grandes desafios a serem superados. Alguns exemplos são a limitação de tamanho das peças, condições complexas de processamento, formação de vazios e falta de preenchimentos, a precisão pode ser melhorada, produtividade considerada lenta, custos ainda relativamente altos, anisotropia das peças produzidas e limitações de materiais que podem ser utilizados são apenas alguns exemplos. Apesar de algumas das limitações serem minimizadas por parâmetros de processos, identificar e estabelecer de modo eficaz os parâmetros não é um procedimento trivial, mas sim complexo (PRAVEENA et al, 2021). Se tratando de aplicações onde ocorrem esforços mecânicos, por exemplo, a aplicação como biomateriais, campo onde a impressão 3D vem ao longo dos anos crescendo em aplicação, a anisotropia, acabamento superficial, biocompatibilidade e limitações dos materiais são problemas particulares, e com a impressão 3D possibilitando criação de peças personalizadas e com geometrias complexas, ainda mais estudos sobre os materiais aplicáveis nesta técnica são necessários (PRADEEP, PAUL, 2022). Assim, este trabalho busca estudar e contribuir na avaliação de uma blenda polimérica quando submetida a um esforço mecânico de impacto, quando incorporada uma fase flexível em outra rígida de uma blenda polimérica.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

- Avaliar a resistência ao impacto de blendas poliméricas de PETG e PE-co-AMA, usando corpos de prova produzidos por manufatura aditiva (impressão 3D).

2.2 Objetivos específicos

- Obter filamentos de blendas poliméricas de PETG + PE-co-AMA para estudo;
- Definir parâmetros e imprimir corpos de prova utilizando a técnica FFF de acordo com a norma de ensaio de impacto Izod aplicável, ASTM D256 (2010);
- Realizar ensaio de impacto nos corpos de prova e avaliar a resistência ao impacto;
- Avaliar como a presença do PE-co-AMA influencia na resistência ao impacto do PETG, quando formada a blenda polimérica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

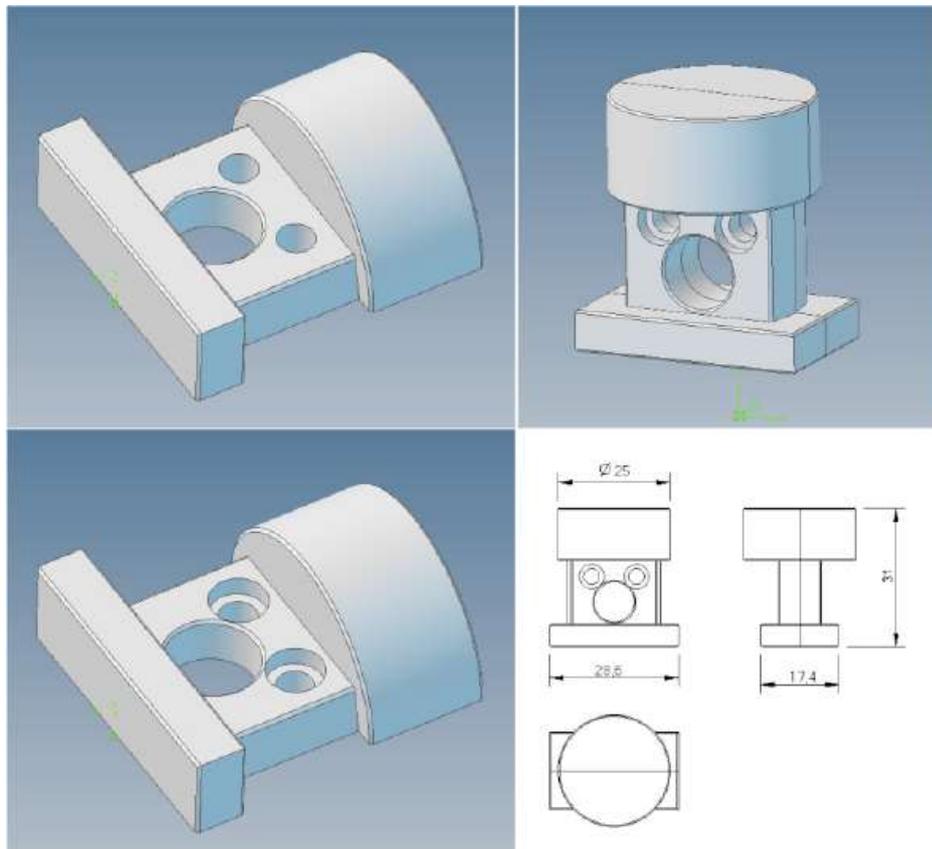
3.1 Modelagem

Antes de se pensar em iniciar a impressão 3D, é preciso primeiro definir uma série de informações. As perguntas a seguir podem servir como guia (PRABHAKAR et al, 2021):

- Qual é a peça?
- Quais as suas dimensões e formas geométricas?
- Quantas unidades serão produzidas?
- Qual sua aplicação?

Estas perguntas são importantes, pois elas são respondidas ainda na primeira etapa do processo de manufatura aditiva – a modelagem, onde o objetivo principal é servir de base para o planejamento e construção no processo produtivo. Desde a popularização dos computadores, os programas em CAD vêm sendo cada vez mais utilizados, o que chama a atenção do mercado e que leva hoje a diversos *softwares* (ou programas) disponíveis para este fim. Os programas em CAD permitem construir, uma vez que a peça – ou pelo menos um esboço desta – esteja definido, um modelo bi ou tridimensional em computador. No programa é preciso desenhar a peça completamente, com todas as dimensões finais, raios, quinas, furos, rebaixos, superfícies lisas, rugosas, com presença de cavidades e quaisquer outros detalhes de importância, inclusive determinando medidas de acordo com os padrões internacionais (PRABHAKAR et al, 2021). É importante a atenção absoluta na modelagem, pois quaisquer erros de medida ou de geometria que forem feitos na modelagem serão, conseqüentemente, repassados à peça durante a fabricação. O uso destes programas, bem como o processo de modelagem pode variar de simples a complexo, de acordo com a peça planejada ou com o programa utilizado (JUNK; KUEN, 2016). A figura 2 traz um exemplo das típicas modelagens possíveis com esses programas.

Figura 2 - Modelagem em 2D e 3D feitas em programas CAD



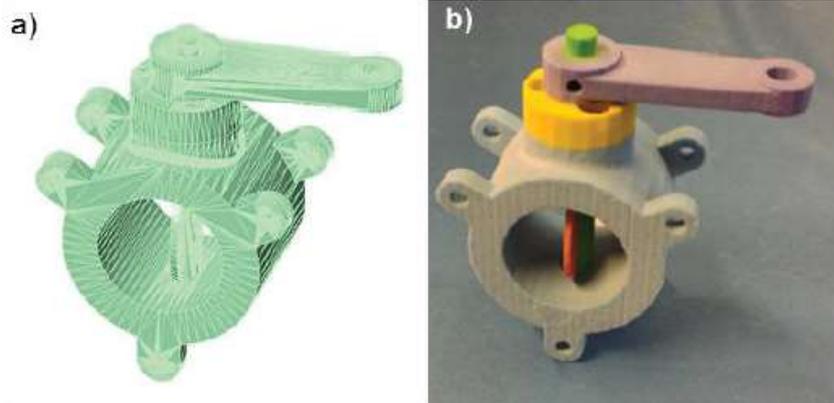
Fonte: MIKOLAJCZYK et al., 2019.

Várias empresas hoje atuam no fornecimento ao mercado de programas CAD. À medida em que as demandas dos usuários aumentam, as empresas lançam novas e mais modernas versões dos programas, com mais funcionalidades. A líder mundial atualmente no fornecimento e número de usuários registrados para programas CAD é a Autodesk, norte americana. Outras grandes empresas são a Dassault Systèmes (francesa), responsável pelo Solidworks e Catia, também a Siemens PLM Software, com o programa Unigraphics NX (JUNK; KUEN, 2016).

Uma vez que a modelagem for finalizada, é preciso então gerar um arquivo no formato “.stl” que é reconhecido pela impressora. Este arquivo pode ser criado e lido pelos programas de modelagem, citados anteriormente. No geral ele apresenta menos opções de edição, sendo utilizado primariamente para leitura da impressora, porém nele mesmo assim é possível visualizar uma prévia da peça, como na modelagem 3D. A figura 3 traz um exemplo de visualização do arquivo .stl e o produto impresso. A modelagem é considerada finalizada após

o desenho completo da peça e a geração do arquivo .stl, podendo ser lido pela impressora e início do processo de produção (MIKOLAJCZYK et al., 2019).

Figura 3 - (a) Modelagem .stl de uma válvula; (b) Válvula produzida via FFF

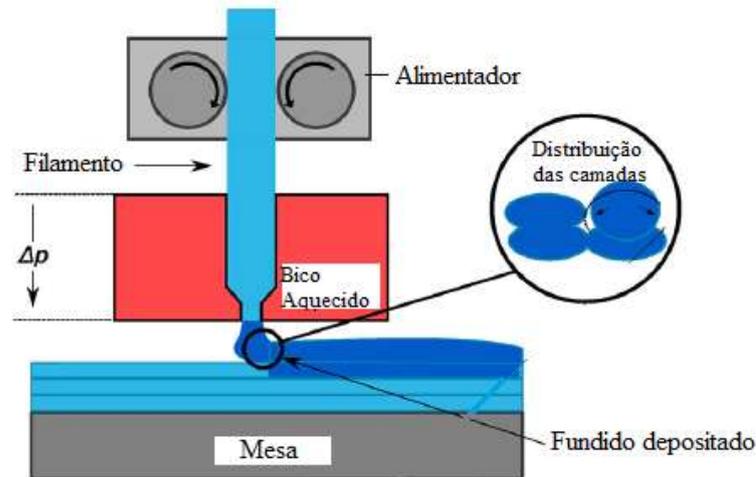


Fonte: JUNK; KUEN, 2016.

3.2 A técnica *Fused Filament Fabrication* (FFF)

Com a modelagem completa e o arquivo .stl gerado, é possível iniciar a produção. Atualmente existe uma grande quantidade de técnicas de manufatura aditiva. A técnica FFF é a mais difundida e está dentre as mais utilizadas. Em termos simples, a impressão se dá por um filamento de material, sempre polimérico, que é extrudado através de um bico aquecido a uma determinada taxa de deposição. O aquecimento funde o material ao passo que o bico se move, com velocidade determinada, depositando ao longo de seu trajeto uma camada fina do filamento. O processo é todo semiautomático, sendo necessário somente definir os parâmetros de impressão previamente. A cada movimentação mais camadas do material são depositadas, até que a produção da peça seja concluída (BLOK et al., 2018). A figura 4 mostra os principais elementos na técnica FFF.

Figura 4 - Principais elementos da técnica FFF



Fonte: Adaptado de BLOK et al., 2018.

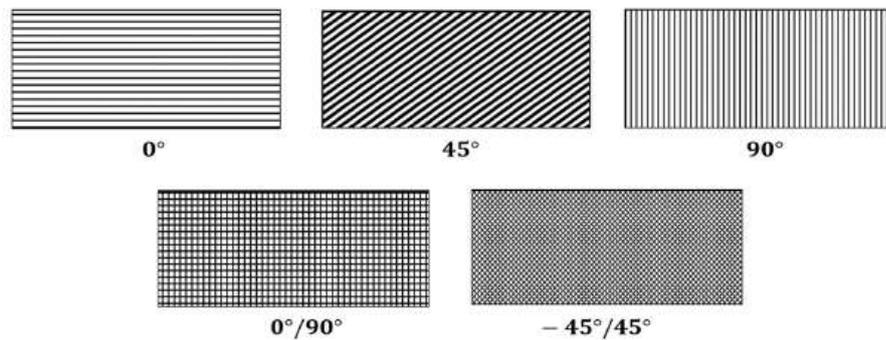
Além do princípio de funcionamento do processo ser relativamente simples e de fácil entendimento, a técnica FFF apresenta várias vantagens em relação às outras técnicas existentes, como baixo custo dos insumos, relativa facilidade de operação e boa versatilidade em tamanhos de itens produzidos. Entretanto apresenta limitações, tais como a velocidade relativamente baixa de produção, qualidade do acabamento superficial (em grande parte determinado pelas dimensões do bico e da viscoelasticidade do material) e limitações dos tipos de filamentos que podem ser utilizados (GAO et al., 2021). Em geral, os materiais usados na técnica FFF são considerados comuns, sendo mais utilizados o nylon (ou poliamida), PLA, ABS, TPU (poliuretano termoplástico), PET e outros (DE LEÓN; DOMÍNGUEZ-CALVO; MOLINA, 2019; YAO et al., 2020; ZANDER; GILLAN; LAMBETH, 2018). Os materiais utilizados também podem ser filamentos puros, blendas e até mesmo filamentos reforçados com fibras, partículas ou cargas de carbono e outras (ARUNKUMAR et al., 2021; XU et al., 2021).

3.3 Variáveis do processo

São muitas variáveis de processo e do material que devem ser minuciosamente estudadas a fim de se obter o melhor produto possível. Os parâmetros mais importantes de processo são descritos a seguir (KAUR; SINGARI; KUMAR, 2021):

- Velocidade de impressão – Este parâmetro define a velocidade com o qual o bico fará o percurso de produção da peça. Ele é muito importante na qualidade superficial do impresso, e deve ser estudado adequadamente junto com as características do bico, determinando a saída de material. Uma velocidade muito rápida pode gerar falhas de impressão, uma muito lenta leva a muita deposição de material e em casos mais graves entupimento do bico. Está diretamente ligada à velocidade de produção, então deve ser otimizado ao máximo possível sem causar defeitos (FONTANA et al, 2022).
- Espessura da camada – É efetivamente a espessura de cada camada depositada na impressão. Apesar de ser definido de acordo com o bico de impressão, a espessura de camada pode no máximo ter o diâmetro da saída do bico, mas pode também ser um diâmetro ligeiramente menor que o bico, permitindo diferentes acabamentos superficiais (FONTANA et al, 2022).
- Densidade de preenchimento – Variando geralmente de 20 a 100%, representa a quantidade de material depositada no volume de preenchimento, influenciando diretamente no peso da peça e propriedades. Em linhas gerais, uma peça com menor densidade de preenchimento tende a ter propriedades mecânicas mais baixas, ao passo que maiores densidades podem resultar em propriedades melhores, mas vale ressaltar que uma maior densidade de preenchimento pode refletir em maior tempo de produção, maior deposição de material e maior custo (GALETTO; VERNA; GENTA, 2021).
- Ângulo de varredura (raster) – É o ângulo de orientação da impressão, em relação ao eixo X imaginário da mesa de impressão. Ele pode variar de 0 a 90°. Es-Siad et al (2007) em seus estudos sugere que o ângulo de 0° tende a elevar as propriedades mecânicas em virtude do alinhamento das partículas paralelas ao eixo da sollicitação mecânica, ao passo que orientações de 45 e 90° podem reduzir a interação entre as camadas dependendo da direção de sollicitação e causar pobre adesão. A figura 5 mostra algumas diferentes possibilidades de ângulos de varredura (DEY; YODO, 2019).

Figura 5 - Diferentes ângulos de varredura na manufatura aditiva



Fonte: DEY, YODO, 2019.

- Orientação de impressão – Traduz o posicionamento da peça sobre a mesa de impressão com base em 3 eixos orientativos, conhecidos como eixo X (esquerda / direita), eixo Y (frente / atrás) e eixo Z (acima / abaixo), a partir de um ponto de referência, chamado de origem (FONTANA et al, 2022).
- Temperatura de extrusão – É basicamente a temperatura que é mantida no bico de extrusão da impressora enquanto o filamento é extrudado. A viscosidade do material é altamente suscetível à temperatura de extrusão, além de impactar nas características da peça. É uma das variáveis de maior importância do processo. Se for alta demais, levará a uma fluidez excessiva de material. Se for muito baixa, pode ser insuficiente para fundir o material e pode causar entupimento do bico (FONTANA et al, 2022).

Estes são apenas alguns dos parâmetros mais importantes do processo. Além destes, pode-se citar a temperatura da mesa, distância do bico e da peça, quantidade e espessura de contornos, quantidade e dimensões de espaços vazios, espessura da camada de base, taxa de alimentação de filamento, espessura do filamento, diâmetro do filamento, carga normal e outros parâmetros (KAUR; SINGARI; KUMAR, 2021).

Existem muitos estudos e artigos publicados onde diversos autores estudam os muitos parâmetros de impressão e fazem a caracterização das peças, explicando as propriedades encontradas nos ensaios com base nas variáveis estudadas. Assim, é relativamente comum encontrar na literatura especializada tabelas com sugestões de parâmetros para impressão, usando a técnica FFF, de acordo com o material utilizado. Dey e Yodo (2019) elaboraram, com base em estudos de diferentes autores, um resumo de quais variáveis do processo vão interferir em certas características da produção, usando as 6 principais características que são avaliadas em artigos de pesquisa. Este resumo pode ser encontrado na tabela 1, abaixo.

Tabela 1 - Principais parâmetros na impressão 3D e em quais características dos produtos impressos elas podem influenciar

Característica	Acabamento superficial	Tolerância dimensional	Tempo de impressão	Resistência à flexão	Resistência à tração	<u>Resistência ao impacto</u>
Principais parâmetros de influência	EDC	EDC	EDC	EDC	EDC	EDC
	ODI	ODI	ADV	LDV	VDI	ODI
	VDI	ADV	ECE	DDP	ODI	VDI
	LDV	TDE	ODI	ADV	TDE	TDE
	TDE	VDI	VDI	ODI	PDI	PEV
		PEV	PEV	VDI	ADV	ECE
		LDV	LDV	PEV	LDV	QCE
			QCE		PEV	
			DDP		QCE	
					DDP	

Fonte: Adaptado de DEY; YODO, 2019.

Legenda:

EDC – Espessura da Camada

PEV – Presença de espaços vazios

ODI – Orientação de impressão

ECE – Espessura da camada externa

VDI – Velocidade de impressão

QCE – Quantidade de camadas externas

LDV – Largura da varredura

DDP – Densidade de preenchimento

TDE – Temperatura de Extrusão

PDI – Padrão de impressão

ADV – Ângulo de varredura

É necessário ressaltar, entretanto, que as informações descritas na tabela 1 podem sofrer variações em virtude de diversos fatores como geometria da peça, material de construção, aplicações e outros. Além disso, nos estudos considerados por Dey e Yodo (2019) alguns parâmetros são menos analisados em comparação com outros. Sobretudo, é digno de nota que o processo FFF, apesar de simples no conceito, é complexo na prática, onde várias etapas podem ter diferentes níveis de incerteza e que os testes feitos pelo próprio usuário vão apontar melhor o caminho a ser percorrido do que muitos estudos sobre as variáveis de impressão.

3.4 Principais filamentos utilizados em FFF

Como dito anteriormente, o princípio da técnica FFF é que o filamento de material seja extrudado através de um bico aquecido, que faz o papel de matriz na extrusão. Assim, diferentes termoplásticos, termorrígidos, blendas e outros podem ser utilizados neste processo. A seguir, são descritos os principais materiais utilizados em FFF.

- Acrilonitrila butadieno estireno (ABS) – É um polímero termoplástico e amorfo, um dos principais dentre os mais utilizados no processo FFF. É um copolímero, feito de acrilonitrila, butadieno e estireno, apresentando como principais características resistência ao impacto e tenacidade. Na manufatura aditiva, algumas condições típicas de processamento são a faixa de temperaturas próximas a 230 °C, temperatura da mesa de 110 °C, velocidade de impressão de 30 a 60 mm/s e bico de 0,4 mm (KAUR; SINGARI; KUMAR, 2021).
- Polilático (PLA) – É um dos principais (senão o principal) material usado em FFF. É biodegradável e requer menor energia para fusão e produção das peças com qualidade. Uma variável que interfere bastante no processo, em especial nas camadas de base do produto impresso, é a temperatura da mesa de impressão. Porém, as impressoras mais modernas atualmente já produzem bons produtos usando PLA sem a necessidade de aquecimento da mesa, economizando energia. Comparado ao ABS, que também é muito utilizado, o PLA apresentará resistência ao impacto superior, onde valores típicos para o ABS apresenta cerca de 2,3 kJ / m² e os típicos para o PLA um valor próximo de 10,4 kJ / m², porém o acabamento superficial geralmente é inferior. Além disso, pelo fator da biodegradabilidade, o PLA pode ser aplicado em situações biomédicas, mas seus parâmetros de impressão são mais delicados de se definir e precisam ser mais precisos. Condições típicas de processamento são a temperatura de impressão é cerca de 190 °C, mesa de impressão em 60 °C, velocidade de 50 mm/s, camada de 0,12 mm e bico de até 0,5 mm (JOSEPH AROCKIAM et al., 2021).
- Policarbonatos (PC) – Os policarbonatos são termoplásticos que apresentam boa resistência à tração, durabilidade, tenacidade e alguns são transparentes. No geral vão produzir peças na impressão 3D com qualidade estrutural e de acabamento superiores, entretanto dentre os polímeros eles são os que apresentam algumas das melhores resistências às temperaturas chegando a aproximadamente 350 °C, então precisam de impressoras mais potentes para poderem ser utilizados. Alguns parâmetros típicos para impressão 3D são temperatura de extrusão de 250 a 270 °C, mesa em torno dos 100 °C,

velocidade de impressão de 30 a 50 mm/s, camada de 0,1 mm e bico de até 0,6 mm (POLYMAKER, 2022).

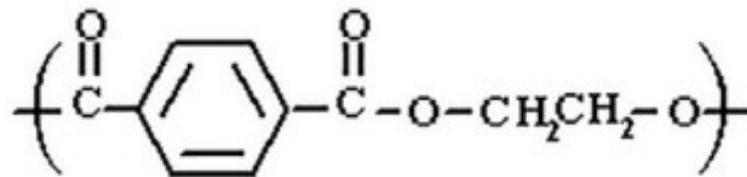
- Poliamidas (PA, ou nylons) – Está entre os principais materiais utilizados quando o requerimento da peça é durabilidade com flexibilidade. Tem boa tenacidade e resistência ao impacto, mas deve ser muito bem armazenado, pois por possuir caráter higroscópico, pode absorver umidade do ambiente e deteriorar. É relativamente desafiador o uso de nylons na impressão 3D, pois por possuir cristalinidade tipicamente entre 40 e 50%, as peças tendem a retrair, a adesão entre as camadas pode ser prejudicada e ocorrer a presença de espaços vazios, prejudicando a estrutura e as propriedades mecânicas das peças, então a correta definição dos parâmetros de impressão com apoio da literatura é essencial (PENG et al., 2020). As condições típicas de impressão são a temperatura de impressão de 235 a 260 °C, temperatura da mesa entre 110 e 130 °C, velocidade próxima a 45 mm/s, bico de 0,4 mm e camada de 0,1 mm (3D Lab, 2019).
- Outros materiais – Polieterimida (PEI) é muito utilizado na produção de produtos para o setor logístico, visto que apresenta uma boa relação de propriedades mecânicas com baixo peso, apesar de precisar de temperaturas mais altas. Poliéter-éter-cetona (PEEK) é um biomaterial com melhor resistência à temperatura, alta estabilidade química e boas propriedades mecânicas, usados na impressão de componentes de próteses. Polietileno tereftalato (PET) é um promissor material para uso em reciclagem e produção de filamentos na manufatura aditiva, produzindo PETG (polietileno tereftalato glicol) ou outros filamentos (DEY; YODO, 2019).

3.4.1 Polietileno tereftalato glicol

O PET é o mais comum de todos os poliésteres existentes, e ele vem sendo muito utilizado em grandes indústrias e em produtos do dia a dia, como embalagens, indústria têxtil, indústria alimentícia e em compósitos de engenharia. Sua grande acessibilidade se dá em parte devido ao baixo custo, boas propriedades mecânicas e boa processabilidade. Porém, sua aplicabilidade é limitada devido à sua estrutura molecular, causando ao material uma certa rigidez, quando comparado a outros termoplásticos convencionais (HE et al., 2016). Assim, como alternativa buscando aprimorar a aplicabilidade, surgiu o desenvolvimento do PET com etileno glicol, o PETG. Formando um copolímero de maior massa molar e descrevendo o processo de modo

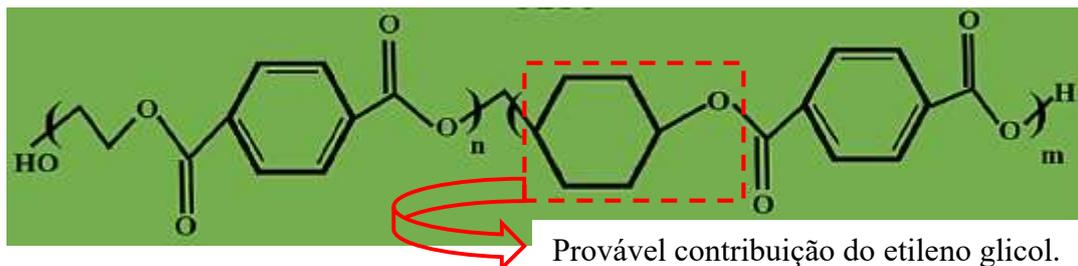
muito simplificado e resumido, o que se faz é agregar o ciclohexano dimetanol na cadeia do PET, resultando na alteração do monômero. Como resultado, as cadeias adjacentes não ficam pareadas de modo ideal praticamente impossibilitando interações moleculares, o que acontece no PET comum. Assim, é possível reduzir a cristalinidade do copolímero. Com maior fração amorfa, várias propriedades do material sofrem alterações, a tenacidade aumenta, o material se torna mais translúcido e há redução do ponto de fusão. Logo, boa parte das limitações que havia antes pela cadeia com interações vencidas, e a extrusão do material é bem mais facilitada (FILAMENT 2 PRINT, 2019). As figuras 6 e 7 mostram as cadeias de PET e PETG, representando a diferença da estrutura química nos monômeros, obtida pela copolimerização.

Figura 6 – Representação estrutural do PET



Fonte: Adaptado de HE et al., 2016.

Figura 7 – Representação estrutural do PETG



Fonte: Adaptado de SILVA et al., 2021.

O polietileno tereftalato (PET) glicol é um termoplástico formado por polietileno tereftalato e etileno glicol, sendo conhecido por sua boa resistência ao impacto e ductilidade. Sua produção se dá a partir da copolimerização do PET e do etileno glicol, e ele também pode ser transparente, apresenta boa estabilidade química, biocompatibilidade e ainda pode ser reciclado. Suas aplicações incluem medicina, indústria de alimentos, eletrônicos e mais. Somado a estes fatores, o fato de o PETG ser de fácil extrusão e apresentar boa estabilidade térmica, ele vem com cada

vez mais frequência sendo utilizado na forma de filamento nos processos FFF (GUESSASMA; BELHABIB; NOURI, 2019).

No que diz respeito à resistência ao impacto do PETG, existem alguns trabalhos na literatura. Kumar et al (2021) avaliou como o processo FFF e o recozimento influenciam nas propriedades do PETG, reportando resultados (para os preenchimentos de 100%) de 0,091 kJ/m². Para o PETG que sofreu recozimento a resistência ao impacto aumentou para 0,096 kJ/m², o que foi associado ao fato que o recozimento forneceu mobilidade às cadeias e acomodou as cadeias moleculares do PETG. Ainda, Popa et al (2022) estudou sobre como a espessura do material afeta a resistência ao impacto dos corpos de prova de PETG impressos, encontrando resultados que variam de 0,59 a 0,97 kJ / m², para as espessuras entre 6 e 10 mm dos corpos de prova. As amostras de Popa foram preparadas com a técnica FFF, revelando que a decisão da espessura e geometria na produção do corpo de prova também pode influenciar na resistência ao impacto das peças produzidas. São estudos que deixam claro o princípio de como o processamento influencia as propriedades mecânicas.

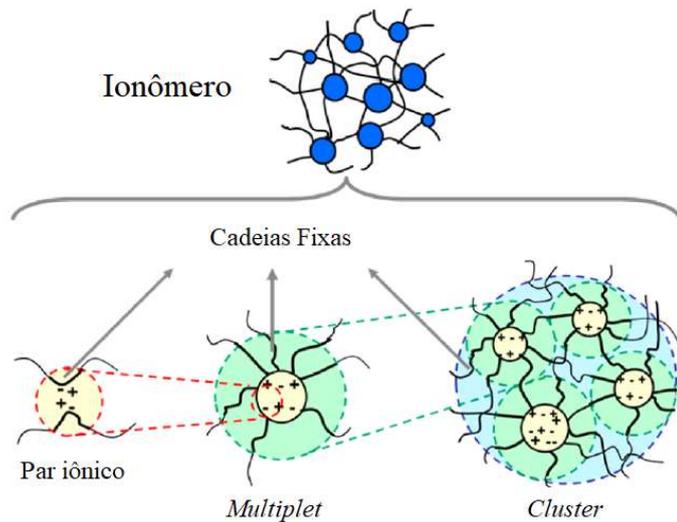
3.5 Ionômeros

De acordo com a IUPAC (União internacional da química pura e aplicada), um ionômero é um polímero composto de macromoléculas em que uma pequena porção das cadeias contém grupos iônicos, ou grupos ionizáveis, ou ambos. Os grupos iônicos costumam estar presentes em pequenas proporções, geralmente menos de 10% do total em composição das macromoléculas, mas apesar da pequena proporção, estão presentes em quantidade suficiente para causar reações e interações com a fase contínua do polímero, de modo que estes grupos iônicos no geral atuam como pontos de ligação cruzada (HESS et al., 2006).

Dada a presença de grupos iônicos, é possível as macromoléculas se agregarem e formar organizações. Esta estrutura pode ser explicada com o auxílio de dois termos, um deles chamado *multiplet* e o outro, *cluster*. Quando um ou mais pares iônicos se agregam, parte da estrutura fica fixa por interações Coulombianas e formam um *multiplet*. Cerca de até 10 pares iônicos podem estar em um mesmo *multiplet*. Os *multiplets* também podem, por interações eletrostáticas, agregar-se entre si, novamente fixando parte da cadeia e formando estruturas compostas por hidrocarbonetos. Esta estrutura com vários *multiplets* agregados é o *cluster*, que atua ativamente nas ligações cruzadas em estruturas e redes poliméricas tridimensionais

(MALMIERCA et al., 2014; SILVA P., 2020). A figura 8 mostra uma representação hierárquica da estrutura um ionômero.

Figura 8 - Hierarquia na estrutura de um ionômero



Fonte: Adaptado de MALMIERCA et al., 2014.

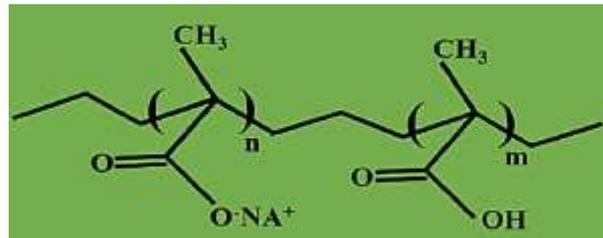
As propriedades de cada ionômero vão depender de uma série de fatores, como os tipos de íons da estrutura, as quantidades de íons, a rigidez da cadeia polimérica, presença de impurezas e outros. Dependendo destes fatores, pode-se realizar estudos reológicos e outros para determinar as propriedades dos materiais e formas de melhorá-las, ou modificar alguma desejada em específico. Um exemplo consiste na produção de um ionômero com maior presença de grupos ácidos iônicos, que pode aumentar a rigidez e viscosidade. Dadas as várias possibilidades de pesquisa e produção, além de custo baixo e relativa facilidade de obtenção, hoje existem vários tipos de ionômeros, e suas aplicações típicas são como polímeros modificadores ou catalisadores. Também existem aplicações em embalagens, produção de filmes plásticos, adesivos, revestimentos, membranas e aditivos com fins diversos (SILVA P., 2020).

3.5.1 Polietileno grafitizado com ácido metacrílico

Uma das grandes fabricantes de polímeros, elastômeros e químicos para produção de materiais é a empresa norte americana DuPont, que dentre seus produtos comercializa também

ionômeros. Um dos ionômeros é o polietileno grafitizado com ácido metacrílico, abreviado PE-co-AMA e com nome comercial de Surlyn 8940®, que é um copolímero grafitizado com a cadeia principal de polietileno e blocos laterais de ácido metacrílico com alguns blocos ácidos estabilizados por cátions de sódio (Na^+). A figura 9 mostra a estrutura química do copolímero PE-co-AMA (SILVA P., 2020).

Figura 9 - Estrutura química do copolímero PE-co-AMA



Fonte: Adaptado de SILVA et al., 2021

No PE-co-AMA os grupos iônicos (O-NA^+) e (C-OH) têm interações intercadeias e se organizam em *multiplets*. Isto mantém as cadeias próximas mais rígidas e nestas regiões, devido aos grupos iônicos e às interações, onde ocorre a reorganização sempre que necessário. Assim, o PE-co-AMA apresenta propriedades de autocura, de modo que quando as cadeias do material sofrem algum esforço que afeta a estrutura, com o tempo este volta à sua configuração original. SILVA et al., (2021) publicou um estudo onde foi produzida uma blenda polimérica de PETG (que não possui autorreparo quando puro) e PE-co-AMA, blenda esta que apresentou propriedades de autocura. Uma proporção da blenda de 50% PETG e 50% PE-co-AMA, mediante uma endentação de um ensaio de dureza Vickers, recuperava 100% do dano causado pela marcação do ensaio, em um intervalo de aproximadamente 20 segundos. Então, o PE-co-AMA conferiu à blenda uma propriedade que, em casos de defeitos causados no material, os *multiplets* se reorganizam e o dano é recuperado (SILVA, P., 2020). Até mesmo estudos com danos maiores, como impactos balísticos já foram realizados, mostrando a atuação do Surlyn 8940® (KALISTA JR., 2003). Além disso, o Surlyn 8940® tem sido utilizado como auxiliador de processamento junto com PET, atuando como modificador reológico e alterando a composição do PET de modo que facilite sua processabilidade em moldagens por injeção e sopro, além de processos de extrusão (CHEN et al, 2019).

O PE-co-AMA Surlyn 8940® normalmente deve ser processado na faixa de 185 a 285°C, e pode ser utilizado não apenas com outros polímeros, conferindo a outros materiais diversas propriedades. Ao ser agregado em materiais de construção, o PE-co-AMA aumenta a resistência à corrosão, sendo mais eficaz em aços inoxidáveis que ficam sujeitos à corrosão a certos meios químicos (DOW CHEMICAL COMPANY, 2019).

3.6 Blendas

No contexto de materiais poliméricos e elastoméricos, as blendas são misturas físicas de 2 ou mais homopolímeros e/ou copolímeros. Ao se formar uma blenda, o objetivo é o mesmo que na produção de compósitos, busca-se uma mistura de propriedades dos materiais. Entretanto, isto não é uma regra universal, ou seja, não é qualquer polímero que pode ser misturado a outro também qualquer, resultando em uma blenda trabalhável. É muito comum que ao misturar polímeros, eles simplesmente acabem tendo fases separadas, não resultando na mistura de um material homogêneo. Então, na produção da blenda, é importante estudar a termodinâmica do sistema, que é um dos meios de se ter a resposta com relação a se uma blenda pode ou não ser produzida (OSSWALD; MENGES, 2012).

As blendas também podem ser classificadas de acordo com suas características. A blenda será (SILVA, P., 2020; SHERMA, 2012):

- Compatível – Quando há aprimoramento de propriedades, se comparado aos polímeros e/ou outros componentes da mistura individualmente;
- Incompatível – Quando não há aprimoramento de propriedades, se comparado aos polímeros e/ou outros componentes da mistura individualmente;
- Ligadas poliméricas – Quando é usado um agente compatibilizante que vai aprimorar as propriedades dos polímeros combinados;
- Miscível – Quando os polímeros da blenda têm uma interação a nível molecular, formando uma mistura homogênea;
- Imiscível – Quando os polímeros da blenda não interagem, separados a nível molecular, com composição das fases idêntica à anterior à mistura.

É importante ressaltar que a manufatura aditiva é limitada ao mais fundamental aspecto de uso: É necessário que sejam utilizados materiais imprimíveis. É difícil encontrar a técnica FFF com disponibilidade para um processo de manufatura aditiva que permita imprimir peças com

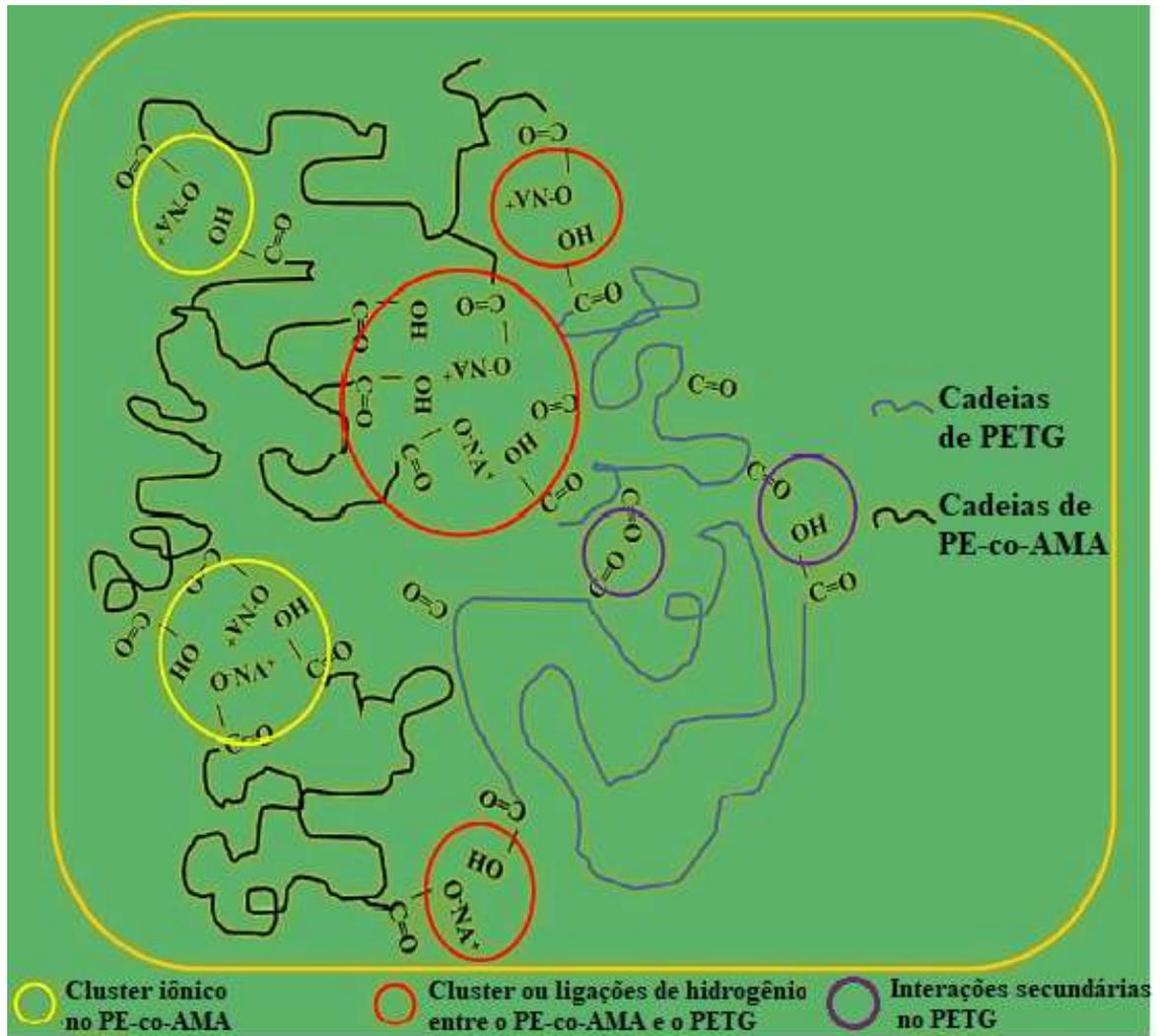
materiais de temperaturas muito altas (ex: 1500 °C), ou materiais com viscosidade muito elevada e outras condições mais extremas. Então, propriedades reológicas apropriadas são fundamentais. Existem processos de manufatura aditiva para metais e cerâmicos com altas temperaturas, mas não são do processo FFF (VERMA, KAUSHAL, 2021; XU, 2022). Este é um dos motivos pelos quais existe um aumento crescente nas pesquisas do desenvolvimento de materiais, e as blendas poliméricas são um grande ponto de destaque nestas pesquisas.

3.6.1 Blenda de PE-co-AMA com PETG

O PE-co-AMA vem sendo utilizado há algum tempo como compatibilizante e na formação de blendas para filamentos na manufatura aditiva. Já existem estudos do PE-co-AMA e outros ionômeros comerciais Surlyn® sendo utilizado com PET, PCO (policiclocteno), PBT (polibutileno tereftalato), LLDPE (polietileno de baixa densidade linear) e outros. Também é possível produzir blendas de PE-co-AMA com PETG. Para tanto, pode-se usar uma extrusora com dupla rosca, inserindo tanto o PETG quanto o PE-co-AMA em praticamente qualquer proporção. Estes filamentos podem ser usados na manufatura aditiva (SILVA, P., 2020).

Como dito previamente, SILVA et al., (2021), conseguiu produzir com sucesso blendas poliméricas de PETG com EMAA que apresentaram características autocurantes, avaliando inclusive propriedades reológicas da blenda e mostrando evidências da autocura, além de outros ensaios como calorimetria exploratória diferencial (DSC) , morfologia por microscópio eletrônico de varredura (MEV), propriedades reológicas e térmicas. Foram produzidas e avaliadas blendas com diferentes proporções de PETG e PE-co-AMA, nas proporções (% massa / massa, PETG / PE-co-AMA) 30/70, 50/50 e 70/30, além de amostras puras (100/0 e 0/100). Um diferencial neste trabalho foi uma representação estrutural da blenda, revelando possíveis interações entre os grupos iônicos do PE-co-AMA e do PETG, além da formação dos *clusters*. A figura 10 mostra essa representação.

Figura 10 - Possíveis interações intermoleculares na blenda de PETG com PE-co-AMA



Fonte: Adaptado de SILVA et al., 2021.

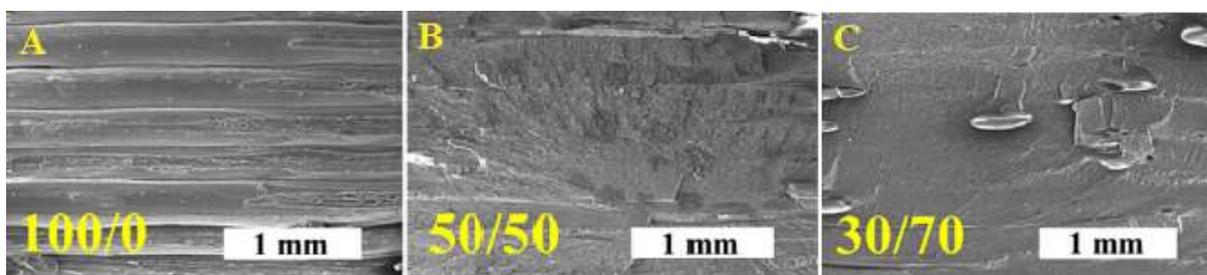
SILVA et al., 2021b¹, também produziu um outro trabalho de pesquisa onde a “imprimibilidade” destas blends foram avaliadas. O conceito de printabilidade, capacidade de impressão ou “imprimível”, é intimamente relacionado com a processabilidade das peças e a qualidade do quão bem uma peça pode ser produzida com um determinado material, mas este conceito ainda não tem uma definição comum por diversos pesquisadores. Em uma de suas pesquisas citadas anteriormente, Silva et al (2021) avaliou e caracterizou a produção de uma blenda de PETG e PE-co-AMA, discutindo algumas propriedades da blenda. Os resultados do

¹Mesmo autor principal que SILVA et al, 2021, mas o trabalho é diferente e com outros coautores.

estudo mostraram que o ionômero Surlyn 8940® com sucesso melhorou a processabilidade da blenda, na proporção 50/50, aprimorando o processo de extrusão, além de conferir o efeito de autocura no material. No segundo trabalho, avaliando a printabilidade, os resultados revelaram que o uso do Surlyn 8940® também aprimora a adesão entre as camadas da proporção 50/50, melhorando o processamento, o que era esperado devido à interação entre as cadeias de PETG e PE-co-AMA mostradas na figura 10. Assim, a produção de blendas de PETG e PE-co-AMA não só produzem materiais viáveis, como também melhoram a processabilidade para uso na técnica FFF de manufatura. Para outras proporções da blenda, a printabilidade pode ser afetada pelo tempo de impressão e outros fatores, sendo dificultada, apesar de ainda ser possível.

Mais estudos são encontrados na literatura que avaliam características na blenda. Uma avaliação está relacionada à morfologia da mesma. Silva et al (2021b) reportou em sua pesquisa as imagens de MEV que mostram a morfologia de peças impressas com estas blendas. Estas imagens podem ser vistas na figura 11.

Figura 11 - Imagens MEV dos corpos de prova impressos. (A) Proporção 100/0; (B) Proporção 50/50; (C) Proporção 30/70.



Fonte: Silva, et al., 2021b.

As imagens MEV permitem inferir como as interações de clusters possivelmente são vistas na figura. Para a composição 100/0, as camadas impressas são bem visíveis, com linhas horizontais ao longo da imagem, mostrando boa adesão. Em B, para a blenda 50/50 a adesão entre as camadas é aprimorada, sendo menos evidentes linhas que possibilitam identificar as camadas depositadas durante a impressão. Por fim, em C para a blenda 30/70, é observado o provável melhor grau de interação entre o PETG e o PE-co-AMA, que corrobora com as possíveis interações moleculares na estrutura e que também estão em alinhamento com as propriedades reológicas observadas por Silva e colaboradores (SILVA et al, 2021b).

Ainda, para se entender o comportamento térmico da blenda, é importante entender características térmicas do PE-co-AMA puro. Apesar de não ter sido avaliado neste trabalho, Silva P. (2020) relatou em sua pesquisa via análise de DSC o comportamento térmico do PE-co-AMA para 04 situações, sendo elas como recebido do fabricante (pellets), após 1 processamento (produção da blenda), após 2 processamentos (produção da blenda e do filamento) e após 3 processamentos (produção da blenda, do filamento e das peças impressas). À amostra pós 3 processamentos é dado o nome de “peça”, e é nela que será focado esta discussão, visto que o DSC para as composições deste trabalho foi feito após a impressão 3D dos CDP. No primeiro aquecimento, o PE-co-AMA (peça) apresentou uma temperatura de transição em torno de 43°C o que foi reportado por pesquisadores e literatura, transição esta que pode indicar ordem e/ou desordem dos *clusters* iônicos (SILVA, P. 2020; KALISTA et al., 2003). Outra transição, é observada próximo de 86 °C, indicando a temperatura de fusão (Tm) do ionômero, valor próximo ao informado pelo fabricante do produto (~94°C) e por outros pesquisadores (DOW CHEMICAL COMPANY, 2019; SILVA et al., 2021). Partindo para o primeiro resfriamento, também acontece uma transição perto dos 52 °C, indicando a cristalização do PE-co-AMA, uma vez que a organização em *multiplets* e *clusters* que acontece naturalmente pode favorecer a cristalização. Por fim, no segundo aquecimento já não é percebida a transição em torno de 43 °C, uma vez que o histórico térmico de processamento do material ter sido eliminada no primeiro aquecimento e não aconteceu o rearranjo dos *clusters*, sendo evidenciado por fim somente o pico de fusão, em aproximadamente 86 °C novamente (HIGUITA, 2017; KALISTA et al., 2003; SILVA, 2020; SILVA et al., 2021b). A tabela 2 mostra um resumo das principais transições observadas por Silva P., (2020).

Tabela 2 - Principais transições térmicas e propriedades do PE-co-AMA puro (peça)

Transição	Reordenação de clusters / multiplets	Fusão	Cristalização	Cristalinidade	Entalpia de fusão (média)
Valor	43 °C	86 °C	51,7 °C	14,8 %	37,15 mJ / mg

Fonte: Adaptado de SILVA, P., 2020.

3.6.2 Regra das misturas

Ao se tratar blendas poliméricas e tendo em mente o conceito de que a blenda é uma mistura física entre dois polímeros, os conceitos teóricos utilizados em materiais compósitos muitas

vezes podem estar associados e são aplicáveis às blendas (CANEVAROLO, 2006). A regra das misturas é um destes fundamentos teóricos, onde é possível estimar propriedades que os materiais compósitos – neste caso as blendas poliméricas – podem apresentar com base na formulação utilizada (CALLISTER JR., RETHWISCH, 2016). Estas expressões matemáticas são válidas para blendas e compósitos bifásicos, como é o caso da blenda PETG / PE-co-AMA imiscível. São duas equações que possibilitam determinar limites superiores e inferiores de valores da propriedade de interesse. Originalmente, expressa-se o módulo de elasticidade em função da fração volumétrica utilizada de cada uma das fases, mas as equações podem ser extrapoladas para outras propriedades. As equações da regra das misturas são mostradas a seguir, sendo a equação 1 a estimativa para o limite superior e a 2, o limite inferior (NETO, PARDINI, 2006; CALLISTER JR., RETHWISCH, 2016):

$$E_c = E_m * V_m + E_p * V_p \quad (1)$$

$$E_c = \frac{E_m * E_p}{V_m * E_p + V_p * E_m} \quad (2)$$

Nas equações 1 e 2, as variáveis são:

E_c = Módulo de elasticidade do compósito (neste caso, da blenda);

E_m = Módulo de elasticidade da fase matriz (neste caso, do primeiro polímero da blenda);

E_p = Módulo de elasticidade da fase partícula (neste caso, do segundo polímero da blenda);

V_m = Fração volumétrica da fase matriz (neste caso, do primeiro polímero da blenda), valor entre 0 e 1, representando o percentual utilizado na composição;

V_p = Fração volumétrica da fase partícula (neste caso, do segundo polímero da blenda), valor entre 0 e 1, representando o percentual utilizado na composição.

O conceito da regra das misturas pode ser útil na inferência de propriedades que uma determinada blenda, se compatível, poderá apresentar.

3.7 Tenacificação de blendas

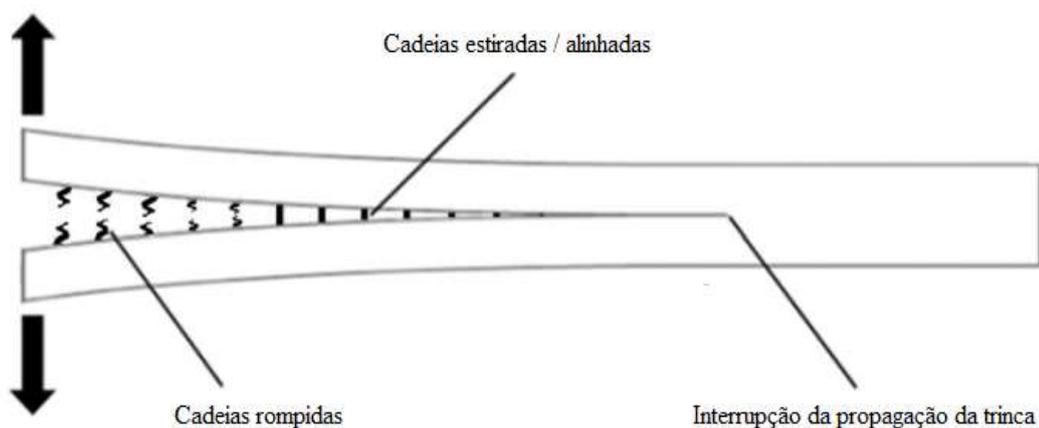
Formar blendas é uma alternativa importante na busca por materiais de alta performance e que sejam superiores aos polímeros individuais, e a blenda de PETG com PE-co-AMA entra nesta categoria de blenda imiscível. As blendas imiscíveis, porém, trazem consigo uma desvantagem que pode inclusive ser considerada como um problema: A densidade de emaranhamentos moleculares na interface entre as duas fases é relativamente baixa quando comparada com as fases individualmente, que têm bons níveis de enrosco moleculares. Então, geralmente, quando uma solicitação mecânica acontece, as trincas iniciam e propagam ao longo da interface, justamente por não haver interação suficiente entre as moléculas. A maioria das blendas poliméricas são imiscíveis, causando interfaces que tenham meios insuficientes de propagação de energia. No geral isto afeta drasticamente as propriedades do material, e se isto não for apropriadamente tratado, quase sempre o material terá trinca, resultando em fratura / falha do material (YANG et al., 2018).

Uma quantidade grande de trabalhos e pesquisadores exploram maneiras de melhorar na tenacificação das blendas poliméricas imiscíveis, buscando resolver este problema da pobre interface entre as fases. Yang et al., (2018) e Wang et al., (2016) utilizaram nanotubos de carbono (CNTs) em uma blenda polimérica de EVA (acetato de vinila) e PLA para tenacificar a blenda, onde os em ambos os casos os CNTs aprimoraram a interface por formar uma “rede colante” entre as fases, conferindo uma estrutura análoga a uma rede de ligações cruzadas. Pode-se dizer inclusive que houve uma evolução da morfologia, onde os nanotubos formaram nanopontes que “ligam” as duas fases. Ruckdaschel et al., (2007) tenacificou uma blenda de PPE (éter de polifenileno) e SAN (poliestireno-co-acrilonitrila), utilizando um terpolímero, ou seja, um copolímero tribloco de PS (poliestireno) + NBR (polibutadieno) + PMMA (polimetil metacrilato), abreviado SBM (estireno-butadieno-metacrilato). De modo geral, a adição de SBM melhorou a ductilidade da blenda. Porém, como o terpolímero é aleatório, os resultados foram variados. Giusti e Júnior (2003) buscaram fazer a tenacificação de uma blenda de PA6 (poliamida 6) com ABS adicionando acrílico como compatibilizantes, que reagiram com os grupos amina no PA6 para formar uma rede dentre as fases da blenda, melhorando significativamente a interface, a morfologia, o alongamento (antes da fratura) e a resistência ao impacto. São várias maneiras de promover a tenacificação de blendas, e este é um processo indispensável ao se trabalhar com blendas imiscíveis.

3.7.1 Mecanismos de tenacificação

Se tratando de blendas poliméricas, alguns mecanismos de tenacificação podem ser observados, em variados trabalhos. Estes mecanismos, muitas vezes associados aos mecanismos discutidos na literatura de deformação plástica, é o de microfissuras (conhecido em inglês como *crazing*, que pode ser traduzido como fissuras). Neste mecanismo, microfissuras (ou pequenos “buracos”) são formados no material resultantes de um esforço de tração ou outra solicitação mecânica. As microfissuras tendem então a coalescerem para formar uma trinca efetiva, e conseqüentemente, a fratura. Porém, o que acontece na realidade é um estiramento das cadeias moleculares que sofrem este esforço, causando orientação das cadeias que conseguem assim estabilizar as microfissuras formadas, evitando seu aumento e sendo capaz de suportar as tensões e prevenindo a propagação da trinca (CANEVAROLO, 2006, KISHI, et al, 2021). É conhecido que o mecanismo de microfissuras ocorre em materiais compósitos e blendas. Yang et al (2012) avaliou a tenacificação de materiais compósitos à base de resina epóxi com filamentos de PE-co-AMA utilizados como reforço, reportando que ocorreu a tenacificação à fratura e redução da delaminação do compósito, além de autocura, parte devido ao estiramento e alinhamento do PE-co-AMA, como acontece no mecanismo de tenacificação por microfissuras. Ainda, Pingkarawat et al (2012) também avaliou a propriedade de autocura nas blendas de resina epóxi com fibras de carbono e PE-co-AMA, onde foi reportado aumento à fratura e delaminação do compósito, inclusive mostrando um esquema do mecanismo de microfissuras que contribuiu para a tenacificação, na figura 12.

Figura 12 – Esquema do mecanismo de tenacificação por microfissuras



Fonte: Adaptado de PINGKARAWAT et al, 2012.

Outro mecanismo de tenacificação é o de escoamento por bandas de cisalhamento (conhecido em inglês *shear yielding*). Neste mecanismo, acontece uma distorção ou deformação no material, sem alteração significativa de volume, e comumente sendo causados por alguma heterogeneidade no material, como interfaces, por exemplo. Com o impacto, acontece o amolecimento por deformação, então a blenda escoava sob baixas deformações de cisalhamento. Como está acontecendo deformações por cisalhamento, a resistência para maiores deformações seguintes diminui, de modo que o material revela maior resistência ao impacto, pois está se deformando mais (YAMANAKA, 2005). Outros mecanismos conhecidos em materiais poliméricos é a tenacificação por adição de uma segunda fase tenaz, comumente conhecidos como agente compatibilizantes, que atuam na interface das blendas. Estes agentes são basicamente partículas induzem interações moleculares e podem promover ligações químicas e/ou físicas, tenacificando a blenda (YANG et al, 2018; BASHEER et al, 2020; WANG et al, 2016; GIUSTI, JÚNIOR, 2003; RUCKDASCHEL et al, 2007).

3.8 Ensaio de impacto em polímeros

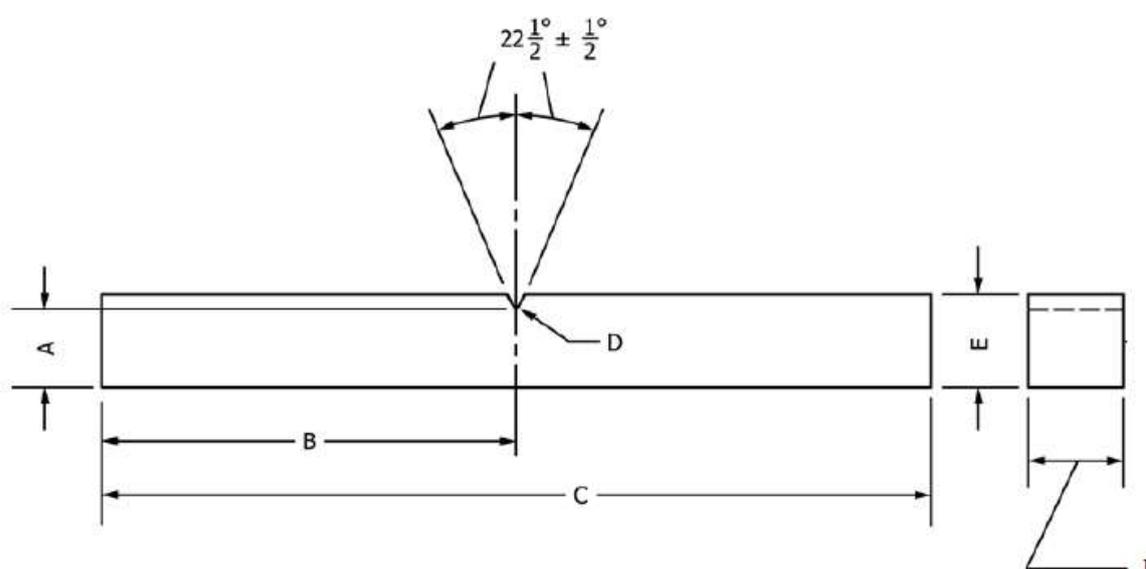
O ensaio de impacto é usado para determinar a resistência dos plásticos à fratura causada por um choque a partir de um martelo pendular, montado em máquinas padronizadas, com o choque de uma queda do martelo. Carregado de energia potencial gravitacional ao ser liberado de uma altura pré-determinada, o pêndulo acumula energia cinética em seu trajeto e sofre o impacto com um corpo de prova, com geometria e dimensões definidas. Os corpos de prova também apresentam um entalhe proposital que tendem a promover uma fratura frágil em vez de uma dúctil. Os resultados são obtidos em termo de energia absorvida pelo corpo de prova, levando em consideração as dimensões de sua seção transversal, indicada pelo ponteiro do equipamento (ASTM D6110, 2018). Atualmente existem dois padrões de ensaios de impacto muito aceitos pelas indústrias e academias: O ensaio de impacto do tipo Charpy e do tipo Izod.

A primeira etapa, ou uma pré etapa do ensaio é a preparação dos corpos de prova (CDP). Para validação do ensaio, estes devem seguir as dimensões padronizadas estabelecidas pelas normas. De fato, não apenas os CDPs, mas as condições gerais de ensaios devem ser padronizadas de modo a possibilitar a replicabilidade do ensaio em qualquer lugar do mundo, e obtenção dos mesmos (ou aproximados) resultados para um mesmo material, em teoria. Nos padrões internacionais e se tratando de materiais plásticos, a norma ASTM D256 rege as condições padrões para procedimentos de ensaio de impacto do tipo Izod, ao passo que a norma ASTM

D6110 rege as condições para o ensaio Charpy. A principal diferença entre os ensaios consiste no método de fixação do corpo de prova no martelo pendular. Ao passo que no ensaio Charpy o corpo de prova é apoiado em suas duas extremidades e o martelo atinge o centro do CDP, no método Izod o CDP é fixado em um engaste, cavidade ou entre placas paralelas, e o martelo atinge apenas uma extremidade do CDP (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2012).

No que diz respeito aos corpos de prova, as normas recomendam a geometria básica e dimensões, com seção transversal quadrada ou retangular e com um entalhe em forma de “V”, “U” ou “fechadura” no centro de corpo de prova. O entalhe é intencional e tem como principal função criar um ponto de concentração de tensões no material e propositalmente fraturar o CDP naquela região. A padronização das dimensões é importante porque fatores como tamanho e a forma do corpo de prova e a profundidade e a configuração do entalhe influenciam os resultados dos testes (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2012). Existem vários tipos de CDPs, variando de tipo A até tipo D, e eles diferenciam no tipo de entalhe e/ou no posicionamento do entalhe em relação a uma das extremidades. Entretanto, o CDP do tipo A, com entalhe central, é o mais utilizado. A figura 13 e tabela 3 mostram a geometria e dimensões recomendadas para CDPs nos padrões Izod e Charpy.

Figura 13 - Geometria e indicações de dimensões nos corpos de prova tipo A para ensaios de impacto Charpy e Izod



Fonte: Adaptado de ASTM D256, 2010; ASTM D6110, 2018.

Tabela 3 - Valores de dimensões para corpos de prova tipo A Charpy e Izod

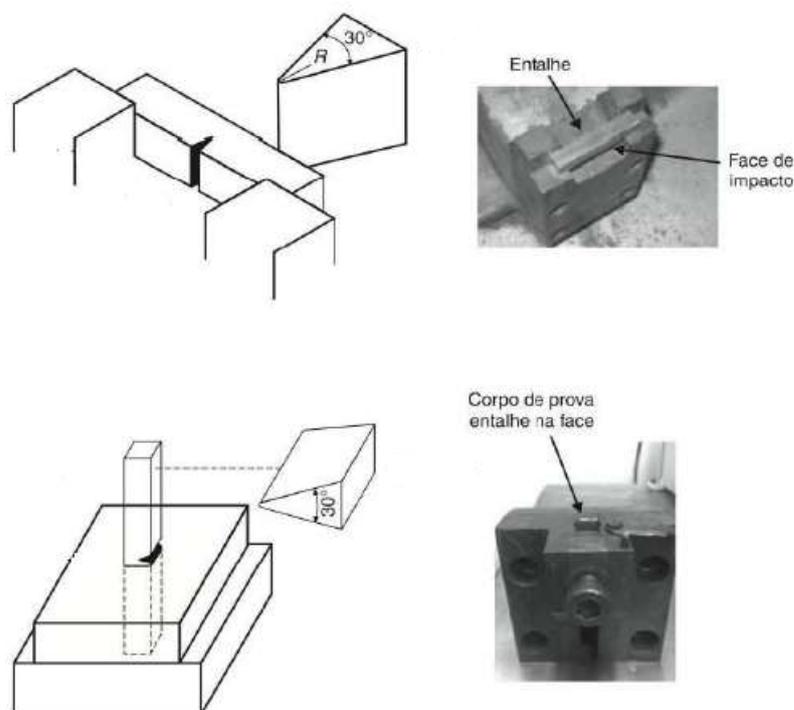
Medida (Descrição)	Valor da medida e tolerância em milímetros (mm)	
	Izod	Charpy
A (Altura desconsiderando o entalhe)	10,16 ±0,05	10,16 ±0,05
B (Distância da extremidade ao centro do entalhe)	31,80 ±1,00	61,00 +2,50
C (Comprimento total)	63,50 ±2,00	122,00 + 5,00
D (raio de concordância do entalhe)	0,25 ±0,05	0,25 ±0,05
E (Altura total)	12,70 ±0,20	12,70 ±0,20
F (Largura) ²	12,70 ±0,20	12,70 ±0,20

Fonte: ASTM D256, 2010; ASTM D6110, 2018.

Uma vez que os CDPs estejam preparados conforme recomendações da norma, pode-se iniciar o teste. Para tanto, fixa-se o CDP no martelo pendular, conforme o tipo de ensaio. A figura 14 mostra casos típicos de posicionamento dos CDP nos equipamentos. Em seguida, levanta-se o martelo pendular até a altura pré-estabelecida ($H_{m\acute{a}x}$), variando de acordo com o modelo do equipamento. Então, o martelo é liberado e atinge o corpo e o fratura, e mesmo após o impacto o martelo continua se movendo, e alcança uma altura após o impacto (h). Enquanto faz o trajeto, o movimento do martelo movimenta uma agulha em um medidor que irá, diretamente, apontar a energia absorvida pelo impacto ou fornecer dados que permitam calcular a resistência ao impacto (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2012). Existem também equipamentos mais modernos que fazem todo o processo de modo automático, no que diz respeito aos resultados do ensaio. Estes equipamentos fazem os cálculos e mostram o resultado logo após o impacto, sendo possível eliminar etapas de cálculos e desconsiderar as alturas mínimas e máximas descritas. A seguir será relatado o procedimento mais convencional, com uso de cálculos e equações, que inclusive estão presentes nas normas vigentes.

² Pelas normas, o valor da largura pode variar de acordo com o material e/ou por determinações e acordos entre o fabricante do material e quem irá realizar o ensaio, porém não são recomendadas larguras inferiores a 6,35 mm e nem maiores que 12,7 mm. Na tabela 2 está inserido este valor visto que foi o utilizado na produção dos CDP neste trabalho. Consulte as normas aplicáveis para mais informações.

Figura 14 - Fixação e local de impacto nos ensaios Charpy (acima) e Izod (abaixo)

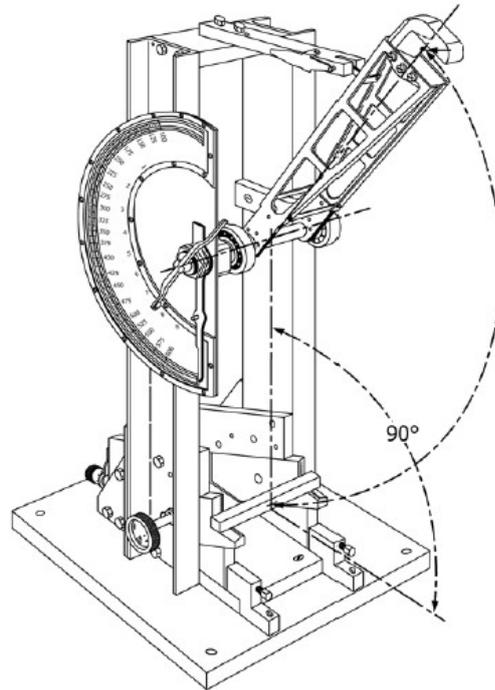


Fonte: GARCIA; SPIM; SANTOS, 2012.

Com relação aos modelos de equipamentos de ensaios, todos são bem similares. Consistem em 4 estruturas principais, que podem ser vistas na figura 15:

- Esqueleto ou estrutura rígida, geralmente metálica, com um eixo central montado por rolamentos com o martelo pendular;
- O martelo pendular em si, podendo ter de formas variadas, sendo comum um com perfil triangular, como mostrado na figura 15;
- Um suporte que pode ser intercambiável na parte inferior para fixação do corpo de prova, onde máquinas mais modernas permitem trocar entre o método de fixação Charpy e Izod;
- Relógio ou visor com escala medidor de energia, que se move ou calcula conforme a movimentação do martelo.

Figura 15 - Exemplo de uma máquina para ensaio de impacto



Fonte: ASTM D6110, 2018.

Os dados mais comuns de serem calculados neste ensaio são dados pelas equações 3 a 6 (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2012), sendo:

Energia potencial – Representa a energia potencial gravitacional, em Joule (J), que o martelo pendular apresenta antes de ser liberado. Pode ser calculado pela equação 1.

$$E_{potencial} = M * g * H_{m\acute{a}x} \quad (3)$$

Onde:

$E_{potencial}$ = Energia potencial gravitacional, em J (Joule);

M = Massa do martelo pendular, em quilogramas (kg);

g = Aceleração da gravidade, em metros por segundo ao quadrado (m / s^2);

$H_{m\acute{a}x}$ = Altura máxima do pêndulo, em metros (m).

Energia cinética – Representa a energia de movimento, em Joule, que o martelo apresenta imediatamente antes de colidir com o corpo de prova. Pode ser calculado pela equação 4.

$$E_{\text{cinética}} = \frac{M * V^2}{2} \quad (4)$$

Onde:

$E_{\text{cinética}}$ = Energia de movimento, em J (Joule);

M = Massa do martelo pendular, em quilogramas (kg);

V = Velocidade do martelo pendular, em metros por segundo (m / s).

Velocidade do Pêndulo (V) – Representa a velocidade do martelo pendular, em metros por segundo, imediatamente antes do choque com o CDP. Pode ser calculado pela equação 5.

$$V = \sqrt{2 * g * H_{\text{máx}}} \quad (5)$$

Energia de impacto – Representa a energia absorvida pelo CDP, em Joule, calculado em função da energia potencial inicial da altura máxima e da altura de rebote do martelo, após o impacto. É diretamente associada à resistência ao impacto. Pode ser calculado pela equação 6.

$$E_{\text{impacto}} = M * g * (H_{\text{máx}} - h) \quad (6)$$

Onde:

E_{impacto} = Energia de impacto absorvida, em J (Joule);

h = Altura de rebote do martelo pendular, após o impacto, em metros (m).

Uma vez medida ou calculada a energia de impacto, é possível inferir um material como mais ou menos resistente ao impacto comparando com dados da literatura para outros materiais ou com dados de outros pesquisadores, e diversas aplicações. Também é recomendado o cálculo da média e desvio padrão após o ensaio, para determinação do resultado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados foram os filamentos das blendas de PETG / PE-co-AMA. As blendas já em forma de filamentos foram doadas pelo doutorando Philippe Augusto Pocidonio Silva, que desenvolveu as blendas e os filamentos (SILVA, P. 2020), onde detalhes da produção da blenda e dos filamentos podem ser encontrados. As principais propriedades do Surlyn 8940® e do PETG disponíveis nas fichas técnicas podem ser encontradas na tabela 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4 - Alguns valores de propriedades do Surlyn 8940®

Propriedade (em temperatura ambiente)	Valor	Unidade	Norma aplicável
Resistência à flexão	350	MPa	ASTM D790
Resistência à abrasão	370	Índice NBS	ASTM D1630
Elongação máxima	470	%	ASTM D638
Resistência à tração	33	MPa	ASTM D638
Limite de escoamento	15	MPa	ASTM D638
Resistência ao impacto	1025,3	J / m	ASTM D256
Dureza	65	Shore D	ASTM D2240
Densidade	0,95	g / cm ³	ASTM D792
Ponto de fusão	94	°C	ASTM D3418

Fonte: Adaptado de DOW CHEMICAL COMPANY, 2019.

Tabela 5 - Propriedades gerais do PETG

Propriedade	Valor nominal	Unidade
Resistência à tração (ruptura)	28	Mpa
Limite de escoamento	50	MPa
Resistência à flexão	2100	MPa
Dureza Rockwell	106	R
Resistência ao impacto (Izod, 23°C)	101	J/m
Transição vítrea	80	°C
Faixa de fusão (processabilidade)	210 – 270	°C
Densidade	1,27	g/cm ³
Alongamento	130	%

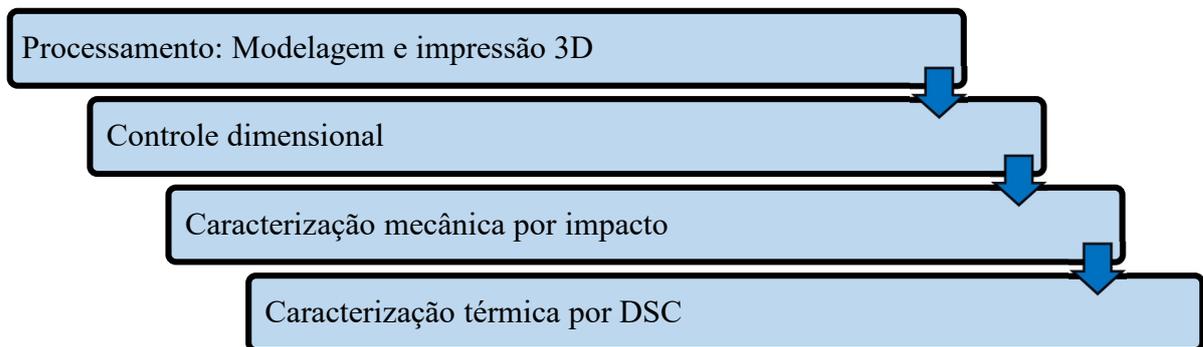
Fonte: Adaptado de SILVA, P. 2020; EASTMAN, 2007.

4.2 Métodos

4.2.1 Fluxo de desenvolvimento

O desenvolvimento deste trabalho seguiu as macro etapas seguintes, mostradas resumidamente no fluxograma da figura 16.

Figura 16 - Fluxograma de desenvolvimento do TCC



Fonte: Próprio autor.

4.2.2 Modelagem – Desenhos e fatiamento

A modelagem foi feita no programa Solidworks, do fabricante Dassault Systèmes. Também foi feita consulta à norma ASTM D256, que traz as dimensões dos corpos de prova e regulamenta os parâmetros para o ensaio de impacto padronizado do tipo Izod, para materiais plásticos / poliméricos. Após a modelagem no solidworks, o arquivo foi então salvo em formato STEP, para que pudesse ser lido pelo programa de fatiamento da impressora, onde foi utilizado o software Ultimaker Cura, do fabricante Ultimaker, na versão 4.12.1 que mostrou a pré-disposição das peças e cria o código de linguagem G que determina a movimentação da impressora. Nesta etapa foi feita a simulação da impressão usando a arquivo STEP, e também foram definidas as condições de impressão. Com a modelagem finalizada no Ultimaker Cura, o próprio programa criou o arquivo stl com as configurações salvas.

4.2.3 Impressão dos CDP para ensaio de impacto

A impressora utilizada para produção dos CDP foi o modelo Ender-3 Pro, do fabricante Creality. Anteriormente ao processo de impressão, foi feita a preparação prévia da impressora. Primeiramente, é feita a desmontagem e remoção do filamento existente, limpeza da extrusora e do bico que continham resto de filamento da última impressão. Também foi feita a remoção e lavagem da mesa de impressão com água corrente e sabão neutro, seguida de secagem seca com ar comprimido. Após montagem da mesa seca, foi feito o nivelamento da mesma para calibração, usando os reguladores de altura na parte inferior e uma folha de papel como padrão de espessura de calibração. Após o nivelamento, houve a montagem da primeira composição de filamentos, conferência dos parâmetros de impressão, uso de brim (spray aderente de mesa, que melhora a aderência da primeira camada de impressão) e enfim a impressão propriamente dita. As três composições, 100/0, 50/50 e 30/70 foram impressas. Ao finalizar cada uma delas, a impressora foi novamente preparada. Foram impressos 18 CDP no total, 6 de cada proporção, atendendo aos requisitos mínimos da norma. Os principais parâmetros de impressão que foram utilizados igualmente em todas as composições são mostrados na tabela 6, selecionados considerando a literatura (SILVA, P., 2020; SILVA et al, 2021; SILVA et al, 2021b). Após a impressão foi feito o controle dimensional dos corpos de prova impressos para verificação das medidas e tolerâncias dimensionais descritas na norma. Utilizou-se para tanto um paquímetro analógico Mitutoyo, código modelo n° 503-114, com resolução de 0,05 mm.

Tabela 6 - Principais parâmetros de impressão utilizados na impressão 3D

Parâmetro	Valor	Unidade	Observação
Sentido	90	° (graus)	em relação ao eixo X imaginário
Bocal	0,4	mm	Diâmetro do bocal de extrusão
Temperatura de impressão	230	°C	Temperatura constante de aquecimento do bocal
Temperatura da mesa	80	°C	-
Velocidade de impressão	50	mm/s	-
Espessura da camada	0,12	mm	-
Preenchimento	100	%	Preenchimento total, como um sólido maciço

Fonte: Próprio autor.

4.2.4 Ensaio de impacto

O ensaio de impacto dos corpos de prova foi feito na máquina de ensaio de impacto, modelo XJ-25Z do fabricante Time Group Inc. O ensaio foi executado conforme orientações da norma ASTM D256, para o método de teste A, onde o corpo de prova é posicionado de modo que o pêndulo atinja diretamente a face contendo o entalhe. Todos os posicionamentos, distâncias e dimensões descritas na norma foram respeitadas e adotadas, dentro dos limites de tolerância. O martelo de 22 J (~2,68 kg) foi selecionado para uso nos ensaios. Dadas as dimensões do corpo de prova, selecionou-se o pêndulo de maior massa, para melhor tentativa de fratura. Um total de 5 corpos de prova de cada composição foi ensaiado. Os ensaios de impacto foram realizados em 05 corpos de prova, atendendo ao exigido pela norma ASTM D256. Para realização do ensaio, foi observado o posicionamento do corpo de prova na máquina, fixado no suporte de placadas paralelas e respeitada a altura de impacto do martelo pendular (que deveria, de acordo com a norma, estar posicionado a $22,00 \pm 0,05$ mm do centro do entalhe). O equipamento utilizado, XJ-25 é eletrônico e já traz o resultado calculado ao fim do ensaio, inclusive com a média. Entretanto, foi também calculado o desvio padrão.

4.2.5 Ensaio de calorimetria de varredura diferencial (DSC)

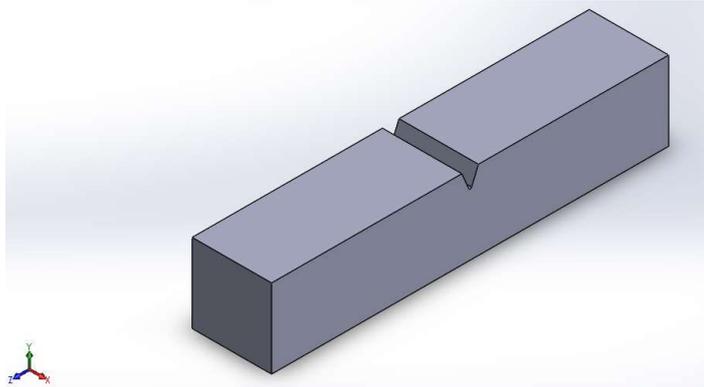
Ensaio térmico de calorimetria de varredura diferencial foi realizado após ensaio de impacto, usando amostras retiradas dos corpos de prova, utilizando o equipamento modelo DSC-60, do fabricante Shimadzu. Foram ensaiadas 3 amostras, uma de cada composição, sendo uma amostra 100/0, 50/50 e 30/70. Uma massa de 5 miligramas (mg) cada foram separadas de cada corpo de prova do ensaio de impacto. O DSC ocorreu na atmosfera de N₂, sob vazão de 50 mililitros (ml) por minuto. A taxa de aquecimento foi de 5 °C por minuto. Houve um primeiro aquecimento, de 25 °C até 275 °C e mantido em 275 °C por dois minutos. Na sequência houve resfriamento até 25 °C e mantido por 2 minutos em 25 °C, e por fim, segundo aquecimento até 275 °C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Modelagem

Os desenhos e a modelagem foi feita respeitando as dimensões descritas na norma ASTM D256. Com sucesso doi modelado os CDP. A figura 17 mostra o corpo de prova modelado.

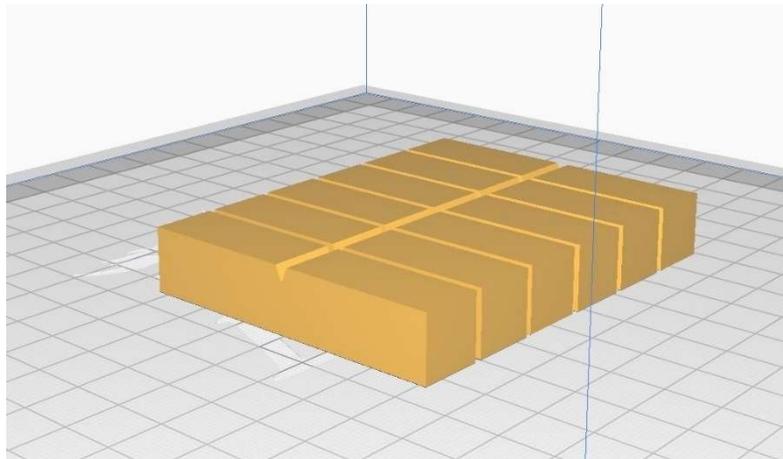
Figura 17 - Modelagem dos corpos de prova para ensaio de impacto Izod



Fonte: Próprio autor.

Com relação ao fatiamento, foi feito com sucesso e este possibilitou a configuração da impressão e simulação da impressão, previamente ao início do processo. A figura 18 mostra a simulação pós finalizada.

Figura 18 - Simulação final pós configuração dos parâmetros de impressão

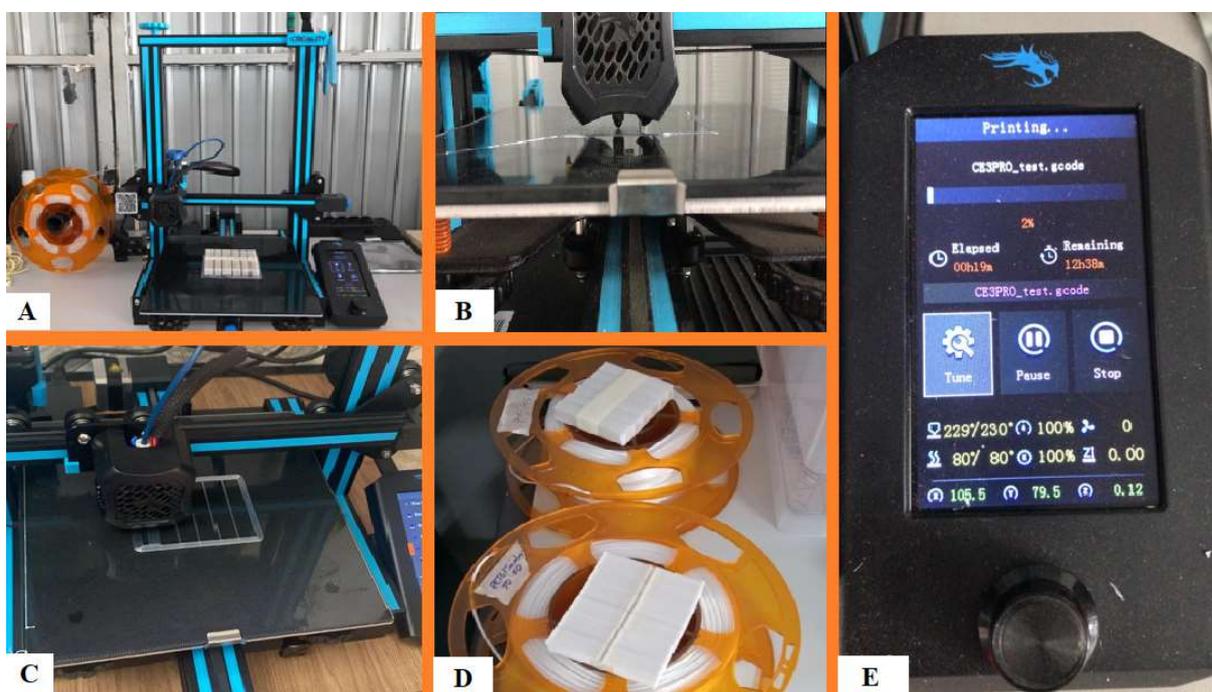


Fonte: Próprio autor.

5.2 Impressão dos corpos de prova e análise dimensional

Durante a manufatura aditiva dos corpos de prova, com sucesso foi possível imprimir 06 corpos de prova de cada composição da blenda de PETG / PE-co-AMA. Cinco corpos de prova foram utilizados para a realização do ensaio válido, ao passo que um corpo de prova foi utilizado para testes, ajustes no equipamento e conferência da escolha do martelo pendular mais adequado ao ensaio de impacto. Todas as composições utilizaram os mesmos parâmetros e a mesma impressora, de modo que a única variável foi a composição da blenda. As figuras 19 e 20 mostram, respectivamente, imagens do processo de impressão e uma fotografia dos corpos de prova, impressos na proporção 100/0, após o término. As demais proporções (50/50 e 30/70) também foram impressos, sendo muito similares aos da figura 20.

Figura 19 - Processo de impressão 3D via FFF dos CDPs para ensaio de impacto. (A) Proporção 100/0; (B) Proporção 50/50; (C) Proporção 30/70; (D) Proporções 50/50 e 30/70 concluídas; (E) Painel de controle e visor da impressora.



Fonte: Próprio autor.

Figura 20 - Corpos de prova impressos via técnica FFF



Fonte: Próprio autor.

As dimensões avaliadas dos corpos de prova seguem descritas no Apêndice, ao final deste trabalho, bem como a medida de tolerância máxima descrita na norma. Todas as dimensões dos CDP impressos em todas as composições, estavam dentro das tolerâncias descritas na norma ASTM D256 (2010).

5.3 Caracterização mecânica – Impacto

Os resultados obtidos no ensaio de impacto para todas as composições são descritos a seguir, nas tabelas 7, 8 e 9 e também na figura 21, com uma comparação direta dos resultados.

Tabela 7 – Resistência ao impacto obtida para a composição 100/0

Amostra	Resistência ao impacto (kJ/m ²)	Desvio padrão (kJ/m ²)
1	0,29	
2	0,23	
3	0,23	
4	0,68	
5	0,33	
Resultado	0,35 (média)	0,16

Fonte: Próprio autor.

Tabela 8 – Resistência ao impacto obtida para a composição 50/50

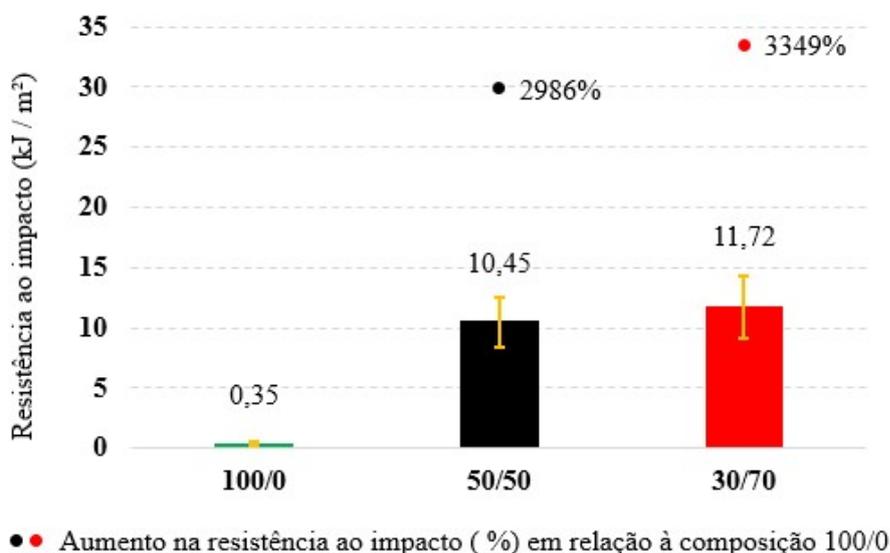
Amostra	Resistência ao impacto (kJ/m ²)	Desvio padrão (kJ/m ²)
1	14,27	
2	10,47	
3	09,44	
4	08,07	
5	10,03	
Resultado	10,45 (média)	2,07

Fonte: Próprio autor.

Tabela 9 – Resistência ao impacto obtida para a composição 30/70

Amostra	Resistência ao impacto (kJ/m ²)	Desvio padrão (kJ/m ²)
1	06,53	
2	13,03	
3	12,44	
4	13,58	
5	13,03	
Resultado	11,72 (média)	2,62

Fonte: Próprio autor

Figura 21 - Resistências ao impacto e desvio padrão para todas as composições

Fonte: Próprio autor.

Três composições de materiais foram testadas. A primeira delas, 100/0, é composta 100% por PETG. As outras composições testadas foram a de 50/50 e 30/70 em proporções (massa / massa) de PETG / PE-co-AMA. A resistência ao impacto obtida para a composição 100/0 foi de $0,35 \pm 0,16$ kJ/m². A resistência ao impacto obtida para a composição 50/50 foi de $10,45 \pm 2,07$ kJ/m² e por fim a resistência ao impacto obtida para a composição 30/70 foi de $11,72 \pm 2,62$ kJ/m².

Poucos estudos foram publicados sobre estas blendas. Silva P., (2020) é um dos pioneiros no estudo destes materiais, avaliando as propriedades da blenda de PETG / PE-co-AMA para três composições diferentes, 70/30, 50/50 e 30/70, além das proporções 100/0 e 0/100, que contemplam o PETG e o PE-co-AMA puros, respectivamente (SILVA, P. 2020; SILVA P. et al, 2021; SILVA P. et al, 2021b). Entretanto, seus estudos foram mais focados nos conceitos de imprimibilidade, parametrização reológica, propriedades autocurantes e até mesmo algumas propriedades mecânicas como tração e escoamento, mas não a resistência ao impacto. Assim, este trabalho também se apresenta como um dos iniciais na avaliação da resistência ao impacto desta blenda em específico.

É observado que em todas as composições, durante o ensaio de impacto, ocorreu um caso de amostra *outlier*, onde o valor de resistência ao impacto medido foi bem acima ou abaixo que a média dos outros quatro valores. Uma possibilidade para isto ter acontecido pode estar relacionada com as condições de processamento. Como visto anteriormente, estudos apontam que o processamento afeta as propriedades mecânicas (KUMAR et al, 2021; POPA et al, 2022), e é provável que, durante a impressão 3D dos corpos de prova, em algum momento, a adesão entre as camadas de um dos CDP não tenha sido tão boa ou bem superior em relação aos outros, o que influencia diretamente na estabilidade estrutural das peças produzidas e nas propriedades de modo geral (GUESSASMA; BELHABIB; NOURI, 2019). Uma outra possibilidade é que os outliers representem corpos de prova impressos com maiores ou menores graus de defeito, quando comparado com as outras amostras.

Os resultados sugerem que a incorporação do PE-co-AMA com o PETG aumenta a resistência ao impacto da blenda. Tomando a composição 100/0 como valor referencial por se tratar do material puro, a incorporação do PE-co-AMA na formação da blenda elevou a resistência ao impacto em quase 30 vezes e um pouco mais que 33 vezes, quando incorporado 50 e 70% de PE-co-AMA respectivamente, ou seja, 2986 e 3349%. Uma possibilidade para explicar este comportamento pode estar associado com a teoria da regra das misturas. As fichas técnicas do PETG e do Surlyn informam várias propriedades dos materiais puros (EASTMAN, 2007; DOW

CHEMICAL, 2019). Utilizando estas propriedades, Silva P. (2020) reportou os módulos de elasticidade das peças impressas, com as mesmas composições utilizada, sendo para o PETG e o PE-co-AMA puros, respectivamente e aproximadamente, 520 e 86 MPa, ou seja, o PETG apresentou rigidez cerca de 6 vezes mais que o PE-co-AMA. De modo geral, materiais com menores módulos de elasticidade são bem flexíveis e suportam muito bem a impactos e deformações plásticas (CANEVAROLO, 2006). Então, considerando neste contexto o PETG o material rígido da blenda e o PE-co-AMA como o dúctil, é possível inferir, ao utilizar as equações 1 e 2, os limites superiores e inferiores para o módulo de elasticidade das blendas. Aplicando os valores reportados por Silva P. (2020) e fazendo os cálculos, é encontrado um limite de escoamento aproximado entre 148 ~ 303 MPa para a blenda 50/50 e um limite entre 115 ~ 216 MPa para a blenda 30/70. Estes valores estão dentro do esperado com relação aos publicados por Silva (2021b) em sua pesquisa sobre a printabilidade destas blendas, que reportou módulos de elasticidade de 285.6 ± 7.9 MPa para a blenda 50/50 impressa na mesma orientação e 204.1 ± 25.8 MPa para a blenda 30/70. Assim, comparando estes valores com o estudo de Silva e associada à teoria da regra das misturas, é esperado que a presença de PE-co-AMA na blenda cause aumento na resistência ao impacto, o que vai em conformidade com os resultados encontrados.

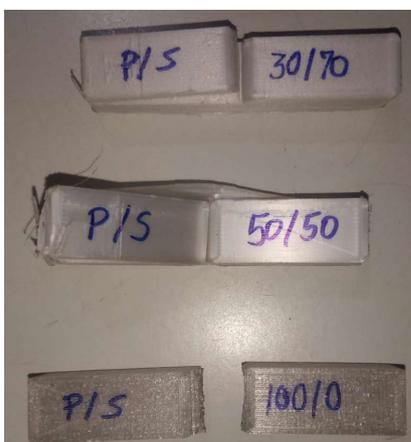
Uma outra possibilidade que explica os resultados mostrados na figura 21 pode estar associado com a estrutura formada pela blenda. Como mostrado na figura 10 e reportado por Silva P. (2020), Silva et al (2021) e Silva et al (2021b), as blendas de PETG / PE-co-AMA apesar de imiscíveis, apresentam a característica de autocura e propriedades melhoradas em relação ao PETG puro, devido às associações dos grupos iônicos / ionizáveis presentes no Surlyn 8940® (PE-co-AMA). Como consequência, a formação das interações moleculares em *multiplets* e *clusters* podem ter sido o motivo que causou o aumento da resistência ao impacto. Além disso, também há presença de outras interações (como ligações de hidrogênio na estrutura) que podem contribuir para melhor estabilidade estrutural. Nas imagens MEV da figura 11 reportadas por Silva et al (2021), é possível inferir como as interações de clusters possivelmente contribuíram para o aumento da resistência ao impacto, onde a adesão é menos eficiente na proporção 100/0, o que suporta o entendimento que dentre os materiais analisados de fato é a proporção 100/0 com menor resistência ao impacto. Mantendo a mesma linha de raciocínio para as proporções 50/50 e 30/70, a adesão melhora drasticamente, sendo bem menos evidente a visualização de camadas distintas, sugerindo uma adesão das camadas aprimorada e possivelmente contribuindo para a resistência ao impacto melhor em relação à proporção 100/0. Na proporção

30/70, o melhor nível de adesão entre as camadas é notado, corroborando com o resultado obtido no ensaio de impacto, onde a blenda 30/70 apresentou maior resistência.

Uma terceira possibilidade que pode explicar o aumento da resistência ao impacto talvez esteja associado a mecanismos de tenacificação que possam ter ocorrido. É possível que na blenda de PETG / PE-co-AMA tenha acontecido o mecanismo de microfissuras, onde os esforços causados pelo impacto tenham causado pequenas fissuras na estrutura das blendas. A tração do esforço mecânico também estirou as cadeias poliméricas e provavelmente causou o fenômeno crazing, onde o estiramento e alinhamento das cadeias tenacifica a blenda e previne a trinca (CANEVAROLO, 2006, KISHI, et al, 2021). Uma segunda possibilidade de tenacificação ocorrido é o mecanismo de escoamento por bandas de cisalhamento. Com o impacto, o material amolece por deformação e escoamento, perdendo resistência a deformações subsequentes. Como resultado, a resistência ao impacto da blenda pode ter aumentado, pois se deforma com mais facilidade (YAMANAKA, 2005).

Os resultados também possibilitam ver o comportamento do material com base na fratura. Em linhas gerais, a energia absorvida em impactos é inversamente proporcional à ductilidade do material, ou seja, quanto menor é a energia absorvida, maior é o comportamento frágil do material (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2012). Isto é evidenciado pela figura 22, que mostra os CDP fraturados, sendo P = PETG e S = Surlyn. O que absorveu menor energia, composição 100/0, sofreu uma fratura completa. Já as composições 50/50 e 30/70, com quantidades muito maiores de energia absorvida, não sofreram fratura completa. Nas composições 50/50 e 30/70 houve dobramento do material sem fratura, sendo menos evidente no CDP 30/70.

Figura 22 - Corpos de prova após fratura no ensaio de impacto



Fonte: Próprio autor.

Outra avaliação dos resultados que estão relacionadas às fraturas sofridas pelo corpo de prova é a classificação de acordo com a determinação da norma ASTM D256. Nos ensaios de impacto de materiais plásticos, em especial para os ainda pouco conhecidos, pode acontecer de não haver fratura total dos corpos de prova, devido às fibras firmes dos materiais, mesmo com os pêndulos de maior energia. Assim, as fraturas nos os corpos de prova pós ensaio podem ser classificadas de acordo com os códigos abaixo (ASTM D256, 2010). A tabela 10 mostra a classificação da fratura para cada composição.

- C – *Complete break* (fratura completa) – Indica que o CDP sofreu fratura completa, dividindo-se em 2 ou mais fragmentos;
- H – *Hinge break* (fratura com dobra) – Indica uma fratura incompleta, dobrou-se o suficiente para que não fique de pé quando apoiado verticalmente, geralmente mantendo pouquíssimo material ainda não fraturado na direção oposta ao entalhe;
- P – *Partial break* (fratura parcial) – Indica uma fratura incompleta, porém pelo menos 90% da espessura do material na direção oposta ao entalhe foi fraturada;
- NB – *Non break* (não fraturou) – Indica uma fratura incompleta, onde menos de 90% da espessura do material na direção oposta ao entalhe foi fraturada.

Tabela 10 - Classificação das fraturas dos ensaios de impacto

	Composição 100/0	Composição 50/50	Composição 30/70
Classe da fratura	C	NB	NB

Fonte: Próprio autor.

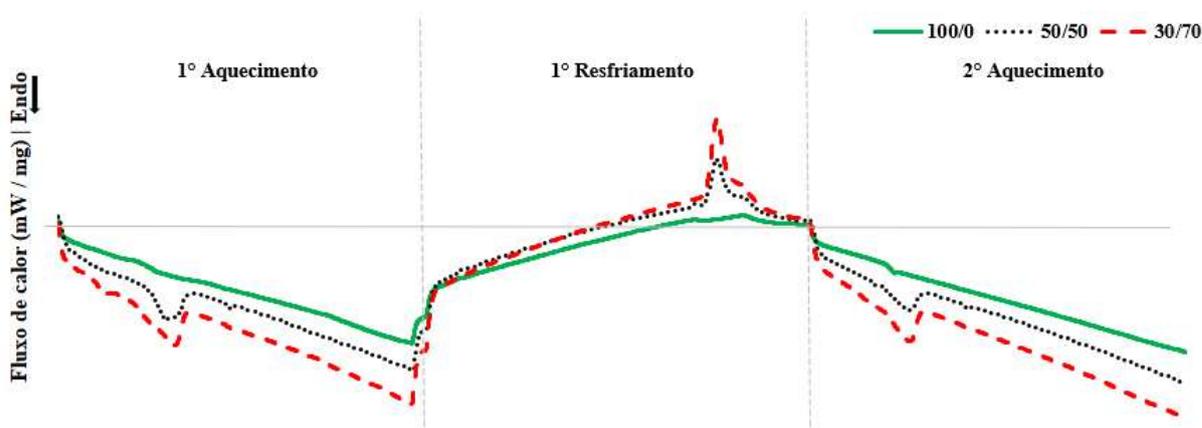
Como descrito pela norma ASTM D256 (2010), apenas a composição 100/0, que sofreu fratura completa pode ser considerado um resultado conforme as diretrizes da norma. As fraturas do tipo H e P também são consideradas. Entretanto, fraturas do tipo NB são consideradas à parte da norma, mesmo que todos os quesitos recomendados tenham sido seguidos. Todos os materiais de mesma composição tiveram fraturas similares, como mostrado na figura 32, isto é, todas as amostras da composição 100/0 de fato sofreram fratura completa, e todas as amostras das demais composições tiveram fraturas muito similares às mostradas na figura. Assim, apesar de haver coerência no tipo de fratura para as composições 50/50 e 30/70 por de fato serem materiais similares, por não se enquadrarem nas categorias de fratura C, H e P,

provavelmente precisarão ser avaliadas com outros equipamentos de maior capacidade para avaliação de impacto dentro das categorias de fratura aceitáveis.

5.4 Caracterização térmica - DSC

As curvas DSC para as três composições estudadas são mostradas na figura 23, de modo completo, contemplando o primeiro aquecimento (para eliminação do histórico térmico de processamento), o resfriamento e por fim o segundo aquecimento. As curvas completas apresentaram uma grande similaridade, como esperado, com os picos principais praticamente nas mesmas temperaturas.

Figura 23 - Curvas DSC, ciclo completo, para as composições 100/0, 50/50 e 30/70

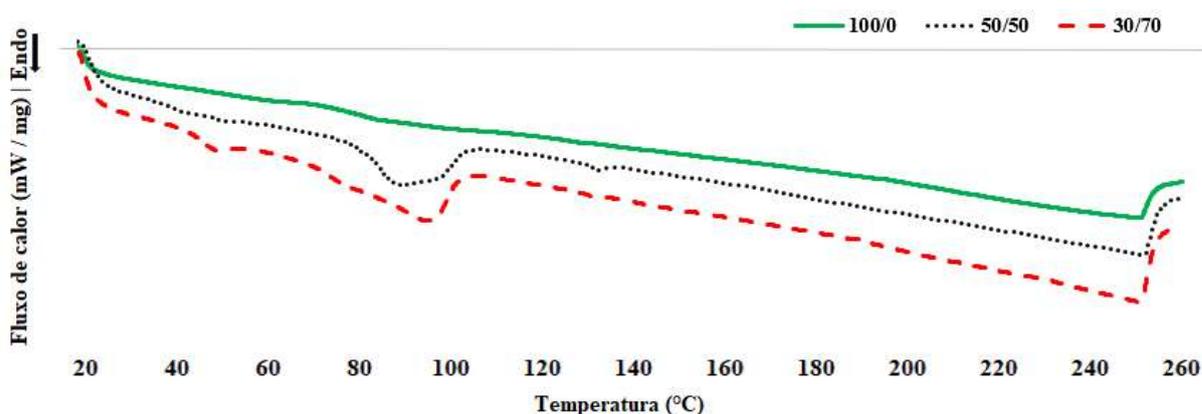


Fonte: Próprio autor.

Para todas as composições (apesar de menos acentuado na 100/0), as transições ocorreram muito próximas às mesmas faixas de temperatura. Cada etapa do ciclo será adiante discutida com maiores detalhamentos e com indicações das principais transições. Na figura 24 é possível ver o primeiro aquecimento, cujo objetivo é eliminar o histórico térmico do material em virtude dos processamentos anteriores que aconteceram, a saber, a produção do filamento e a impressão dos corpos de prova para o ensaio de impacto. É importante ressaltar que a composição 100/0 trata-se de um material puro e considerado totalmente amorfo, e sofreu apenas uma transição térmica, sendo a transição vítrea (T_g), por volta dos 70°C , como apontado pela literatura, por outros pesquisadores e pela ficha técnica do produto, indicado pelo fabricante (EASTMAN, 2007; SILVA, 2020; CHEN; ZHANG; ZHANG, 2015). Para as composições 50/50 e 30/70, já

é possível observar dois picos distintos. O primeiro pico observado, ocorre nas temperaturas próximas de 43 °C e 50 °C para as composições 50/50 e 30/70 respectivamente. Estes picos provavelmente estão associados com ordem e desordem de *multiplets* e *clusters*, como acontece para o Surlyn puro. Porém, nota-se que este pico é inexistente na composição 100/0, justamente pela ausência de Surlyn, logo não há *clusters* para serem reordenados. Além disso, o pico é mais largo e acentuado na composição 30/70, justamente por conter maior teor de PE-co-AMA e consequentemente, mais *clusters* iônicos. O segundo pico observado corresponde às transições de fusão do PE-co-AMA, na faixa dos 86 e 90 °C, respectivamente, para as composições 50/50 e 30/70. Observações similares foram feitas por Silva, P. (2020). A tabela 11 também traz um resumo das principais transições observadas no primeiro aquecimento, bem como a entalpia de fusão e o percentual de cristalinidade.

Figura 24 - Primeiro aquecimento DSC para as composições 100/0, 50/50 e 30/70



Fonte: Próprio autor.

Tabela 11 - Principais transições no primeiro aquecimento DSC das blendas

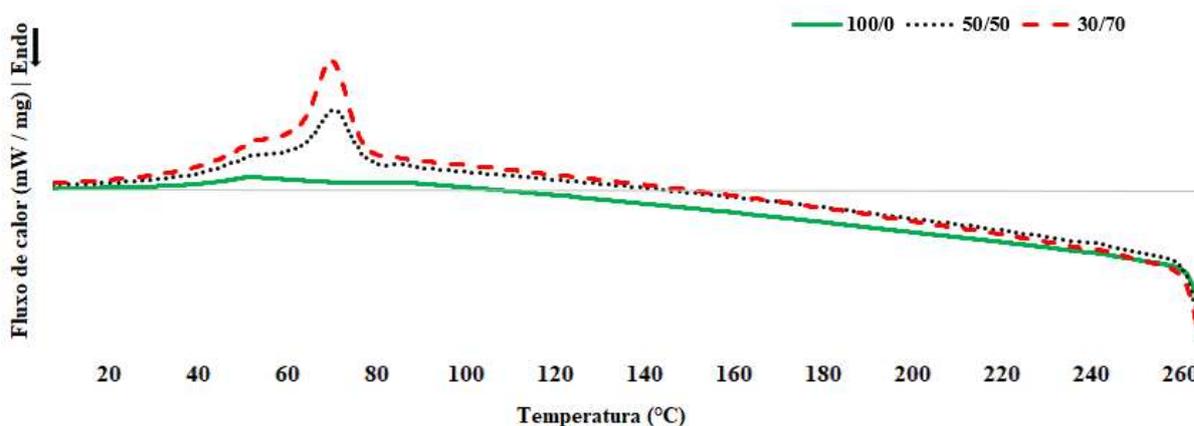
Transição / Composição	Reordenação de clusters / multiplets	Tg	Fusão	Cristalinidade	Entalpia de fusão
100/0	-	73 °C	-	-	-
50/50	43 °C	-	86 °C	11,58 %	16,1 mJ / mg
30/70	50 °C	-	90 °C	17,52 %	33,7 mJ / mg

Fonte: Próprio autor, com considerações de SILVA, P. 2020.

Na etapa seguinte do DSC, o resfriamento, é possível observar outras transições térmicas. A figura 25 mostra as curvas. Nota-se que para a composição 100/0, como esperado não há a

presença de um pico acentuado que indique a formação de cristais no material, afinal o PETG puro é um polímero considerado como quase completamente amorfo. Porém, para as proporções 50/50 e 30/70 são evidenciadas duas transições de cristalização, em temperaturas muito próximas, na faixa dos 64 e 67 °C, respectivamente. Um ponto a ser observado é o pico maior e mais largo da blenda 30/70, o que sugere a formação de cristais menos perfeitos e com mais variações de tamanho em relação aos cristais da blenda 50/50. Foi apontado por Silva, P. (2020) que o PETG nas blendas de fato pode acabar contribuindo para a formação de cristais, uma vez que possibilita o pareamento de cadeias próximas que acabem interagindo entre si ou até mesmo formando interações dos grupos carboxílicos de sua estrutura com os grupos iônicos do PE-co-AMA, compactando as cadeias moleculares em arranjos de cristais e que dificultem localmente a movimentação (SILVA, P., 2020).

Figura 25 - Primeiro resfriamento DSC para as composições 100/0, 50/50 e 30/70



Fonte: Próprio autor.

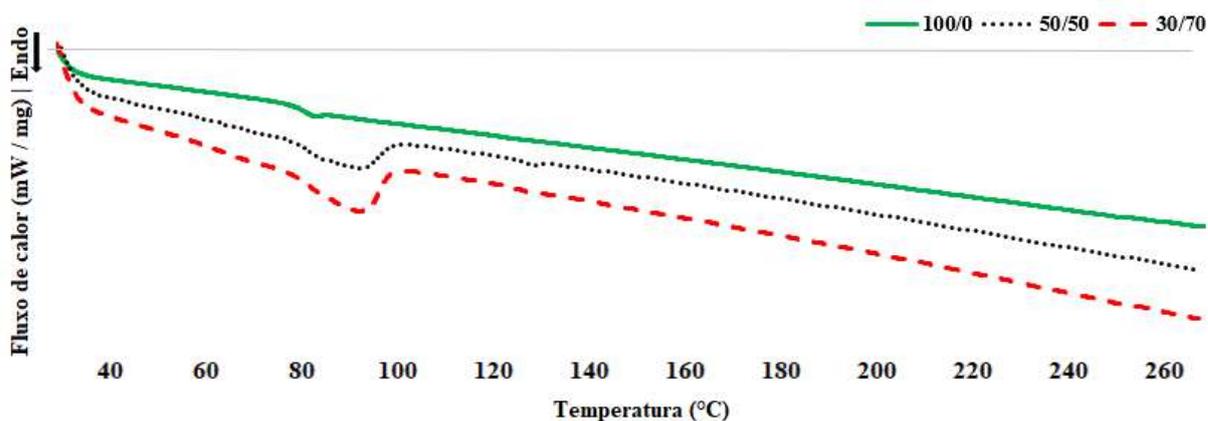
Com relação à cristalinidade e se tratando de materiais poliméricos, materiais amorfos no geral podem apresentar mobilidade em sua cadeia, sendo resistentes ao impacto e comumente sofrendo deformações plásticas em vez de fratura quando comparados aos materiais cristalinos, que podem apresentar (CANEVAROLO, 2006). O PETG é considerado quase 100% amorfo e as blendas 50/50 e 30/70 apresentaram respectivamente cerca de 11,5% e 17,5% de percentual de cristalinidade, um valor de resistência ao impacto cerca de 30 vezes mais (ou próximo de 3000%) acima do PETG. Isto talvez esteja associado com a formação da blenda. Como avisto nas características das fichas técnicas e pela teoria da regra das misturas, o PE-co-AMA é um

material bem mais dúctil que o PETG, o que na formação da blenda, mesmo imiscível, atua como uma segunda fase dúctil e pode ter contribuído para a melhora na resistência ao impacto (EASTMAN, 2007; DOW CHEMICAL, 2019). Ainda, as interações moleculares já citadas entre o PETG e o PE-co-AMA, podem ter contribuído um pouco para a cristalinidade (SILVA, P. 2020), provavelmente são fortes o suficiente de modo a tenacificar o material, mesmo sem o uso de algum agente compatibilizante. As interações secundárias em blendas podem ocorrer, e diversos pesquisadores já reportaram estudos de blendas entre dois polímeros que acabaram sendo tenacificadas, com resultados promissores nas mais variadas propriedades (ARUNKUMAR et al., 2021; GIUSTI; HAGE JR, 2003; WANG et al., 2016; RUCKDÄSCHEL et al., 2007).

O segundo aquecimento no DSC tem como objetivo mostrar as características intrínsecas do material, já desconsiderando o histórico térmico e quaisquer influências de processamentos anteriores. A figura 26 revela as curvas do segundo aquecimento. Apenas uma transição é observada, para cada composição. Por volta de 82 °C na composição 100/0, correspondendo à transição vítrea. Para as blendas 50/50 e 30/70, ambas em 93 °C, um pico correspondendo à temperatura de fusão é observado, valor muito próximo ao informado pelo fabricante do Surlyn 8940®, de 94 °C, revelando a acuracidade dos dados apontados pelo fabricante (DOW CHEMICAL, 2019). Neste segundo aquecimento, de fato não é observado o pico que indica a reordenação de *clusters* iônicos, o que pode ser explicado pelo fato de que, no primeiro aquecimento, essa reordenação tinha acontecido anteriormente em virtude dos processamentos prévios. As composições 50/50 e 30/70 foram as primeiras dentre as impressas pela técnica FFF, sendo finalizadas na primeira semana de abril / 2022. Já o ensaio DSC só aconteceu na penúltima semana de maio, um tempo de aproximadamente 1 mês e meio depois da impressão. Foi reportado por SILVA P. (2020) que o período de 1 mês é suficiente para que aconteçam rearranjos moleculares de *clusters* iônicos nas blendas que contenham PE-co-AMA, então esta transição de rearranjo não foi vista no segundo aquecimento porque foi eliminada no primeiro aquecimento, e como o segundo aquecimento vem logo após o resfriamento, não houve tempo para que houvesse rearranjos dos *clusters* novamente. Para a blenda 50/50 também é observado um pequeno pico, por volta dos 130 °C, que provavelmente está associado a alguma impureza presente na amostra. Por fim, a tabela 12 mostra os dados resumidos do resfriamento e do segundo aquecimento do ensaio DSC. É possível perceber que no segundo aquecimento também ocorreu a redução da cristalinidade e das entalpias de fusão. Isto pode estar associado com o fato que, desde o primeiro aquecimento, não houve tempo suficiente para a reordenação

de *clusters* (ou envelhecimento), o que reduziu a quantidade de cristais nas blendas 50/50 e 30/70, e como consequência, requiriu menor quantidade energia na fusão.

Figura 26 - Segundo aquecimento DSC para as composições 100/0, 50/50 e 30/70



Fonte: Próprio autor.

Tabela 12 - Principais transições no resfriamento e segundo aquecimento DSC das blendas

Transição / Composição	Reordenação de clusters / multiplets	T _g	Fusão	Cristalinidade	Entalpia de fusão
100/0	-	82 °C	-	-	-
50/50	-	-	93 °C	11,29 %	15,7 mJ / mg
30/70	-	-	93 °C	12,74 %	24,8 mJ / mg

Fonte: Próprio autor, com considerações de SILVA, P. 2020.

Nas curvas DSC são observados transições energéticas que podem corroborar com os resultados obtidos no ensaio de resistência ao impacto. Nos aquecimentos, os picos que sugerem reordenação dos clusters iônicos reforçam a possibilidade das interações intermoleculares presentes na estrutura da blenda que podem ter contribuído para o aumento na resistência ao impacto. Os picos exotérmicos no resfriamento estão possivelmente associados à cristalização das blendas e também corroboram para existência das interações. As transições vítreas e pontos de fusão observados podem ser utilizados para conferir confiabilidade às informações das fichas técnicas, visto que os valores foram bem aproximados, suportando também a teoria da regra das misturas, onde é de fato esperado que o PE-co-AMA provavelmente tenha atuado como

uma segunda fase tenaz na blenda e contribuído para o aumento da resistência ao impacto na formação da blenda.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram produzidas e estudadas peças por impressão 3D, fabricadas a partir de uma blenda polimérica de polietileno tereftalato glicol (PETG) e polietileno grafitizado-co-ácido metacrílico estabilizado com íons de sódio (PE-co-AMA), usando a técnica *fused filament fabrication* (FFF) e variando em proporção (massa / massa), sendo três delas, 100/0, 50/50 e 30/70 de PETG / PE-co-AMA. Os resultados indicaram aumento significativo na resistência ao impacto das blendas em relação ao PETG puro, indicando que a presença do PE-co-AMA na blenda aumenta a resistência ao impacto. Ao passo que o PETG puro (composição 100/0) apresentou uma resistência ao impacto de 0,35 kJ/m², as blendas 50/50 e 30/70 apresentaram respectivamente resistência ao impacto de 10,45 e 11,72 kJ/m², uma resistência cerca de 30 a 33 vezes maior em relação à composição 100/0, ou ainda, próximos de 3000 a 3300% de aumento. Isto ocorre provavelmente devido às interações moleculares que acontecem entre o PETG e o PE-co-AMA e mecanismos de tenacificação. Sendo o PE-co-AMA um ionômero, este apresenta grupos iônicos reativos que formam *multiplets* e *clusters* (ou agregados) iônicos com os grupos carboxílicos do PETG, além de interações de hidrogênio. Todas estas interações são fortes o suficiente para justificar a elevada resistência ao impacto apresentada, onde as blendas contendo PE-co-AMA sequer sofreram fratura total, revelando um comportamento altamente dúctil. As transições térmicas observadas no ensaio de DSC, adicionalmente, complementam essa possibilidade com indicações de picos energéticos que sugerem a reordenação das cadeias moleculares e acabam contribuindo para a explicação dos resultados encontrados. As blendas então se mostram como materiais promissores para futuras aplicações de materiais poliméricos onde é exigida resistência ao impacto.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

As blendas de PETG / PE-co-AMA são materiais promissores em aplicações de alta resistência ao impacto. Porém, este é um material que ainda carece de maiores estudos e de aprofundamentos em pesquisa para que seja feito um completo aproveitamento de seu potencial para uso industrial. Desta maneira, as sugestões a seguir podem se mostrar como boas fontes de pesquisa e aprofundamento no conhecimento destas blendas.

- Avaliação das condições de processamento – A impressão 3D ainda é uma técnica que pode ser mais aprimorada no quesito de produtividade. Neste estudo, a impressão dos corpos de prova descritos levaram um tempo médio de 17 horas para cada composição, desconsiderando as tentativas frustradas que aconteceram, um período relativamente longo dada a geometria simples e pequenas dimensões dos corpos de prova. Visto o processamento influenciar grandemente nas propriedades dos materiais, estudar os métodos de produção de peças mais convencionais, como extrusão, injeção, moldagem e outras, bem como as propriedades dos produtos, pode ser de grande valia em potenciais aplicações da blenda de PETG / PE-co-AMA.
- Estudo de outras composições das blendas – Este trabalho avaliou algumas composições das blendas. Infelizmente, dadas certas complicações e imprevistos durante o desenvolvimento, o estudo das blendas de composições 70/30 e 0/100, que também estavam originalmente no plano de serem avaliadas, acabou não acontecendo. Será de grande valia um estudo que avalie as propriedades desta blenda em diversas proporções em maior nível de detalhe, talvez variando a composição a cada 10% em peso, por exemplo, formando blendas 10/90, 20/80, 60/40, etc., com intuito de avaliar uma possível proporção ótima destes polímeros com maiores potenciais de uso.
- Maior aprofundamento da estrutura da blenda formada – As propriedades dos materiais estão diretamente associadas às estruturas formadas durante sua produção. Neste sentido, avaliar com maiores detalhes as características estruturais das blendas podem auxiliar e muito no entendimento do comportamento destes materiais. A formação dos *clusters* iônicos tendem a melhorar bastante as propriedades da blenda, então o estudo mais completo e detalhado desta estrutura, de seu comportamento, mecanismos de reações e de tenacificação, ensaios de imagem e de estrutura contribuirão para melhor entendimento de como a estrutura é formada, quais mecanismos de tenacificação estão comprovadamente ocorrendo e até como a estrutura pode ser modificada para fazer com o que o material apresente melhores propriedades de grande interesse.

- Complemento da resistência ao impacto destas blendas – Neste estudo, as blendas 50/50 e 30/70 que contém PE-co-AMA em sua composição não sofreram fratura completa. A tenacificação da blenda foi grande o suficiente para que a fratura não fosse possível nem mesmo com o martelo de maior carga utilizada neste estudo. Buscar avaliar a resistência ao impacto destas blendas em equipamentos de outros portes e com mais possibilidades podem ser necessários para avaliar a resistência ao impacto com fratura total dos corpos de prova.
- Avaliação da reciclagem das blendas – Em um mundo onde está ocorrendo a ascensão do pensar ecológico, os materiais poliméricos tendem a ser vistos como grandes contribuintes do problema de acúmulo de resíduos. Tanto o PETG quando o PE-co-AMA são recicláveis, então um estudo detalhado da reciclagem destas blendas podem contribuir para a produção sustentável destes materiais e de seus usos, bem como do seu ciclo de vida. Avaliar também as propriedades dos materiais reciclados e como incorporá-los nos produtos do dia a dia poderá ser de grande valia.
- Avaliação de melhora e aplicabilidade da característica de autocura – O Surlyn 8940® conferiu à blenda propriedades de autocura, ou seja, dada a presença dos grupos iônicos no ionômero, ele pode sofrer rearranjo molecular em sua estrutura e recuperar de algum dano sofrido. Esta é uma característica que apresenta possível potencial de eliminar a necessidade de descarte de certos produtos. Considerando, a exemplo, alguns materiais poliméricos de alto impacto, como joelheiras e caneleiras, onde a principal causa de descarte são as fraturas deles, a característica de autocura e possibilidade de retornar ao original de uma deformação plástica bem mais significativa pode reduzir drasticamente as necessidades de troca. Não só isso, pesquisar meios de aprimorar esta capacidade pode também conferir a estas blendas aplicações ainda mais distintas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

3D LAB. **Blog**. Disponível em: <https://3dlab.com.br/blog/>. Acesso em: 14/05/2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10520**: informação e documentação: citações em documentos: apresentação. Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12225**: informação e documentação: lombada: apresentação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724**: informação e documentação: trabalhos acadêmicos: apresentação. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6024**: informação e documentação: numeração progressiva das seções de um documento: apresentação. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6027**: informação e documentação: sumário: apresentação. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6028**: informação e documentação: resumo: apresentação. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6034**: informação e documentação: índice: apresentação. Rio de Janeiro, 2004.

ARUNKUMAR, N. et al. **Study on PLA and PA thermoplastic polymers reinforced with carbon additives by 3D printing process**. Materials Today: Proceedings. Anais...Elsevier Ltd, 2021.

BASHEER, B. V. et al. **Polymer grafted carbon nanotubes—Synthesis, properties, and applications: A review**Nano-Structures and Nano-ObjectsElsevier B.V., 1 abr. 2020.

BEKAS, D. G. et al. **3D printing to enable multifunctionality in polymer-based composites: A review**Composites Part B: EngineeringElsevier Ltd, 15 dez. 2019.

BLOK, L. G. et al. An investigation into 3D printing of fibre reinforced thermoplastic composites. **Additive Manufacturing**, v. 22, p. 176–186, 1 ago. 2018.

CALLISTER JR. W. D.; RETHWISH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 9 a Ed., Rio de Janeiro: LTC Editora, 2016.

CANEVALORO JR, S. V. **Ciência dos polímeros – um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2 Ed., São Carlos: Editora Artliber, 2006.

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. **Polymer Degradation and Stability**, v. 120, p. 232–243, 27 jul. 2015.

CHEN, X. et al. Effect of ionomer interfacial compatibilization on highly filled HDPE/Al₂O₃/ionomer composites: Morphology and rheological behavior. **Composites Science and Technology**, 170, p. 7 – 14, 2019.

DE LEÓN, A. S.; DOMÍNGUEZ-CALVO, A.; MOLINA, S. I. Materials with enhanced adhesive properties based on acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS)/thermoplastic polyurethane (TPU) blends for fused filament fabrication (FFF). **Materials and Design**, v. 182, 15 nov. 2019.

DEY, A.; YODO, N. Manufacturing and Materials Processing A Systematic Survey of FDM Process Parameter Optimization and Their Influence on Part Characteristics. 2019.

DOW CHEMICAL COMPANY, T. **SURLYN™ 8940 Ionomer**. 2019. Disponível em: <https://www.dow.com/content/dam/dcc/documents/en-us/productdatasheet/914/914-29201-01-surlyn-8940-ionomer-tds.pdf?iframe=true>. Acesso em: 10/04/2022.

EASTMAN. **Eastar Copolyester GN001, Natural**. 2007. Disponível em: <https://www.eastman.com/Pages/ProductHome.aspx?product=71014896>. Acesso em 12/05/2022.

ES-SAID, O. S. et al. Effect of Layer Orientation on Mechanical Properties of Rapid Prototyped Samples. <http://dx.doi.org/10.1080/10426910008912976>, v. 15, n. 1, p. 107–122, 2007.

FONTANA, L. et al. An investigation of the influence of 3d printing parameters on the tensile strength of PLA material. **Materials Today: Proceedings**, v. 57, p. 657 – 663, 2022.

GALETTO, M.; VERNA, E.; GENTA, G. Effect of process parameters on parts quality and process efficiency of fused deposition modeling. **Computers & Industrial Engineering**, v. 156, p. 107238, 1 jun. 2021.

GAO, X. et al. **Fused filament fabrication of polymer materials: A review of interlayer bond Additive Manufacturing**. Elsevier B.V., 1 jan. 2021.

GIUSTI, L.; HAGE JÚNIOR, E. **Tenacificação de blendas PA6 / ABS compatibilizadas com copolímeros acrílicos funcionalizados**. [s.l: s.n.], 2003.

GUESSASMA, S.; BELHABIB, S.; NOURI, H. Printability and Tensile Performance of 3D Printed Polyethylene Terephthalate Glycol Using Fused Deposition Modelling. **Polymers** **2019**, Vol. **11**, Page **1220**, v. 11, n. 7, p. 1220, 22 jul. 2019.

HE, X. et al. Incorporation of polyethylene glycol into polyethylene terephthalate towards blue emitting co-polyester. **Materials Letters**, v. 182, p. 367–371, 1 nov. 2016.

HESS, M. et al. Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions (IUPAC Recommendations 2006). **Pure and Applied Chemistry**, v. 78, n. 11, p. 2067–2074, nov. 2006.

JANDYAL, A. et al. 3D printing – A review of processes, materials and applications in industry 4.0. **Sustainable Operations and Computers**, v. 3, p. 33–42, 2022.

JOSEPH AROCKIAM, A. et al. A review on PLA with different fillers used as a filament in 3D printing. **Materials Today: Proceedings**, out. 2021.

JUNK, S.; KUEN, C. **Review of Open Source and Freeware CAD Systems for Use with 3D-Printing**. Procedia CIRP. **Anais...Elsevier B.V.**, 2016.

KALISTA, S. J. et al. **Self-Healing of Thermoplastic Poly(Ethylene-co-Methacrylic Acid) Copolymers Following Projectile Puncture**. [s.l: s.n.].

KAUR, G.; SINGARI, R. M.; KUMAR, H. A review of fused filament fabrication (FFF): Process parameters and their impact on the tribological behavior of polymers (ABS). **Materials Today: Proceedings**, jul. 2021.

KAUTISH, P.; PAÇO, A.; THAICHON, P. Sustainable consumption and plastic packaging: Relationships among product involvement, perceived marketplace influence and choice behavior. **Journal of retailing and consumer services**, v 67, 2022.

KISHI, H. et al. The effects of the toughening mechanism and the molecular weights between cross-links on the fatigue resistance of epoxy polymer blends. **Polymer**. v. 223, 2021.

KUMAR, K. S. et al. Augmenting effect of infill density and annealing on Mechanical properties of PETG and CFPETG composites fabricated by FDM. **Materials Today: Proceedings**, v.45, p.2186 – 2191, 2021.

MALMIERCA, M. A. et al. Characterization of network structure and chain dynamics of elastomeric ionomers by means of 1H Low-Field NMR. **Macromolecules**, v. 47, n. 16, p. 5655–5667, 26 ago. 2014.

MIKOLAJCZYK, T. et al. **CAD CAM System for Manufacturing Innovative Hybrid Design Using 3D Printing**. Procedia Manufacturing. **Anais...Elsevier B.V.**, 2019.

MOHAMMED, A. A. et al. 3D Printing in medicine: Technology overview and drug delivery applications. **Annals of 3D Printed Medicine**, v. 4, p. 100037, dez. 2021.

PARK, S. et al. 3D printing of polymer composites: Materials, processes, and applications. **Matter**, v. 5, n. 1, p. 43–76, jan. 2022.

PENG, X. et al. Investigation of processing parameters on tensile performance for FDM-printed carbon fiber reinforced polyamide 6 composites. **Composites Communications**, v. 22, 1 dez. 2020.

PINGKARAWAT K. et al. Self-healing of delamination cracks in mendable epoxy matrix laminates using poly[ethylene-co-(methacrylic acid)] thermoplastic. **Composites: Part A**, v.43, p. 1307 – 1307, 2012.

POLYMAKER PC. **Polymax PC Datasheet**. 2022. Disponível em: https://polymaker.com/Downloads/PIS/PolyMax_PC_PIS_EN_V1.pdf. Acesso em: 13/07/2022.

PRABHAKAR, M. M. et al. A short review on 3D printing methods, process parameters and materials. **Materials Today: Proceedings**, v. 45, 6108 – 6114, 2021.

PRADEEP, P. V.; PAUL, L. Review on novel biomaterials and innovative 3D printing techniques in biomedical applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 58, p. 96 – 103, 2021.

PRAVEENA, B. A. et al. A comprehensive review of emerging additive manufacturing (3D printing technology): Methods, materials, applications, challenges, trends and future potential. **Materials Today: Proceedings**, v. 52, p. 1309 – 1313, 2022.

PROGRAMA DE EDUCAÇÃO TUTORIAL (PET / CEFET-MG). **Brochura Interativa:** Trabalhos acadêmicos – Conteúdos e Estrutura. Belo Horizonte, 2020.

RUCKDÄSCHEL, H. et al. Toughening of immiscible PPE/SAN blends by triblock terpolymers. **Polymer**, v. 48, n. 9, p. 2700–2719, 24 abr. 2007.

SILVA, P. A. A. **Parametrização reológica do comportamento de blendas autorreparáveis durante o processo de impressão 3D**. 2020. Dissertação (Mestrado em engenharia metalúrgica, materiais e de minas) – Escola de engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020.

SILVA, P. A. P. et al. Self-healing polymer blend based on PETG and EMAA. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 14, 10 abr. 2021.

SILVA, P. A. P. et al. 3D printability of highly ductile poly(ethylene glycol-co-cyclohexane-1,4-dimethanol terephthalate)-EMAA blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 61, n. 6, p. 1695–1705, 1 jun. 2021b.

VERMA, R., KAUSHAL, G. High temperature oxidation behavior and characterization of DMLS fabricated Ni based superalloys. **Materials Today: Proceedings**, v. 62, p. 7364 – 7372, 2022.

WANG, X. FEI et al. Super toughened immiscible poly(L-lactide)/poly(ethylene vinyl acetate) (PLLA/EVA) blend achieved by in situ cross-linking reaction and carbon nanotubes. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 91, p. 105–116, 1 dez. 2016.

XU, W. **Direct Additive Manufacturing Techniques for Metal Parts:** SLM, EBM, Laser Metal Deposition, Editor(s): Francisca G. Caballero, Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys, Elsevier, 2022, P 290-318.

XU, W. et al. **3D printing for polymer/particle-based processing: A review Composites Part B: Engineering**. Elsevier Ltd, 15 out. 2021.

YANG, J. et al. Carbon nanotubes toughened immiscible polymer blends. **Composites Communications**. Elsevier Ltd, 1 mar. 2018.

YANG, T. et al. Toughening and self-healing of epoxy matrix laminates using mendable polymer stitching. **Composites Science and Technology**, v. 72, p.1396 – 1401, 2012.

YAMANAKA, R. S. **Uso do método do trabalho essencial de fratura (EWF) par avaliar a tenacidade de blendas poliméricas**. 2005. Tese (Doutorado em ciência e engenharia de materiais) – Programa de pós graduação em ciência e engenharia de materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

YAO, T. et al. A novel generalized stress invariant-based strength model for inter-layer failure of FFF 3D printing PLA material. **Materials and Design**, v. 193, 1 ago. 2020.

ZANDER, N. E.; GILLAN, M.; LAMBETH, R. H. Recycled polyethylene terephthalate as a new FFF feedstock material. **Additive Manufacturing**, v. 21, p. 174–182, 1 maio 2018.

ZHOU, H. et al. Synthesis of 3D printing materials and their electrochemical applications. **Chinese Chemical Letters**, nov. 2021.

APÊNDICE: Controle dimensional e comparação das medidas dos corpos de prova com as dimensões da norma

Material e CDP	Dimensão	Valor medido (mm)	Valor permitido pela norma (mm)
Composição 100/0			
CDP nº 1	A	10,20	10,16 ±0,05
	B	31,80	31,80 ±1,00
	C	63,55	63,50 ±2,00
	E	12,75	12,70 ±0,20
	F	12,70	12,70 ±0,20
CDP nº 2	A	10,15	10,16 ±0,05
	B	31,75	31,80 ±1,00
	C	63,50	63,50 ±2,00
	E	12,70	12,70 ±0,20
	F	12,70	12,70 ±0,20
CDP nº 3	A	10,15	10,16 ±0,05
	B	31,85	31,80 ±1,00
	C	63,50	63,50 ±2,00
	E	12,70	12,70 ±0,20
	F	12,70	12,70 ±0,20
CDP nº 4	A	10,20	10,16 ±0,05
	B	31,80	31,80 ±1,00
	C	63,50	63,50 ±2,00
	E	12,70	12,70 ±0,20
	F	12,70	12,70 ±0,20
CDP nº 5	A	10,15	10,16 ±0,05
	B	31,80	31,80 ±1,00
	C	63,50	63,50 ±2,00
	E	12,75	12,70 ±0,20
	F	12,75	12,70 ±0,20
Composição 50/50			
CDP nº 1	A	10,15	10,16 ±0,05
	B	31,70	31,80 ±1,0
	C	63,45	63,50 ±2,00
	E	12,70	12,70 ±0,20
	F	12,70	12,70 ±0,20
CDP nº 2	A	10,20	10,16 ±0,05
	B	31,75	31,80 ±1,00
	C	63,50	63,50 ±2,00
	E	12,65	12,70 ±0,20
	F	12,70	12,70 ±0,20
CDP nº 3	A	10,15	10,16 ±0,05
	B	31,80	31,80 ±1,00
	C	63,50	63,50 ±2,00
	E	12,70	12,70 ±0,20
	F	12,70	12,70 ±0,20

(continua)

CDP nº 4	A	10,20	10,16 ±0,05
	B	31,80	31,80 ±1,00
	C	63,55	63,50 ±2,00
	E	12,75	12,70 ±0,20
	F	12,70	12,70 ±0,20
CDP nº 5	A	10,15	10,16 ±0,05
	B	31,70	31,80 ±1,00
	C	63,60	63,50 ±2,00
	E	12,75	12,70 ±0,20
	F	12,80	12,70 ±0,20
Composição 30/70			
CDP nº 1	A	10,15	10,16 ±0,05
	B	31,80	31,80 ±1,00
	C	63,55	63,50 ±2,00
	E	12,75	12,70 ±0,20
	F	12,75	12,70 ±0,20
CDP nº 2	A	10,15	10,16 ±0,05
	B	31,80	31,80 ±1,00
	C	63,55	63,50 ±2,00
	E	12,75	12,70 ±0,20
	F	12,70	12,70 ±0,20
CDP nº 3	A	10,15	10,16 ±0,05
	B	31,80	31,80 ±1,00
	C	63,60	63,50 ±2,00
	E	12,70	12,70 ±0,20
	F	12,70	12,70 ±0,20
CDP nº 4	A	10,15	10,16 ±0,05
	B	31,75	31,80 ±1,00
	C	63,55	63,50 ±2,00
	E	12,70	12,70 ±0,20
	F	12,65	12,70 ±0,20
CDP nº 5	A	10,20	10,16 ±0,05
	B	31,75	31,80 ±1,00
	C	63,55	63,50 ±2,00
	E	12,70	12,70 ±0,20
	F	12,65	12,70 ±0,20

Fonte: Próprio autor.