

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TATIANA KELLY SANTOS DE SOUZA

**PARAMETRIZAÇÃO REOLÓGICA DA IMPRESSÃO 3D PELO MÉTODO DE
DEPOSIÇÃO FUNDIDA DO POLI (ÁCIDO LÁCTICO)**

BELO HORIZONTE

2022

TATIANA KELLY SANTOS DE SOUZA

**PARAMETRIZAÇÃO REOLÓGICA DA IMPRESSÃO 3D PELO MÉTODO DE
DEPOSIÇÃO FUNDIDA DO POLI (ÁCIDO LÁCTICO)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Ferreira Santos

BELO HORIZONTE

2022

TATIANA KELLY SANTOS DE SOUZA

**PARAMETRIZAÇÃO REOLÓGICA DA IMPRESSÃO 3D PELO MÉTODO DE
DEPOSIÇÃO FUNDIDA DO POLI (ÁCIDO LÁCTICO)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Paulo Ferreira Santos (Orientador)

Prof^a. Dra. Aline Silva Magalhães (CEFET/MG)

Prof. Dr. André Luís Marcomini (CEFET/MG)

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades e guiar meus caminhos.

Aos meus pais, Maria e Elton, por serem exemplo de vida, por todo apoio incondicional durante esta caminhada e por todas as palavras ditas durante o processo. Ao meu sobrinho, Felipe, que desde que chegou me fez querer buscar ser cada dia melhor e foi minha alegria. Aos meus irmãos e cunhado, Luciana, Thiago e Bruno, que sempre estiveram comigo acompanhando toda a trajetória e dando apoio.

Aos meus tios e tias, primos e primas, por serem tão presentes na minha vida e por todo apoio, principalmente o tio Wanderley, que sempre me incentivou nos estudos.

Ao meu orientador, Prof. João Paulo, pelo conhecimento compartilhado, pelo incentivo, por sempre acreditar em mim e pela orientação.

Ao pessoal do LabMaker CEFET, que foram imensamente acolhedores e me ajudaram e apoiaram durante o desenvolvimento do trabalho, especialmente ao Prof. Enderson, que sempre me aconselhou e compartilhou experiências e ensinamentos que foram fundamentais nessa reta final.

À prof^a. Aline Silva Magalhães, por todo apoio, palavras sábias e conselhos. Ao prof. André Luis Marcomini, pela disposição de estar presente na minha banca e por ser tão solícito.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG pela boa vontade em ajudar sempre que solicitados.

Aos meus amigos de jornada, que serão levados pra vida, Thaís, Eduardo, Ray, Fred, por todo o processo que passamos, tanto as coisas boas quanto as nem tão boas assim, mas que foram presentes diariamente e serão sempre.

As minhas amigas de longa data, Rejane, Mari e Jéssica, por todo o apoio de sempre, por sempre estarem comigo e por serem pessoas essenciais na minha vida.

Por fim, agradeço ao CEFET-MG, que será uma parte da minha caminhada de vida pra sempre com muito carinho.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a parametrização reológica do Poli (Ácido Lático) (PLA) para a técnica de modelagem por deposição fundida (FDM) por meio de análises reológicas, mecânicas e visuais. A combinação de parâmetros ótimos de processo com propriedades finais satisfatórias se torna possível ao analisar as condições ideais de impressão e a reologia do material. Foram realizados ensaios reológicos, reometria e índice de fluidez (IF), ensaio mecânico, tração, e análise visual. Os resultados das análises reológicas por reometria mostraram que, em condições de impressão semelhantes, houve uma maior perda de massa para amostra que ficou 2,1 minutos a mais em processamento, essa relação está ligada à sua maior degradação. A perda de massa foi analisada pelo módulo de perda (G'') e de armazenamento (G') das amostras, em que a amostra processada a 210°C e 40mm/s (PLA210T40V) com um tempo de 11,41 minutos obteve valores de G'' e G' maiores do que a amostra processada a 200°C e 30mm/s (PLA200T30V) com um tempo de 13,51 minutos, sendo 6x e 835x maiores, respectivamente. Os resultados de IF mostraram que a amostra PLA210T40V obteve um valor de IF menor do que a amostra PLA200T30V evidenciando que esta possui menor viscosidade e, conseqüentemente, menor massa molar. As propriedades mecânicas foram analisadas por meio do ensaio de tração e os resultados mostraram que as peças impressas a partir do filamento produzido obtiveram propriedades inferiores às das peças impressas com filamento comercial, sendo essas reduções de 9,6% para a tensão de escoamento, 69,9% para o módulo de elasticidade, 45,6% para resistência à tração e 59,4% para o alongamento. A parametrização foi feita através da análise visual das amostras, as quais foram impressas à temperatura definida pela torre de temperatura, variando a velocidade de impressão. Dessa forma, foi identificado as velocidades de impressão ótimas (20 a 50mm/s) assim como a faixa de viscosidade (3551 - 8878 Pa.s) e de taxa de cisalhamento (586 - 1464 s⁻¹) ótimas e, por fim, foi feita a identificação do processo na curva reológica, a qual ficou localizada entre os processos de extrusão e injeção, resultando em um processamento à altas taxas de cisalhamento.

Palavras chave: impressão 3D, Poli (Ácido Lático), reologia, filamento, modelagem por deposição fundida.

ABSTRACT

The objective of this work is the rheological parameterization of Poly (Lactic Acid) (PLA) for the fused deposition modeling (FDM) technique through rheological, mechanical and visual analyses. Combining optimal process parameters with satisfactory final properties is made possible by analyzing ideal printing conditions and material rheology. Rheological tests, rheometry and flow index (IF), mechanical tests, traction, and visual analysis were performed. The results of rheological analyzes by rheometrics showed that, under similar printing conditions, there was a greater loss of mass for the sample that was 2.1 minutes longer in processing, this relationship is linked to its greater degradation. The mass loss was analyzed by the loss (G'') and storage (G') modulus of the samples, in which the sample processed at 210°C and 40mm/s (PLA210T40V) with a time of 11.41 minutes obtained values of G'' and G' higher than the sample processed at 200°C and 30mm/s (PLA200T30V) with a time of 13.51 minutes, being 5.9x and 834.7x higher, respectively. The IF results showed that the PLA210T40V sample obtained a lower IF value than the PLA200T30V sample, showing that it has a lower viscosity and, consequently, a lower molar mass. The mechanical properties were analyzed by means of the tensile test and the results showed that the pieces printed from the produced filament obtained lower properties than the pieces printed with commercial filament, with these reductions of 9.6% for the yield stress, 69.9% for modulus of elasticity, 45.6% for tensile strength and 59.4% for elongation. The parameterization was done through the visual analysis of the samples, which were printed at the temperature defined by the temperature tower, varying the printing speed. Thus, the optimal printing speeds (20 to 50mm/s) were identified, as well as the viscosity range (3551.22 - 8878.05 Pa.s) and shear rate (585.71 - 1464.29 s^{-1}) and, finally, the identification of the process was made in the rheological curve, which was located between the extrusion and injection processes, resulting in a processing at high shear rates.

Keywords: 3D printing, Poly (Lactic Acid), rheology, filament, fused deposition modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Formas enantioméricas do ácido láctico.	16
Figura 3.2 - Rotas de produção do PLA.	17
Figura 3.3 - Curva viscosidade x taxa de deformação para polímeros fundidos típicos.	19
Figura 3.4 - Relações entre viscosidade e taxa de cisalhamento.	20
Figura 3.5 - Curva típica viscosidade x taxas de cisalhamento e intervalos de taxas de cisalhamento para alguns processamentos.	21
Figura 3.6 - Curva típica viscosidade x taxas de cisalhamento do PLA e ABS obtida experimentalmente.	22
Figura 3.7 - Fluxo oscilatório em cisalhamento.	24
Figura 3.8 - Resolução vetorial dos componentes do módulo complexo.	26
Figura 3.9 - Resultados caracterização viscoelásticas.	27
Figura 3.10 - Representação esquemática da técnica FDM.	29
Figura 3.11 - Parâmetros Impressão 3D.	31
Figura 4.1 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho.	36
Figura 4.2 - Amostras em disco.	37
Figura 4.3 - Amostra padrão.	38
Figura 4.4 - Torre de temperaturas.	39
Figura 4.5 - Modelo benchy para testes.	39
Figura 4.6 - Esforço de tração aplicado no corpo de prova.	41
Figura 5.1 - Curva viscosidade x taxa de cisalhamento do PLA200T30V.	43
Figura 5.2 - Curva viscosidade x taxa de cisalhamento do PLA210T40V.	44
Figura 5.3 - $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para o PLA200T30V.	46
Figura 5.4 - $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para o PLA210T40V.	46
Figura 5.5 - G' e G'' para o PLA200T30V e PLA210T40V.	47
Figura 5.6 - η^* em função de ω para as amostras.	49
Figura 5.7 - G^* em função de ω para as amostras.	50
Figura 5.8 - Curva tensão x deformação das amostras.	52
Figura 5.9 - Comparativo de propriedades com especificações do fornecedor.	53
Figura 5.10 - Torre de temperatura.	55
Figura 5.11 - Benchys para definição de temperatura.	55
Figura 5.12 - Benchy impresso a 20mm/s.	56
Figura 5.13 - Benchy impresso a 30mm/s.	57

Figura 5.14 - Benchy impresso a 40mm/s.	57
Figura 5.15 - Benchy impresso a 50 mm/s.	58
Figura 5.16 - Taxas de cisalhamento e viscosidades das impressoras.	60
Figura 5.17 - Curva típica viscosidade x taxa de cisalhamento com adição da impressão 3D.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Parâmetros típicos da impressão 3D para o PLA.	32
Tabela 3.2 - Faixa de parâmetros típicos da impressão 3D.	33
Tabela 3.3 - Dados reológicos do PLA.	34
Tabela 3.4 - Índice da Lei das Potências para o PLA de acordo com a taxa de cisalhamento.	34
Tabela 4.1 - Propriedades do PLA.	35
Tabela 4.2 - Perfil de extrusão para a fabricação dos filamentos de PLA.	37
Tabela 4.3 - Condições de processamento das amostras.	38
Tabela 4.4 - Condições de impressão.	38
Tabela 4.5 – Condições de processamento.	40
Tabela 4.6 - Parâmetros das Impressoras.	42
Tabela 5.1 - Valores de η_0 para as amostras.	44
Tabela 5.2 – IF das amostras.	51
Tabela 5.3 - Propriedades mecânicas do PLA impresso.	52
Tabela 5.4 – Condições reológicas de impressão 3D para o PLA.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM - Manufatura aditiva

CAD - Computer aided design

FDM - Modelagem por deposição fundida

ABS - Acrilonitrila butadieno

PLA - Poli (ácido láctico)

ROP - Polimerização por abertura de anel

PLLA - Poli (L - ácido láctico)

PDLA - Poli (D - ácido láctico)

PDLLA - Poli (L, D ácido láctico)

CO₂ - Dióxido de carbono

O₂ - Oxigênio

N₂ - Nitrogênio

H₂O - Água

PS - Poliestireno

PET - Poli (tereftalato de etileno)

HDPE - Polietileno de alta densidade

PP - Polipropileno

τ - Tensão cisalhante

η - Viscosidade

$\dot{\gamma}$ - Taxa de cisalhamento

m - índice de consistência

n - índice de pseudoplasticidade

COMP - Moldagem por compressão

CAL - Calandragem

EXT - Extrusão

INJ - Injeção

PVC - Poli (cloreto de vinila)

PVC-BA - Poli (cloreto de vinila-co-acrilato de butila)

PVC-EHA - Poli (cloreto de vinila-co-Copolímeros de acrilato de 2-etilhexila)

v - Velocidade na saída do capilar

R - Raio do capilar

P - Pressão aplicada no polímero fundido para fluir no capilar

D - Diâmetro do capilar

L - Comprimento do capilar

γ_0 - Amplitude máxima de deformação cisalhante

ω - Frequência angular de oscilação

t - Tempo

$\dot{\gamma}_0$ - Amplitude máxima da taxa de cisalhamento

τ_0 - Amplitude máxima de tensão cisalhante

δ - Ângulo de defasagem em relação à deformação

G^* - Módulo complexo de cisalhamento

G' - Módulo de armazenamento

G'' - Módulo de perda

$\tan \delta$ - Coeficiente de amortecimento

$|G^*|$ - Magnitude do módulo complexo

η^* - Viscosidade complexa

η' - Viscosidade dinâmica

η'' - Viscosidade imaginária

SLA - Estereolitografia

SLS - Sinterização seletiva a laser

IJP - Impressão a jato de tinta

LOM - Fabricação de objetos laminados

LENS - Modelagem de rede projetada a laser

3DP - Impressão tridimensional

PA - Poliamida

ASA - Acrilonitrila estireno acrilado

PETG - Polietileno tereftalado glicol

PC - Policarbonato

η_0 - Viscosidade à taxa de cisalhamento 0

CTNano - Centro de Tecnologia em Nanomateriais

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

STL - Standard Triangle Language

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

DEMAT – Departamento de Engenharia de Materiais

IF – índice de fluidez

ASTM - American Society for Testing Materials

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 O Poli (Ácido Lático) - PLA	16
3.2 Reologia dos polímeros	18
3.2.1 <i>Propriedades reológicas no regime permanente</i>	19
3.2.2 <i>Propriedades reológicas no regime oscilatório</i>	23
3.3 Impressão 3D	28
3.3.1 <i>Modelagem por deposição de fundido (FDM)</i>	29
3.4 Parâmetros típicos de impressão 3D para o PLA	32
3.5 Propriedades reológicas básicas do PLA	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 Material	35
4.2 Procedimento do trabalho desenvolvido	35
4.3 Fabricação dos filamentos de PLA	36
4.4 Confeccção dos corpos de prova	37
4.4.1 <i>Disco com estrutura treliçada</i>	37
4.4.2 <i>Amostra padrão ensaio mecânico</i>	38
4.4.3 <i>Torre de temperatura e benchy</i>	38
4.5 Caracterização	40
4.5.1 <i>Análise reológica</i>	40
4.5.2 <i>Análise mecânica</i>	41
4.6 Análise visual	41
4.7 Parametrização do processo	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43

5.1	Análises reológicas do PLA	43
5.1.1	<i>Regime Permanente</i>	43
5.1.2	<i>Regime Oscilatório</i>	45
5.1.3	<i>Índice de fluidez</i>	51
5.2	Análise mecânica	51
5.3	Análise visual	54
5.4	Parametrização reológica da impressão 3D do PLA	59
6	CONCLUSÕES	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Os processos de manufatura aditiva (AM) vem sendo cada vez mais empregados por diversos setores industriais, uma variedade de técnicas é empregada na impressão 3D, como é conhecida popularmente a AM. Essas técnicas possibilitam a fabricação de produtos complexos e personalizados, podendo utilizar polímeros, metais, compósitos e cerâmicas (BHAVSAR et al., 2020).

Um das técnicas mais utilizadas é a modelagem por deposição fundida (FDM), ela é baseada em extrusão e consiste na alimentação de um filamento sólido através de sistemas de engrenagens para o equipamento passando por um bico quente onde é fundido e empurrado para fora sendo depositado na base (XU et al., 2020). Este bico se move nas direções X, Y e Z e vai depositando o material camada por camada na forma do produto que é projetada através de um arquivo com dados feito por computador (CAD) (MOHAMED; MASSOD; BHOWMIK, 2015; SILVA et al., 2021).

As matérias primas mais comumente utilizadas na FDM são os termoplásticos amorfos, sendo a acrilonitrila butadieno estireno (ABS) o mais utilizado seguido pelo poli (ácido láctico) (PLA) (DI LORENZO, 2018). O PLA é um polímero termoplástico produzido a partir do ácido láctico, ele é biodegradável e “bio-based”, derivado da fermentação do amido de milho, cana-de-açúcar, batata, beterraba entre outras (SAINI; ARORA; KUMAR, 2016).

Devido às suas propriedades térmicas e mecânicas, além de propriedades de barreira e ópticas, o PLA foi exaustivamente estudado para diversas aplicações, desde material compostável de alto desempenho até a “scaffolds” para engenharia de tecidos, gerando diversas possibilidades para novas aplicações como material de engenharia. Entretanto, apesar dos diversos estudos que caracterizam os produtos finais da impressão do PLA pela técnica de FDM, o conhecimento dos parâmetros de processamento requer aprimoramento. A falta de padronização e estudo dos parâmetros que ditam o processo acaba restringindo a industrialização e o desenvolvimento da técnica (DI LORENZO; ANDROSCH, 2018; VALERGA et al., 2017).

Por ser um processo de extrusão por fusão de menor escala, as características reológicas do material são importantes para o entendimento do processo, pois os materiais são sujeitos à diversos tipos de deformação e solicitações (BRETAS; D'ÁVILA, 2005; LEE et al., 2020). Desse modo, parâmetros do processo como geometria da peça a ser produzida, diâmetro do bico, taxa de fluxo, velocidade de deposição, orientação da construção, condições

de temperatura como temperatura ambiente, temperatura de extrusão e temperatura da base influenciam no processamento, além de alterar as propriedades dos produtos finais (POPESCU et al., 2018).

Projetos estatísticos e técnicas de otimização tem sido utilizado por pesquisadores para analisar parâmetros de processamento a fim de otimizar o processo, sendo a maioria focada em melhorar rugosidade superficial, precisão dimensional e as propriedades mecânicas da peça (MOHAMED; MASSOD; BHOWMIK, 2015). Torres et al (2016) utilizaram design de experimentos (DoE) para analisar diferentes configurações de FDM para impressão de PLA. Yang et al (2019) basearam em um modelo empírico para chegarem a uma combinação de parâmetros ideais de processo.

Das et al (2021) discutiram sobre o comportamento reológico, térmico e de fluxo do polímero no bico de impressão e como ele é influenciado pela taxa de alimentação e a temperatura dentro da extrusora. Relataram como a medição de perfis de temperatura, pressão e velocidade dentro da extrusora são essenciais para compreender o processo e, conseqüentemente, como as propriedades serão afetadas.

Apesar dos diversos estudos, não há ainda parâmetros ideais que incluem todos os materiais e as condições de operação da FDM devem ser estabelecidas de acordo com a aplicação da peça, dificultando ainda mais uma padronização do mesmo. Além disso, não há muitos estudos que visam otimizar parâmetros de processo que são dependentes das propriedades dos materiais (MOHAMED; MASSOD; BHOWMIK, 2015).

Nesta acepção, propõe-se a parametrização reológica da impressão 3D por FDM para o PLA visando a padronização o processo para o mesmo afim de desenvolver a produção de peças em 3D com maior reprodutibilidade e podendo utilizá-lo mais amplamente na indústria.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste estudo foi realizar a parametrização reológica do PLA, determinando as taxas de cisalhamento e viscosidades ótimas para a impressão 3D e identificar onde o processamento de encaixa na curva reológica dos processamentos de materiais poliméricos.

2.2 Objetivos específicos

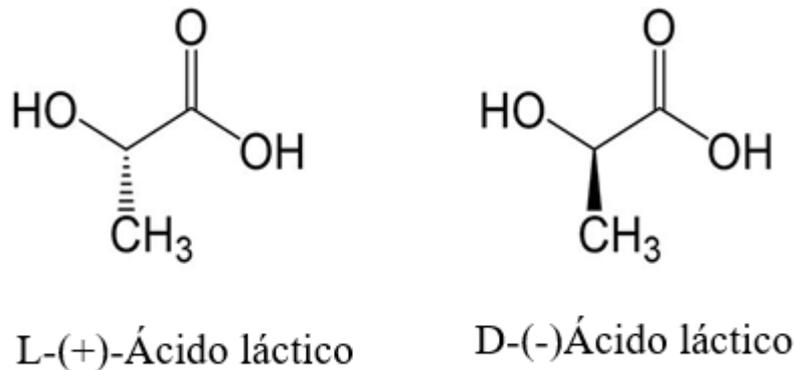
- ❖ Caracterizar a reologia em regime permanente e oscilatório do PLA em duas condições de processamento;
- ❖ Imprimir peças em 3D com o PLA em várias condições de processamento para avaliação visual;
- ❖ Determinar as taxas de cisalhamento do processamento afim de obter as taxas de cisalhamento ótimas para a impressão 3D;
- ❖ Determinar as viscosidades do PLA durante o processamento afim de obter as viscosidades ótimas para a impressão 3D;
- ❖ Parametrizar as principais variáveis reológicas do processo para a impressão 3D do PLA.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O Poli (Ácido Láctico) - PLA

O PLA é um polímero alifático derivado do ácido láctico, este pode ser sintetizado através de rotas de fermentação microbiana de carboidratos ou síntese química. Atualmente, a produção de ácido láctico por rotas de fermentação tem sido mais utilizada devido à aplicação de recursos renováveis para o mesmo. Devido à quiralidade de um carbono no ácido láctico conforme mostra a figura 3.1, na produção do PLA é possível obter polímeros enantioméricos (L ou D) e polímeros racêmicos, podendo assim apresentar diferentes características e propriedades. Duas rotas de produção são utilizadas para obter o PLA: a policondensação direta do ácido láctico e a polimerização por abertura de anel (ROP) (SINGHVI; ZINJARDE; GOKHALE, 2019; LIM; AURAS; RUBINO, 2008; DI LORENZO; ANDROSCH, 2018).

Figura 3.1 - Formas enantioméricas do ácido láctico.

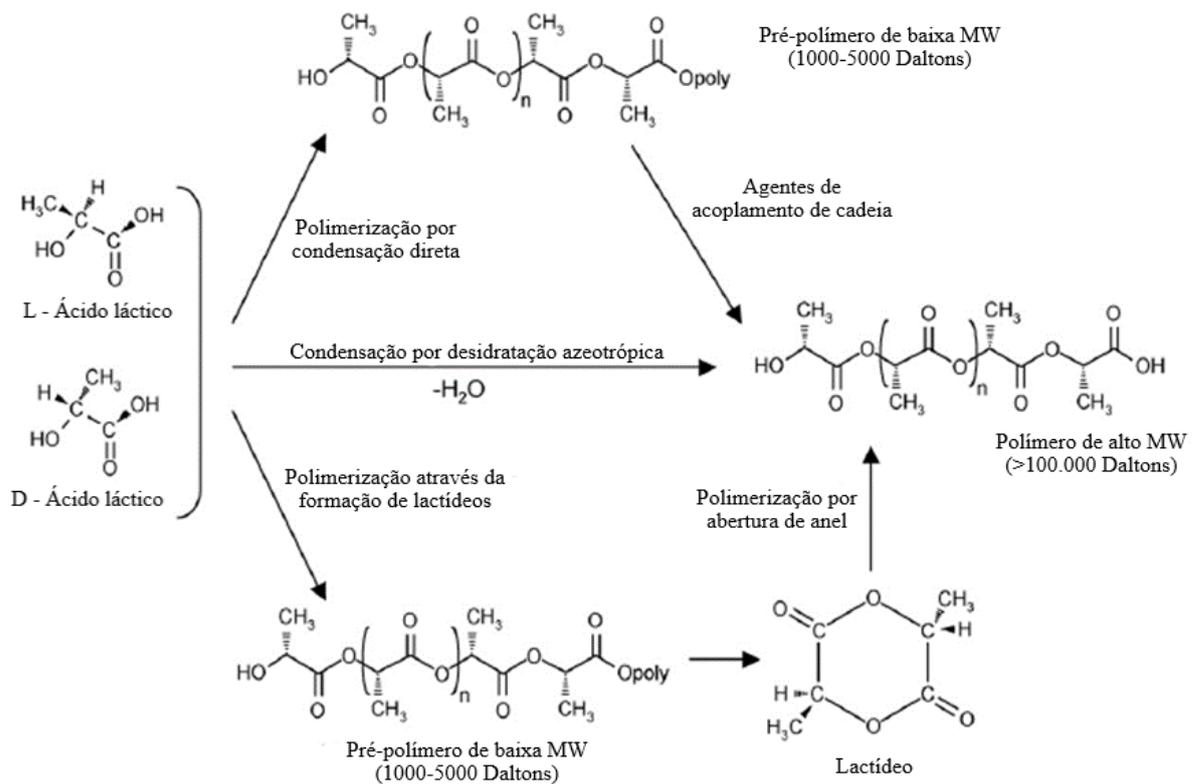


Fonte: Adaptado de CASALINI et al., 2019.

A produção por policondensação tem registros históricos de 1845 feito por Théophile-Jules Pelouze, mas foi em 1932 que Carothers, Dorough e Van Natta desenvolveram um método de polimerização do PLA, que foi patenteado por Du Pont em 1954. A partir da década de 90 houve um avanço na produção de PLA onde a Cagill Inc. produziu o Poli (L - ácido láctico) (PLLA) com alto peso molecular através da ROP em escala industrial a fim de expandir as aplicações já existentes na área biomédica para outras áreas. A descoberta de Ikada do Poli (D - ácido láctico) (PDLA) em 1987 também expandiu as possibilidades para o PLA e seus enantiômeros para produção industrial, além da produção de polímeros em blocos estéreo do PLLA e PDLA (MASUTANI; KIMURA, 2015; CAROTHERS; DOROUGH; VAN NATTA, 1932).

A polimerização por condensação consiste no aumento do tamanho das moléculas através da condensação sucessiva dos grupos funcionais reativos presentes na matéria prima, entretanto essa rota necessita maior tempo para formar cadeias mais longas, controle extremo das condições de reação e há formação de subprodutos. Para tanto, em escala industrial, a ROP é mais interessante pois ela consiste em abrir o anel do monômero gerando uma bifuncionalidade da molécula onde esta irá reagir consigo mesma formando a cadeia polimérica, nesta rota não há formação de subprodutos além tempos mais curtos e condições de processo mais simples (CANEVAROLO, 2006; CASALINI et al., 2019). As principais rotas de fabricação do PLA são mostradas na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Rotas de produção do PLA.



Fonte: Adaptado de LIM; AURAS; RUBINO, 2008.

Devido à estereoquímica do ácido láctico, na produção do PLA obtém-se homopolímeros PLLA e PDLA, o copolímero Poli (L,D ácido láctico) (PDLLA) também pode ser obtido como uma combinação dos dois. Os homopolímeros são polímeros semicristalinos e o copolímero geralmente é amorfo, o PLLA possui ponto de fusão de aproximadamente $170-180^\circ\text{C}$ e a adição de PDLA pode promover o aumento da mesma para cerca de $220-230^\circ\text{C}$, dessa forma uma termoestabilidade aprimorada é obtida, o que afeta

diretamente suas características físicas e propriedades mecânicas e reológicas, geralmente os PLAs comerciais são copolímeros. A cristalinidade do PDLA depende da quantidade de PLLA, onde acima de 90% o mesmo será cristalino e abaixo amorfo. (CASALINI et al., 2019; SINGHVI; ZINJARDE; GOKHALE, 2019; LIM; AURAS; RUBINO, 2008).

As propriedades do PLA são comparáveis aos polímeros à base de petróleo, podendo competir com eles em uma série de aplicações, entre elas estão boas propriedades ópticas, físicas, mecânicas e de barreira. O coeficiente de permeabilidade de dióxido carbono (CO_2), oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2) e água (H_2O) são inferiores ao do poliestireno (PS) mas superior ao do poli (tereftalato de etileno) (PET) e suas propriedades de barreira são comparáveis ao do PET. O PLA orientado possui melhor desempenho mecânico do que o PS orientado e comparável ao PET enquanto o não orientado possui fragilidade, mas boa resistência e rigidez, seus módulos de tração e flexão são maiores do que o polietileno de alta densidade (HDPE), polipropileno (PP) e PS, entretanto seus valores de resistência ao impacto e alongamento na ruptura são menores que os polímeros citados (LIM, AURAS, RUBINO, 2008). Além disso, o estudo da viscoelasticidade do polímero é importante para entender a capacidade de processamento e fluxo do mesmo. Em condições de alto cisalhamento o PLA, em todas suas configurações, possui comportamento pseudoplástico não newtoniano (SIN; TUEEN, 2019).

3.2 Reologia dos polímeros

O estudo de fluxo e deformação de um material e suas respostas frente à aplicação de tensão ou deformação é a ciência da Reologia. As propriedades reológicas definem: materiais viscosos, aqueles que dissipam todo o trabalho externo aplicado; materiais elásticos, aqueles que armazenam todo o trabalho externo aplicado; e materiais viscoelásticos, aqueles que dissipam e armazenam todo o trabalho externo aplicado. Os polímeros são exemplos de materiais viscoelásticos (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

Dentro da reologia, experimentos são realizados a fim de relacionar quantitativamente a força e a deformação do material e a equação que descreve tal relação é a equação constitutiva. Além disso, investigar a influência da estrutura e a composição do material e a temperatura e pressão a que esses são submetidos é importante para verificar como esses parâmetros afetam a equação constitutiva, entretanto essas relações só foram feitas para materiais mais simples como, por exemplo, Fluidos Newtonianos (DEALY; WISSBRUN, 1990).

3.2.1 Propriedades reológicas no regime permanente

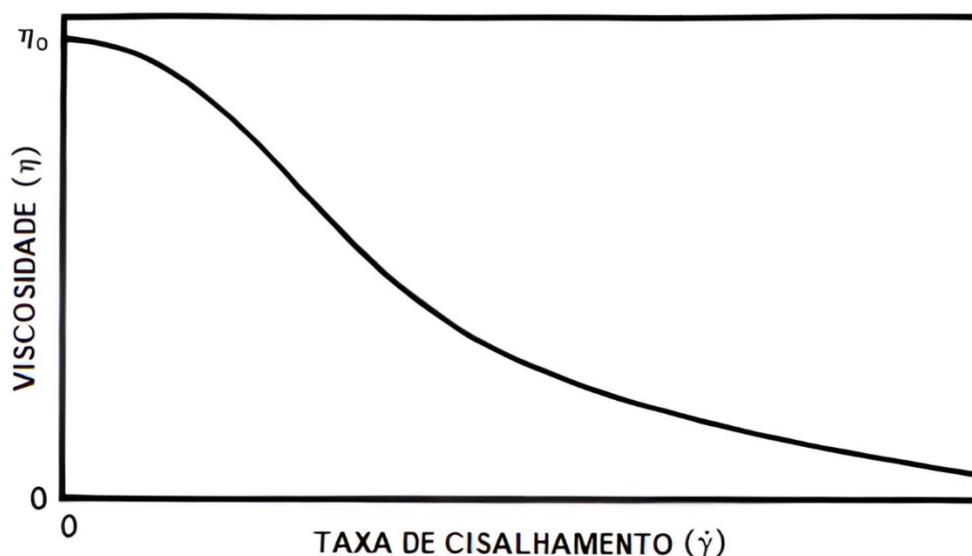
As propriedades reológicas em regime permanente são aquelas em que não tem dependência com o tempo, algumas delas podem ser obtidas através de medidas experimentais em fluxos de cisalhamento simples. Quando isto acontece, o material apresenta uma resistência ao fluxo que é representada pela grandeza da viscosidade, a viscosidade é uma propriedade do material e está relacionada à taxa de deformação e ela é a medida mais importante no processamento de polímeros fundidos (DEALY; WISSBRUN, 1990; BRETAS; D'ÁVILA, 2005). Ela é descrita em função da tensão cisalhante e da taxa de cisalhamento conforme a equação 3.1.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (3.1)$$

Onde: τ é a tensão cisalhante; η é a viscosidade; e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento.

Essa relação é linear e o material que possui essa viscosidade constante é chamado de Fluido Newtoniano. Entretanto, polímeros fundidos não possuem este comportamento e não obedecem a equação 3.1, eles são chamados de Fluidos não-Newtonianos. A figura 3.3 mostra a curva típica de viscosidade x taxa de cisalhamento para polímeros fundidos, nela a baixas taxas de cisalhamento tem-se um comportamento de fluido Newtoniano onde a viscosidade é constante e a taxas de cisalhamento intermediárias tem-se um comportamento não-Newtoniano onde a viscosidade não é mais constante (DEALY; WISSBRUN, 1990; BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

Figura 3.3 - Curva viscosidade x taxa de deformação para polímeros fundidos típicos.



Fonte: Adaptado de DEALY; WISSBRUN, 1990.

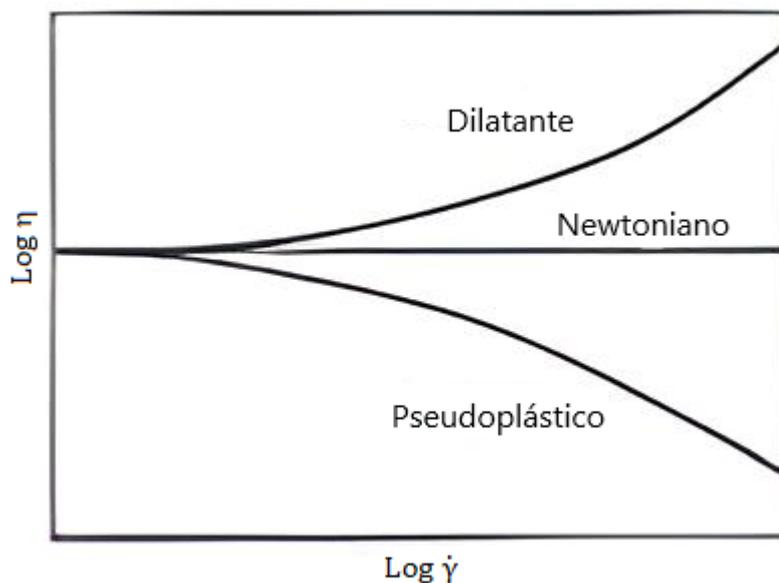
A região onde a viscosidade não é constante, tem-se a relação de decréscimo da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Essa relação pode ser descrita pela Lei das Potências conforme equação 3.2 (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

$$\eta = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \text{ ou } \log \eta = \log m + (n - 1) \log \dot{\gamma} \quad (3.2)$$

Onde: η é a viscosidade; m é o índice de consistência do material; $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento; n é o índice de pseudoplasticidade.

O índice n indica a medida de pseudoplasticidade do polímero em que $n = 1$ tem-se uma equação equivalente à equação 3.1 onde a viscosidade é constante e o polímero apresenta comportamento Newtoniano, $n < 1$ tem-se uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento onde o polímero apresenta comportamento pseudoplástico e $n > 1$ tem-se um aumento da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento onde o polímero apresenta comportamento dilatante (BRETAS; D'ÁVILA, 2005). A figura 3.4 mostra as relações descritas.

Figura 3.4 - Relações entre viscosidade e taxa de cisalhamento.

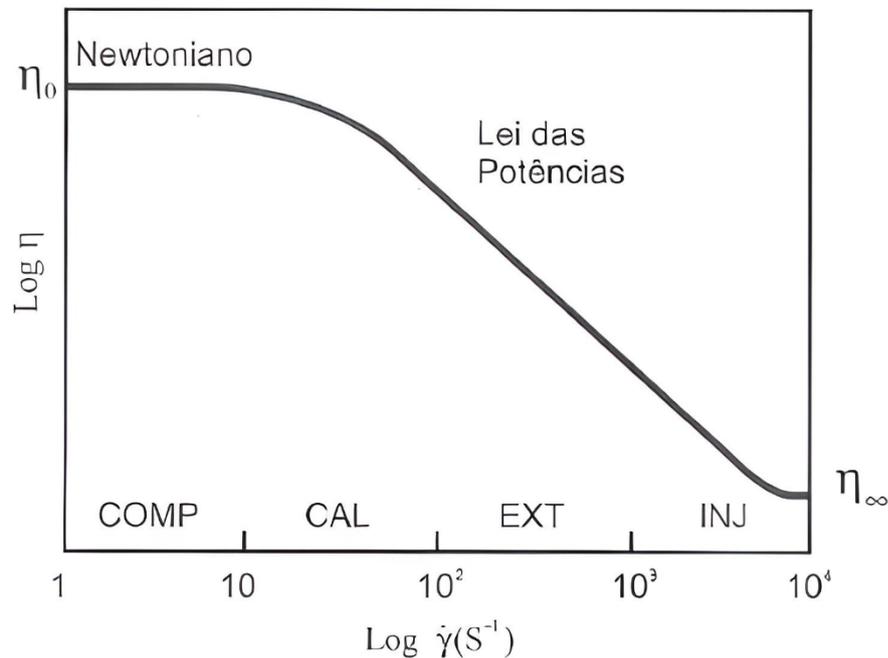


Fonte: BRETAS; D'ÁVILA, 2005.

Para compreender o comportamento do polímero durante o processamento e determinar condições ideais, levantar as propriedades reológicas através de dados experimentais confiáveis é de suma importância. A medição das mesmas deve ser feita em condições similares às do processamento para ter resultados próximos e confiáveis de modo que é possível levantar as condições que podem ser usadas para controlar tanto as operações de processamento quanto a síntese do polímero (BRETAS; D'ÁVILA, 2005; HAN, 2007). A

figura 3.5 mostra alguns processamentos na curva típica de viscosidade x taxa de cisalhamento de acordo com a taxa de cisalhamento empregada em cada processo, pode-se observar que o processamento de impressão 3D não está presente.

Figura 3.5 - Curva típica viscosidade x taxas de cisalhamento e intervalos de taxas de cisalhamento para alguns processamentos.



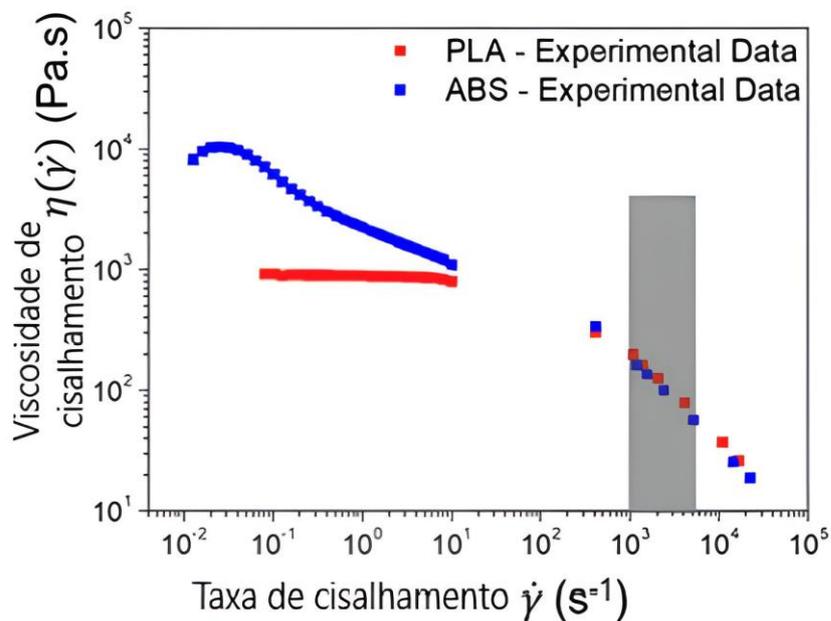
COMP - moldagem por compressão; CAL - Calandragem; EXT - Extrusão; INJ - Moldagem por Injeção.
 Fonte: BRETAS; D'ÁVILA, 2005.

Para fazer o levantamento das relações entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento a técnica experimental utilizada é a reometria. As mais comuns são baseadas na aplicação mecânica de uma tensão ou uma taxa de cisalhamento como na reometria capilar, de placas paralelas, de cone-placa e de cilindros concêntricos. A reometria capilar consiste em uma medida de vazão através de um tubo feita por uma pressão, ela é utilizada para taxas de cisalhamento médias e elevadas, acima de 10s^{-1} . As reometrias de placas paralelas e cone-placa consistem em uma imposição de fluxo de arraste entre duas placas onde há uma rotação da placa superior, elas são utilizadas para medir viscosidade em baixas taxas de cisalhamento, abaixo de 100s^{-1} . A reometria de cilindros concêntricos consiste em uma folga entre dois cilindros coaxiais e esta é estreita suficiente para durante a rotação do cilindro interno gerar um fluxo de arraste com uma taxa de cisalhamento quase constante (BRETAS; D'ÁVILA, 2005; ZHANG; CHEN; ZENG, 2020).

Geralmente os processamentos de polímeros possuem taxas de cisalhamento elevadas nas quais a reometria capilar seria ideal para obter os valores de viscosidade mais próximos ao real, entretanto esta técnica é limitada em relação a obtenção do patamar Newtoniano devido às suas altas taxas de cisalhamento fazendo com que uma análise com a técnica de placas paralelas seja necessária para obter essas informações. Além disso, a reometria de placas paralelas permite medir propriedades em regime transiente e em regime oscilatório, em fluxo permanente de cisalhamento e em fluxo oscilatório e, portanto, pode fornecer uma caracterização reológica completa (BRETAS; D'ÁVILA, 2005; DEALY; WISSBRUN, 1990).

Sanches et al (2019) utilizaram a reometria capilar e a reometria de placas paralelas para caracterizar o PLA e o ABS, os resultados mostraram que o comportamento reológico do PLA é típico de materiais termoplásticos com um platô Newtoniano a baixas taxas de cisalhamento e um comportamento pseudoplástico a altas taxas de cisalhamento e que o ABS possui viscosidade 10 vezes maior que o PLA em baixas taxas de cisalhamento conforme mostra a figura 3.6. Eles concluíram que, para a impressão 3D, os valores de viscosidade devem ser baixos, mas não tanto para a temperatura de trabalho não afetar na formato da peça durante a deposição do material na base da impressora e que o comportamento elástico deve ser alto suficiente para evitar a deformação das camadas depositadas após o relaxamento das cadeias poliméricas, mostrando assim a importância do comportamento reológico do material durante o processamento.

Figura 3.6 - Curva típica viscosidade x taxas de cisalhamento do PLA e ABS obtida experimentalmente.



Fonte: Adaptado de SANCHEZ et al., 2019.

Calafel et al (2018) realizaram a caracterização reológica do Poli (cloreto de vinila) (PVC), poli (cloreto de vinila-co-acrilato de butila) (PVC-BA) e poli (cloreto de vinila-co-Copolímeros de acrilato de 2-etilhexila) (PVC-EHA) através do reômetro de placas paralelas a fim de analisar as condições de operação da impressão 3D dos mesmos, eles analisaram as condições reológicas para a impressão utilizando uma abordagem que supõe um polímero fundido que obedece a lei das potências.

Analisando os parâmetros reológicos do fluxo do capilar, a taxa de cisalhamento na parede do capilar é diretamente proporcional à velocidade na saída da mesma conforme a Equação 3.3 (CALAFEL et al., 2018).

$$\dot{\gamma} = \frac{3n + 1}{4n} \cdot \frac{4v}{R} \quad (3.3)$$

Onde: $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento; n é o índice de pseudoplasticidade; v é a velocidade na saída do capilar; e R é o raio da capilar.

A pressão (P) aplicada pra fazer o polímero fundido fluir através do capilar está relacionada à tensão de cisalhamento na parede do mesmo conforme a Equação 3.4 (CALAFEL et al., 2018).

$$\tau = P \cdot \frac{D}{4L} \quad (3.4)$$

Onde: τ é a tensão de cisalhamento; D é o diâmetro do capilar; e L é o comprimento do capilar.

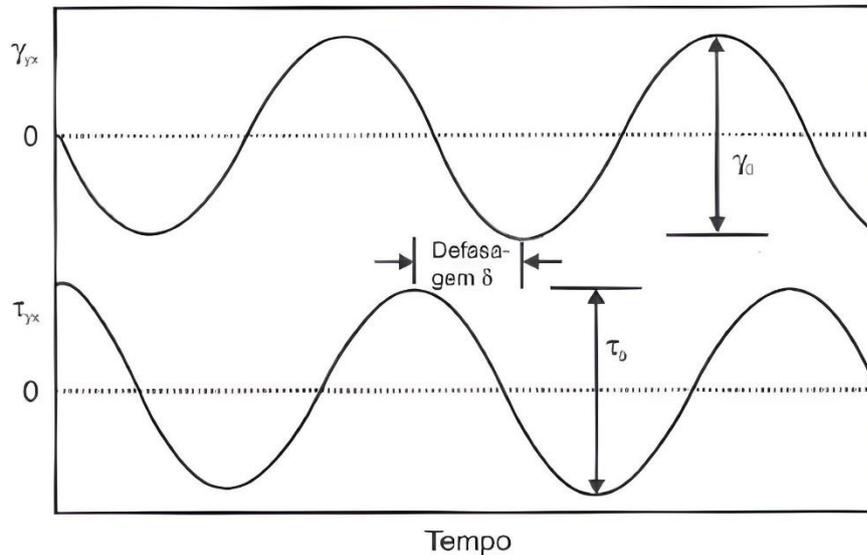
Desse modo é possível fazer uma contextualização dos resultados da reometria e as condições de processamento da impressão 3D, sendo possível instituir pré-requisitos para a impressão 3D de forma viável (CALAFEL et al., 2018). Apesar dos estudos serem direcionados para certos polímeros, é possível fazer a extrapolação para outros polímeros a fim de fazer o levantamento de tais condições.

3.2.2 Propriedades reológicas no regime oscilatório

Os polímeros apresentam características de fluido viscoso e sólido elástico ao mesmo tempo, esse comportamento é definido como viscoelasticidade, sendo assim, ao solicitar o polímero, há uma defasagem entre a solicitação e a resposta. Durante uma solicitação, a parte elástica sofre deformação proporcional à tensão aplicada enquanto na parte viscosa a tensão é proporcional à taxa da deformação. Portanto para caracterizar as propriedades viscoelásticas dos polímeros, este é submetido a uma tensão (ou deformação) oscilatória, onde esta varia com a frequência e, para garantir medidas dentro do regime de viscoelasticidade linear, é

necessário que a amplitude da tensão/deformação seja pequena suficiente. Devido a viscoelasticidade dos polímeros e a pequena amplitude de deformação, haverá uma defasagem entre a tensão e deformação em uma mesma frequência conforme mostra figura 3.7 (CANEVAROLO, 2006; BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

Figura 3.7 - Fluxo oscilatório em cisalhamento.



Fonte: BRETAS; D'ÁVILA, 2005.

A técnica de placas paralelas pode ser utilizada para obter as propriedades em regime oscilatório, onde a placa superior movimenta de forma oscilatória. Nesse regime considera-se um fluxo onde a deformação varia com o tempo de forma senoidal (ou cossenoidal), sendo assim essa deformação pode ser expressa conforme equação 3.5. Para determinar a taxa de cisalhamento, deriva-se a equação 3.5 e ela pode ser expressa conforme equação 3.6 (BRETAS; D'ÁVILA, 2005; HAN, 2007).

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (3.5)$$

$$\dot{\gamma} = \gamma_0 i \omega e^{i\omega t} = \dot{\gamma}_0 i e^{i\omega t} \quad (3.6)$$

Onde: γ_0 é amplitude de deformação; ω é a frequência; $\dot{\gamma}_0$ é a amplitude da taxa de cisalhamento.

Conforme mostra a figura 3.7, a tensão de cisalhamento oscilará em uma mesma frequência, entretanto ela estará fora de fase e pode ser expressa pela equação 3.7 (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

$$\tau(t) = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (3.7)$$

Onde: τ_0 é a amplitude de tensão de cisalhamento; e δ é o ângulo de defasagem em relação à deformação.

Para descrever o comportamento viscoelástico é preciso fazer algumas relações das equações anteriores, a primeira delas é a relação entre a tensão e a deformação, então dividindo-se a equação 3.7 pela equação 3.5 tem-se a equação 3.8, onde ela define o módulo complexo de cisalhamento (G^*) (BRETAS; D'ÁVILA, 2005; DEALY; WISSBRUN, 1990; HAN, 2007).

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \right] + i \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \right] \quad (3.8)$$

Os termos em colchetes da equação 3.8 podem ser definidos através da relação da amplitude e da mudança de fase definindo assim os conceitos de módulo de armazenamento (G') e de módulo de perda (G'') conforme equações 3.9 e 3.10, respectivamente (DEALY; WISSBRUN, 1990).

$$G' = \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \right] \quad (3.9)$$

$$G'' = \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \right] \quad (3.10)$$

Usualmente, as relações descritas na equação 8 são expressas como uma quantidade complexa. Para G^* , definido na equação 3.11, apesar do fornecimento de duas grandezas G' e G'' independentes, é possível fazer uma razão entre elas que é chamada de coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) conforme mostra equação 3.12, que relaciona essas propriedades tornando-as dependentes (BRETAS; D'ÁVILA, 2005; FERRY, 1980).

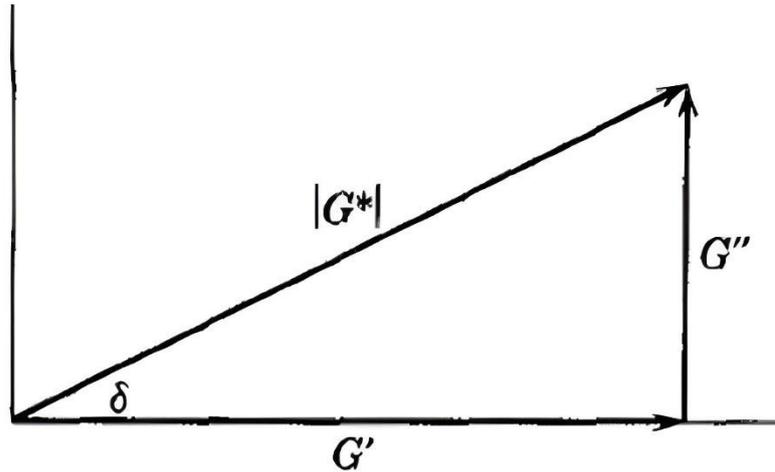
$$G^* = G' + iG'' \quad (3.11)$$

$$\frac{G''}{G'} = \tan\delta \quad (3.12)$$

Uma resolução vetorial, pode ser obtida através da equação 3.13, a chamada de magnitude do módulo complexo ($|G^*|$), como mostra a figura 3.8 (BRETAS; D'ÁVILA, 2005; FERRY, 1980).

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (3.13)$$

Figura 3.8 - Resolução vetorial dos componentes do módulo complexo.



Fonte: Adaptado de FERRY, 1980.

A segunda relação está associada à tensão e a taxa de cisalhamento, então dividindo-se a equação 3.7 pela equação 3.6, tem-se a equação 3.14, esta define a viscosidade complexa (η^*) (BRETAS; D'ÁVILA, 2005; DEALY; WISSBRUN, 1990; HAN, 2007).

$$\eta^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0 i} e^{i\delta} = \left[\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \text{sen}(\delta) \right] + i \left[\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \text{cos}(\delta) \right] \quad (3.14)$$

Os termos em colchetes da equação 3.14 podem ser definidos de acordo com as equações 3.15 e 3.16, em que uma é a viscosidade dinâmica (η') e a outra é a viscosidade imaginária (η''), respectivamente (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

$$\eta' = \left[\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \text{sen}(\delta) \right] \quad (3.15)$$

$$\eta'' = \left[\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \text{cos}(\delta) \right] \quad (3.16)$$

Analogamente ao módulo complexo, tem-se a viscosidade complexa conforme a equação 3.17, que fornece η' e η'' . A relação entre elas é oposta ao mostrado no módulo complexo e estão descritas nas equações 3.18 e 3.19, respectivamente (FERRY, 1980).

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (3.17)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (3.18)$$

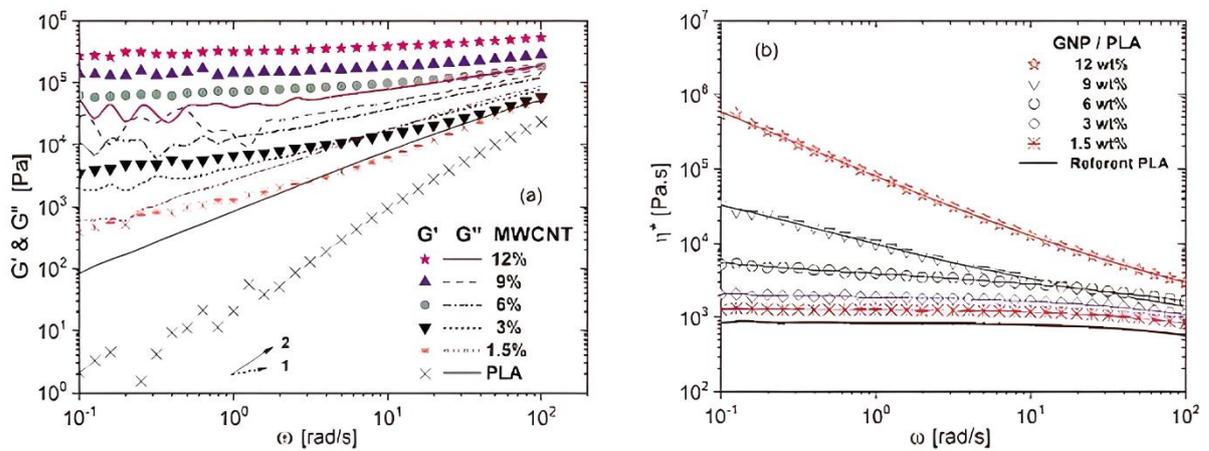
$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (3.19)$$

Portanto, através das relações matemáticas descritas, é possível obter as propriedades viscoelásticas lineares do material, ou seja, as propriedades elásticas e viscosas. As propriedades G' e G'' são relacionadas aos módulos de armazenamento e de perda em

cisalhamento, respectivamente, em que a primeira é associada à contribuição elástica e está em fase com a deformação e a segunda é associada à contribuição viscosa do material e está fora de fase com a deformação. Já as propriedades η' e η'' são relacionadas à viscosidade dinâmica e imaginária, respectivamente, em que a primeira é associada à contribuição viscosa e a segunda à contribuição elástica (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

Ivanova e Kotsilkova (2018) fizeram um estudo reológico de nanocompósitos de PLA com nanotubos de carbono investigando as propriedades em regime oscilatório através do reômetro de placas paralelas, conforme mostra figura 3.9, para determinar o efeito dos nanotubos de carbono na resposta viscoelástica do PLA. O gráfico demonstra o efeito das partículas sobre a viscosidade complexa e os módulos de armazenamento e de perda.

Figura 3.9 - Resultados caracterização viscoelásticas.



Fonte: Adaptado de IVANOVA e KOTSILKOVA, 2018.

Spinelli et al (2019) também utilizaram da mesma técnica para caracterizar o mesmo sistema de nanotubos de carbono com PLA observando o comportamento reológico do PLA puro e comparando-o com os sistemas de nanotubo de carbono e nanoplaquetas de grafeno. Calafel et al (2018) investigaram a adesão das camadas impressas dos polímeros e blendas estudados através dos resultados da caracterização reológica no regime oscilatório, relatando que a mesma é relacionada à capacidade de difusão intercambiada das cadeias, que acontece na região viscoelástica de fluxo ou final. Essa região é caracterizada por $G'' > G'$ de modo que o módulo viscoso predomina sobre o módulo elástico dissipando energia, sendo assim para as cadeias serem capazes de se difundir em larga escala é preciso que esteja nessa região, de modo que as temperaturas do processo devem ser tais que apresentem uma zona viscoelástica terminal obtendo assim a coalescência das camadas.

Para tanto, o comportamento reológico dos polímeros durante a impressão 3D é de suma importância para obter melhorias no processo, além disso a compreensão do processo e a relação dele com o comportamento reológico podem ajudar a superar as deficiências existentes no processamento (MACKAY, 2018).

3.3 Impressão 3D

A impressão 3D, também conhecida como AM, consiste no processamento de estruturas que são construídas camada por camada por meio de um arquivo de projeto feito por programas computacionais como os softwares “computer aided design” (CAD). Inicialmente as peças são projetadas no CAD e exportadas em formato compatível com o equipamento de impressão. Este arquivo então é dividido em muitas camadas 2D em ambiente virtual que é responsável pelo caminho percorrido da ferramenta durante a construção (WANG et al., 2017; BOSE et al., 2018).

Com existência desde a década de 1980, a primeira tecnologia desenvolvida foi por Charles "Chuck" Hull, cofundador da 3D Systems, que inventou a estereolitografia (SLA) em 1983. Dr. Carl Deckard desenvolveu em seguida a sinterização a laser (SLS) em 1987 e, por fim, em 1989 Scott Crump desenvolveu a modelagem por deposição fundida (FDM), este último fundou posteriormente a Stratasys. As duas empresas permanecem fortes no mercado da indústria de impressão 3D (HUANG et al., 2013; CHENG et al., 2016).

A tecnologia de AM obteve um grande progresso desde então, com perspectiva de que ela será capaz de revolucionar as indústrias de manufatura. Existem várias técnicas que são empregadas na manufatura aditiva como: Modelagem por deposição de fundida (FDM), Impressão a jato de tinta (IJP), Fabricação de objetos laminados (LOM), Modelagem de rede projetada a laser (LENS), Estereolitografia (SLA), Sinterização a laser (SLS) e Impressão tridimensional (3DP) (HUANG et al., 2013; CHENG et al., 2016).

Apesar de existir desde a década de 80, a impressão 3D só foi efetivamente utilizada nas indústrias nos últimos anos, isto porque houve uma grande evolução da técnica quando as patentes anteriores venceram possibilitando a acessibilidade e desenvolvimento dessa tecnologia. Além disso pode-se listar diversas vantagens em relação aos processamentos convencionais como: pouco desperdício de material, liberdade de design e automação, produtos com geometria complexa e alta precisão e personalização (NGO et al., 2018).

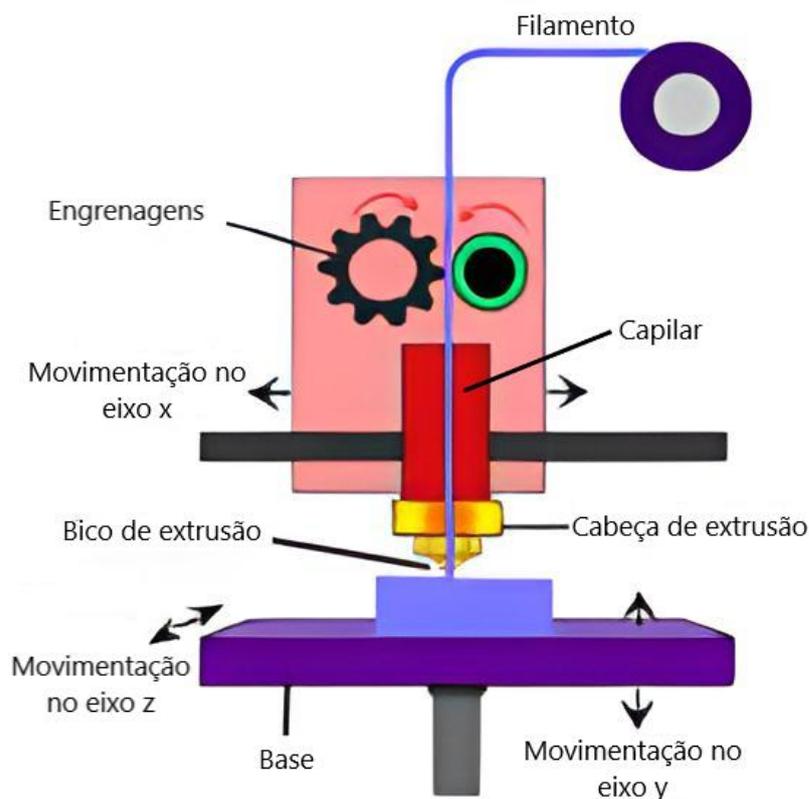
Ainda que existam diversas vantagens apresentadas para a impressão 3D, há uma limitação muito grande de seu uso em larga escala, isto porque as propriedades mecânicas das peças produzidas ainda são menores do que as que são produzidas por processamentos

convencionais. Além disso, a limitação de materiais, a anisotropia e os defeitos resultantes do processamento também são desafios deste processamento. Para tanto, os parâmetros do processo de impressão são essenciais para entender e contornar essas limitações, além das propriedades dos materiais como as propriedades reológicas dos mesmos e, portanto, muitos estudos ainda precisam ser feitos para o desenvolvimento da técnica (NGO et al., 2018).

3.3.1 Modelagem por deposição de fundido (FDM)

A FDM é a técnica de impressão 3D mais popular, introduzida pela Stratasys Corporation, ela tem crescido rapidamente nos últimos anos. O processo consiste na extrusão de um filamento, normalmente termoplástico, que é alimentado para uma cabeça de extrusão, por meio de engrenagens, onde o filamento é fundido, a parte sólida do filamento então atua como um pistão e empurra o fundido através de um bico de extrusão que se movimenta nos eixos x, y e z, pré-programados de acordo com o projeto CAD desejado. O material então é depositado camada por camada em uma base, conforme figura 3.10 (FUNMAYOR et al., 2019; RAHIM; ABDULLAH; AKIL, 2019; XU et al., 2020).

Figura 3.10 - Representação esquemática da técnica FDM.



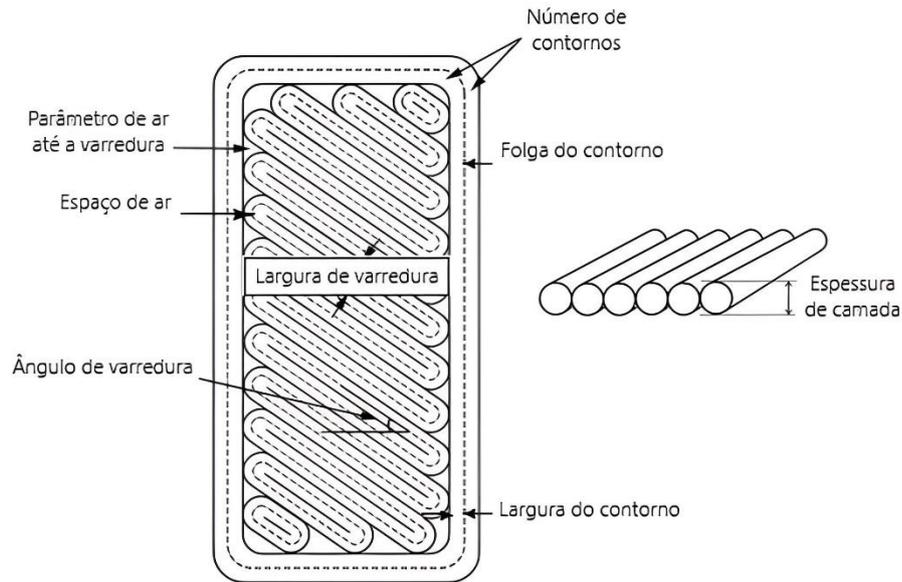
Fonte: Adaptado de RAHIM, ABDULLAH E AKIL, 2019.

Existem uma gama de materiais que podem ser utilizados no processo FDM como: acrilonitrila butadieno estireno (ABS), poli (ácido láctico) (PLA), poliamida (PA), acrilonitrila estireno acrilado (ASA), tereftalato de polietileno (PET), polietileno tereftalado glicol (PETG) e policarbonato (PC). Entretanto, para o sucesso da técnica, é preciso uma seleção adequada de materiais, além de uma configuração correta dos parâmetros de processamento (RAHIM; ABDULLAH; AKIL, 2019).

Os parâmetros de processamento influenciam diretamente as propriedades mecânicas finais da peça, portanto o estudo deles é fundamental para o entendimento da técnica e o seu sucesso (GEBISA; LEMU, 2019). Alguns desses parâmetros serão apresentados a seguir e exibidos na figura 3.11:

- ❖ Orientação de construção: é a maneira como a deposição é feita na base em relação aos eixos x, y, z;
- ❖ Espessura da camada: é a espessura da camada depositada na base e depende do material e do diâmetro do bico de extrusão;
- ❖ Espaço de ar: é o espaçamento vazio entre os caminhos;
- ❖ Ângulo de varredura: é o ângulo padrão de varredura em relação ao eixo x na camada inferior e ele varia de 0° a 90°, geralmente;
- ❖ Largura da varredura: é a largura depositada do material na varredura e ela varia de acordo com o diâmetro do bico de extrusão;
- ❖ Largura do contorno: é a largura depositada do material que circunda as curvas da peça;
- ❖ Número de contornos: é a quantidade de contornos que circundam as curvas da peça;
- ❖ Folga de contorno: é a folga entre os contornos que circundam as curvas da peça quando são múltiplos;
- ❖ Perímetro de ar até varredura: é o vazio entre o contorno mais interno e a borda do preenchimento dentro do contorno.

Figura 3.11 - Parâmetros Impressão 3D.



Fonte: Adaptado de RAHIM, ABDULLAH E AKIL, 2019.

Outros parâmetros podem ser descritos como o estilo de construção, que define como será o preenchimento da peça, sendo eles sólido normal onde o preenchimento é completo, sólido escasso onde o preenchimento deixa espaços vazios e o volume de material é minimizado e a varredura é unidirecional e sólido duplo denso escasso que é semelhante ao sólido escasso, porém a varredura é em hachuras. O fator de contração que é o fator de contração aplicado nos eixos x, y e z; e o estilo de suporte que consiste na sustentação da peça durante o processo (MOHAMED; MASOOD; BHOWMIK, 2015).

Esses parâmetros influenciam diretamente as propriedades mecânicas da peça produzida, além de serem cruciais para a melhoria de rugosidade superficial, precisão dimensional, comportamento do material e tempo de construção. Muitas pesquisas estão sendo feitas para otimizar esses parâmetros a fim de obter melhores resultados, sendo o material com maior número de pesquisa o ABS. Apesar disso, ainda não há condições ideais para todos os tipos de material ou de peça. Os problemas gerados na técnica FDM como anisotropia, defeitos, falta de adesão entre camadas e de preenchimento ainda são limitações que precisam de mais estudos (GEBISA; LEMU, 2019; MOHAMED; MASOOD; BHOWMIK, 2015).

Além disso, o comportamento reológico do material se torna uma fonte de informação essencial para o processo FDM, pois podem afetar diretamente as configurações de parâmetros dele. Desse modo, pode-se chegar a peças produzidas com melhor qualidade no

geral. Entretanto, ainda há poucos trabalhos publicados sobre a avaliação do comportamento de fluxo de acordo com as taxas de cisalhamento do processo, possibilitando uma otimização do processo e o acesso a uma janela de impressão mais precisa (MOHAMED; MASOOD; BHOWMIK, 2015; RAHIM; ABDULLAH; AKIL, 2019).

3.4 Parâmetros típicos de impressão 3D para o PLA

Sendo os parâmetros de impressão 3D essenciais para uma boa qualidade da peça, muitos estudos vêm sendo feitos afim de produzir peças com ótima qualidade modificando os parâmetros de modo a obter os parâmetros ideais (ABEYKOON; SRI-AMPHORN; FERNANDO, 2020). Dessa forma, considerando o termoplástico PLA, têm-se uma relação típica dos parâmetros conforme mostrado na Tabela 3.1 (SHANMUGAM et al, 2021).

Tabela 3.1 - Parâmetros típicos da impressão 3D para o PLA.

Diâmetro do bico (mm)	Temperatura de impressão (°C)	Temperatura da mesa (°C)	Velocidade (mm/s)	Espessura da camada (mm)
0,4	220	70	90	0,34
0,4	210	-	-	-
0,4	230-275	-	30	0,19
0,4	200-230	50	30	-
0,5	188	50	60	0,4
0,5	180	-	-	0,1
0,6	200	50	40	0,1
0,8	230	60	30	0,4
1	-	110	-	-
0,4	200	80	-	-
0,4	200	60	30	0,3
0,4	180	40	-	1,5
0,3	220	-	60	1,75
0,8	220	60	60	1,75
0,4	210	90	80	1,75
0,4	220	-	36	1,7

Fonte: Adaptado de SHANMUGAM et al, 2021.

Sendo assim pode-se determinar uma faixa de parâmetros que podem ser utilizados durante a impressão através da literatura e também de especificações técnicas de fornecedor do filamento de PLA para impressão 3D conforme exibido na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Faixa de parâmetros típicos da impressão 3D.

Parâmetros	SHANMUGAM et al, 2021	Silva, 2020	3Dfila
Diâmetro do bico	0,3 – 1 (mm)	-	-
Temperatura de impressão	180 – 275 (°C)	205°C	195 - 230 (°C)
Temperatura da mesa	0 – 110 (°C)	60°C	até 60 (°C) - opcional
Velocidade	30 – 90 (mm/s)	20 – 100 (mm/s)	40 - 150 (mm/s)
Espessura da camada	0,1 - 1,75 (mm)	0,3 (mm)	-

Fonte: Adaptado de SHANMUGAM et al, 2021; SILVA, 2020; 3DFila, 2022.

3.5 Propriedades reológicas básicas do PLA

Analisar o comportamento viscoelástico de polímeros é importante, para o PLA uma limitação de sua análise é a baixa termoestabilidade do material resultando em uma degradação durante os ensaios reológicos. Além disso, devido a estereoquímica do PLA, a linearidade ou ramificações da cadeia são pontos de atenção durante a análise (DI LORENZA; ANDROSCH, 2018; AURAS et al, 2010).

Os polímeros fundidos, em sua maioria, apresentam comportamento Newtoniano em taxas de cisalhamento muito baixas ou muito elevadas, enquanto em taxas intermediárias apresentam comportamento Não-Newtoniano. Dessa forma, a Lei das Potências pode descrever o comportamento Não-Newtoniano de acordo com a equação 3.2 (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

Sendo viscoelástico quando fundido, o PLA se comporta como fluido Não Newtoniano, de modo que há um fluxo viscoso relacionado ao deslizamento de cadeias, que é irreversível, e uma deformação elástica relacionada ao emaranhamento molecular, que é reversível (FANG; HANNA, 1999).

O modelo de Lei das Potências é capaz de descrever o comportamento do material sob fluxo, dessa forma muitos artigos o utilizam para estudar o comportamento do material na impressão 3D. Este modelo fornece informações de pseudoplasticidade através índice n e também de consistência através do m . Além disso, pode-se também utilizar outros modelos para levantamentos dos dados (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

Sanches (2018) levantou os valores do índice de pseudoplasticidade do PLA a 210°C através da reometria capilar de acordo com o ajuste de lei das potências, obtendo os valores de n e também m , além da viscosidade à taxa de cisalhamento 0 (η_0) de acordo com os ajustes de Carreau-Yassuda e Ellis e Cross, que são modelos matemáticos que descrevem o comportamento do material em todas as regiões da curva reológica de viscosidade versus taxa de cisalhamento, conforme mostra a tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Dados reológicos do PLA.

n	m	η_0 (Pa. s)	
		Carreau-Yassuda	Ellis e Cross
0,35	11.680	928	935

Fonte: Adaptado de SANCHEZ, 2018.

Por serem altamente dependentes da temperatura, massa molar e taxa de cisalhamento, as propriedades reológicas do PLA podem ajudar a compreender a resposta do mesmo durante o processamento sob diversas taxas de cisalhamento e temperaturas (NOFAR; SALEHIYAN; RAY, 2019). Dessa forma, Xie et al (2019) levantou o índice n do PLA relacionando o mesmo com as taxas de cisalhamento aplicadas ao polímero fundido conforme mostra a tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Índice da Lei das Potências para o PLA de acordo com a taxa de cisalhamento.

$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	n
50	0,504
100	0,428
200	0,372
500	0,317
800	0,295
1000	0,286
2000	0,259
3000	0,246

Fonte: Adaptado de XIE et al, 2019.

Sendo a viscosidade a propriedade mais importante para o processamento de polímeros, o PLA apresenta um comportamento pseudoplástico Não-Newtoniano, o qual é caracterizado por uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento (BRETAS; D'ÁVILA, 2005; FANG; HANNA, 1999).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Material

O material utilizado foi o PLA, tanto na forma de “pellets” quanto na forma de filamento, da marca NatureWorks fornecido pela 3DLAB Soluções em impressão 3D. A coloração do material na forma de pellets era transparente e na forma de filamento era cobre, ambos possuem as mesmas especificações técnicas conforme exibido na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Propriedades do PLA.

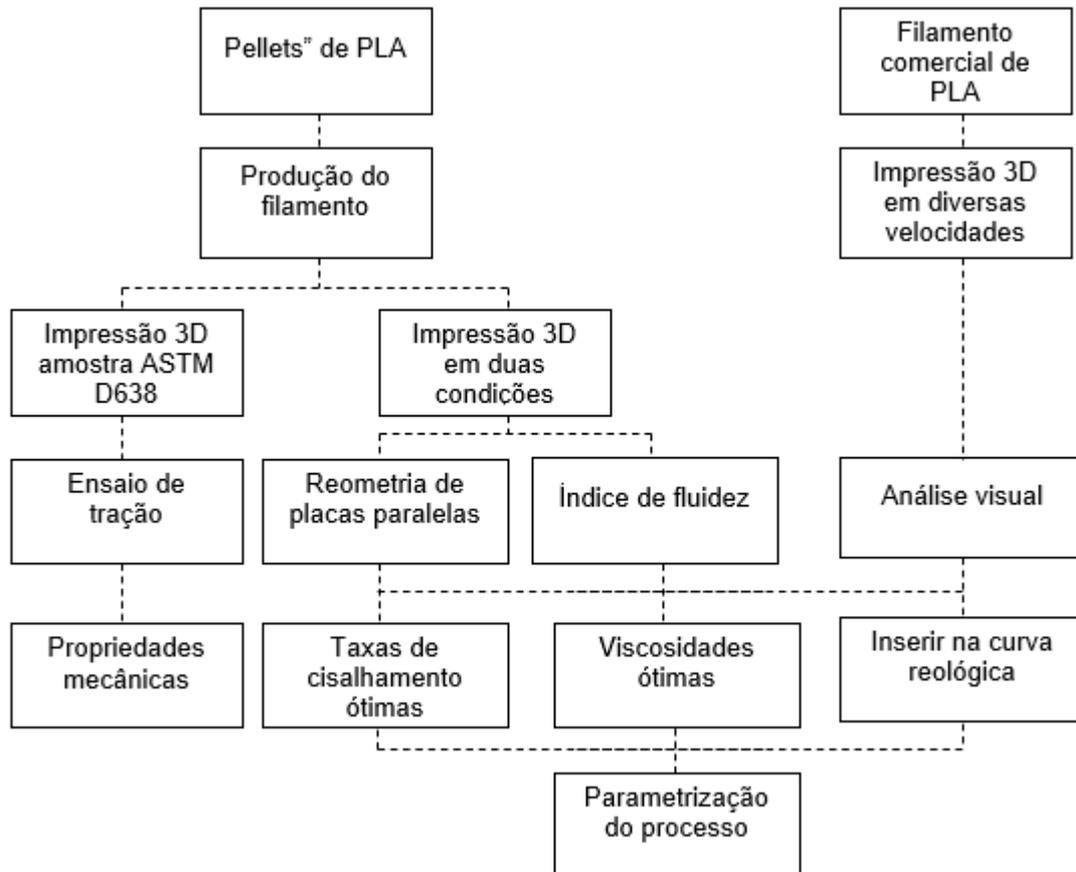
Matéria prima (pellets e filamento)	
Físicas	
Densidade	1,24 (g/cm ³)
Temperatura de fusão	165-180 (°C)
Temperatura de transição vítrea	55-60 (°C)
Mecânicas	
Tensão de Escoamento	51 (MPa)
Módulo de Elasticidade	2315 (MPa)
Resistência à Tração	50 (MPa)
Alongamento	3,31 (%)
Corpos de prova impressos	
Mecânicas	
Tensão de Escoamento	24,8 (MPa)
Módulo de Elasticidade	1896 (MPa)
Tensão de Ruptura	46 (MPa)
Alongamento	3,69 (%)
Dureza	85 (Shore D)
Temperatura HDT	55,11 (°C)
Tolerância Dimensional	+/- 0,05mm

Fonte: 3DLAB Soluções em Impressão 3D.

4.2 Procedimento do trabalho desenvolvido

No presente trabalho foi realizado a parametrização reológica do PLA na impressão 3D pela técnica FDM, inicialmente fez-se a produção do filamento através dos “pellets”, o qual foi utilizado para imprimir as amostras para o ensaio mecânico e para os ensaios reológicos. O filamento comercial foi utilizado para imprimir peças modelo em diversas velocidades para análise. De modo geral, o trabalho consistiu na caracterização do PLA variando condições. A figura 4.1 mostra um fluxograma da metodologia e etapas de planejamento experimental.

Figura 4.1 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho.



Fonte: Próprio autor.

4.3 Fabricação dos filamentos de PLA

A preparação dos filamentos foi realizada a partir da extrusora dupla rosca, da empresa AX Plásticos, modelo Mini Extrusora Dupla Rosca Corrotante, localizada no Laboratório de Polímeros Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais (CTNano/UFMG). Nessa etapa foram usados aproximadamente 1kg de pellets de PLA virgem, secos em estufa à temperatura de 60°C durante 12 horas para alimentação da extrusora. A interface utilizada no equipamento foi a Interface Homem Máquina da empresa Branqs, modelo IHM BC06. As condições de processamento como temperaturas das zonas de extrusão, rotação da rosca e rotação do alimentador, foram definidos de acordo o padrão do software e são resumidas na tabela 4.2. O diâmetro do filamento mantido a $1,75 \pm 0,05$ mm, regulando a vazão ou velocidade de puxamento do fio na saída matriz.

Tabela 4.2 - Perfil de extrusão para a fabricação dos filamentos de PLA.

Rotação das roscas (rpm)	Rotação do alimentador (rpm)	Temperaturas das zonas (°C)							
		1	2	3	4	5	6	7	Matriz
100	18	160	170	180	190	190	180	40	40

Fonte: Próprio autor.

4.4 Confeção dos corpos de prova

4.4.1 Disco com estrutura treliçada

Primeiramente foi confeccionado o desenho tridimensional da estrutura treliçada utilizando o software Ultimaker Cura. O arquivo então foi convertido em formato “Standard Triangle Language” (STL) através do software Voxelizer para o reconhecimento na impressora, modelo Z Morph VX e resolução de 0,05mm, localizada no Laboratório de Polímeros do CTNano/UFG. Foram impressos corpos de prova no formato de disco com 30mm de diâmetro e 1,5mm de espessura para analisar variação de velocidade de impressão e temperatura conforme a figura 4.2.

Figura 4.2 - Amostras em disco.



Fonte: Próprio autor.

Os parâmetros de processo como temperatura da mesa (60°C) e velocidade de retração (45mm/s) utilizados foram os indicados pela 3D Lab e as demais condições estão descritas na tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Condições de processamento das amostras.

Amostras	Condições			
	Temperatura de impressão (°C)	Velocidade de impressão (mm/s)	Espessura de camada (mm)	Tempo (min)
PLA200T30V	210	30	0,25	13,51
PLA210T40V	200	40	0,25	11,41

Fonte: Próprio autor.

4.4.2 Amostra padrão ensaio mecânico

Os corpos de prova foram fabricados de acordo com a norma ASTM D638, tipo I, conforme exibido na figura 4.3, foram produzidos 5 corpos de prova, o projeto foi feito utilizando o Ultimaker Cura. O arquivo então foi convertido em formato “Standard Triangle Language” (STL) através do software Voxelizer para o reconhecimento na impressora, modelo Z Morph VX e resolução de 0,05mm, localizada no Laboratório de Polímeros do CTNano/UFG.

Figura 4.3 - Amostra padrão.

Fonte: Próprio autor.

Os parâmetros de processo como temperatura da mesa (60°C) e velocidade de retração (45mm/s) utilizados foram os indicados pela 3D Lab e as demais condições de impressão estão descritas na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Condições de impressão.

Temperatura de impressão (°C)	Velocidade de impressão (mm/s)	Espessura de camada (mm)
210	40	0,2

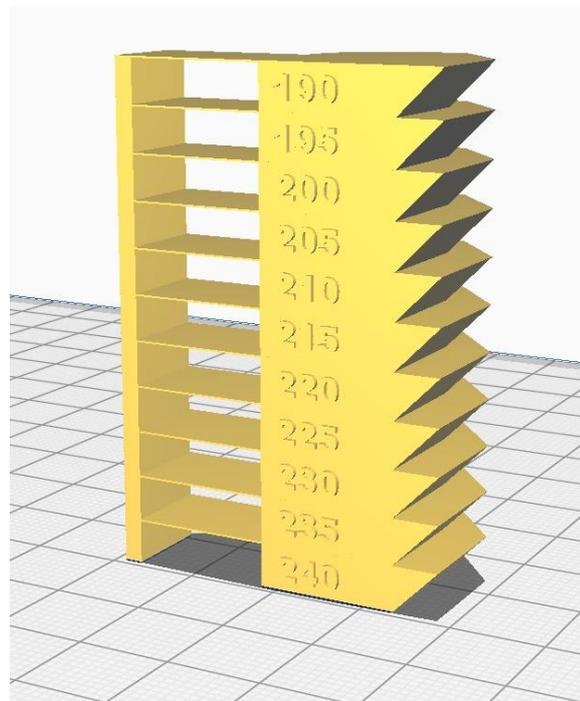
Fonte: Próprio autor.

4.4.3 Torre de temperatura e benchy

Foram feitos desenhos tridimensionais da torre de temperatura e do benchy (modelo para testes), utilizando o software Ultimaker Cura conforme figuras 4.4 e 4.5, respectivamente. A torre de temperatura é utilizada para determinar a temperatura ideal de impressão do material e o benchy é utilizado para analisar o efeito da variação de velocidade

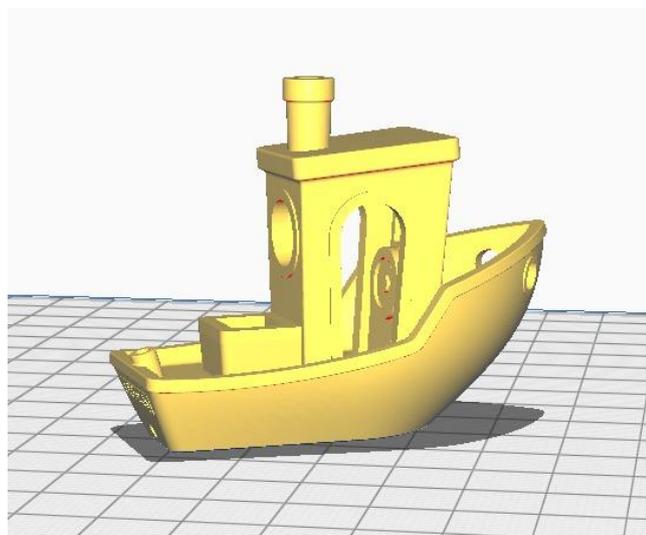
de impressão (PORTELA, 2021). Os arquivos foram convertidos em formato STL e impressos na impressora GTMAX A1V2 com resolução de 0,05mm à 0,32 mm, localizada no laboratório Lab CEFETMaker do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) – Campus VI.

Figura 4.4 - Torre de temperaturas.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.5 - Modelo benchy para testes.



Fonte: Próprio autor.

Ambos foram impressos nos parâmetros recomendados pelo UltimakerCura, entretanto para os benchys a velocidade de impressão foi variada de 10 em 10mm/s resultando em 14 peças para análise visual. Os parâmetros estão descritos na tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Condições de processamento.

Amostra	Temperatura de impressão (°C)	Temperatura da mesa (°C)	Velocidade de impressão (mm/s)	Espessura de camada (mm)
Torre de temperatura	190-240	60	40	0,2
Benchy	200	60	20 – 150	0,2

Fonte: Próprio autor.

4.5 Caracterização

4.5.1 Análise reológica

As análises reológicas do material foram feitas com o reômetro da marca TA Instruments, modelo Ar 2000 RX e tipo AR-G2, com geometria de placas paralelas com discos de 30mm de diâmetro e gap de 1,5mm. Foram realizados ensaios nas amostras descritas no tópico 4.4.1 para obter propriedades a baixas e médias taxas de cisalhamento, tanto em regime permanente quanto em regime oscilatório, ambos foram feitos a temperatura de 200°C em consonância com os valores mais típicos de impressão 3D do PLA.

Dessa forma avaliou-se, em regime permanente, a curva de fluxo de viscosidade versus taxa de cisalhamento de modo que os ensaios foram feitos garantindo o comportamento puramente viscoso do material através de menores taxas de cisalhamento. Assim foi feito um ensaio do tipo “steady state flow” em uma faixa de taxa de cisalhamento de 10^{-2} a 10^2s^{-1} tanto para o PLA200T30V quanto para o PLA210T40V.

Avaliou-se também, em regime oscilatório, o módulo complexo de cisalhamento (G^*), o módulo de perda (G'') e de armazenamento (G'), além do módulo complexo de viscosidade (η^*) e também a viscosidade dinâmica (η') e a viscosidade imaginária (η'') em função da frequência de oscilação (ω). Sendo assim foi feito um ensaio do tipo “frequency sweep”, utilizando uma faixa de frequência de oscilação de 1 a 10^2rad/s e uma amplitude de deformação de 1% tanto para o PLA200T30V quanto para o PLA210T40V.

Também foram feitas análises reológicas com o indexador de fusão da marca Dynisco, modelo MLI 4000, localizado no laboratório de polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) no CEFET-MG. O ensaio de índice de fluidez (IF) foi realizado nas amostras descritas no tópico 4.4.1 de acordo com o método A da ASTM D1238. A análise

reológica foi feita utilizando uma temperatura de 200°C e uma carga de 2,016kgs e o IF foi calculado através da equação 4.1.

$$IF = \frac{600 \text{ (s)} \times \text{média dos pesos das amostras (g)}}{\text{Tempo de corte (s)}} \quad (4.1)$$

4.5.2 *Análise mecânica*

Para a realização do ensaio de resistência à tração foi utilizado o equipamento universal de ensaios da marca Shimadzu, modelo Autograph AG-X Series, localizado no laboratório de polímeros do DEMAT no CEFET-MG. A análise mecânica foi feita utilizando uma célula de carga de 1000N e movimentação do cabeçote de 5mm/min até a ruptura do material nas amostras descritas no tópico 4.4.2. A figura 4.6 mostra o esforço de tração aplicado no ensaio.

Figura 4.6 - Esforço de tração aplicado no corpo de prova.



Fonte: Próprio autor.

4.6 **Análise visual**

A torre de temperatura e os modelos benchys impressos foram analisados visualmente e comparados afim de encontrar a melhor temperatura de impressão e as amostras com menos defeitos e problemas de impressão, respectivamente. Devido às diferentes superfícies, o modelo benchy evidencia os problemas comuns encontrados no acabamento superficial do mesmo (PORTELA, 2021).

4.7 **Parametrização do processo**

Para parametrizar o processo de FDM é necessário identificar o comportamento do material no bico da impressora e relacionar as propriedades obtidas com os parâmetros da impressora conforme tabela 4.6 e também com as condições de impressão conforme tabela 3.2.

Tabela 4.6 - Parâmetros das Impressoras.

CTNano – Z Morph VX		
Diâmetro do bico (saída) - Ds	Diâmetro do bico (entrada) - De	Comprimento do capilar - L
0,40mm	2,00mm	24,00mm
Área saída do capilar	Força no filamento dentro do bico	Pressão máxima no capilar
$1,26 \times 10^{-7} \text{m}^2$	7,64 kgf	$5,95 \times 10^8 \text{Pa}$
3DLab - Force One		
Diâmetro do bico (saída) - Ds	Diâmetro do bico (entrada) - De	Comprimento do capilar - L
0,40mm	3,00mm	20,00mm
Área saída do capilar	Força no filamento dentro do bico	Pressão máxima no capilar
$1,26 \times 10^{-7} \text{m}^2$	7,29 kgf	$5,69 \times 10^8 \text{Pa}$
LabMaker - GTMAX 3D Core A1v2		
Diâmetro do bico (saída) - Ds	Diâmetro do bico (entrada) - De	Comprimento do capilar - L
0,40mm	2,00mm	6,00mm
Área saída do capilar	Força no filamento dentro do bico	Pressão máxima no capilar
$1,26 \times 10^{-7} \text{m}^2$	4,00 kgf	$3,12 \times 10^8 \text{Pa}$

Fonte: Próprio autor.

A identificação do comportamento do polímero no bico de impressão é feita através de análises de pseudoplasticidade, dessa forma foi necessário levantar possíveis valores de índice de pseudoplasticidade (n) na literatura de modo a obter a faixa de taxa de cisalhamento imposta no material durante o processamento relacionando com as velocidades típicas de impressão conforme equação 3.3. Além disso, os parâmetros exibidos na tabela 4.1 foram utilizados para fazer o levantamento da tensão de cisalhamento imposta no material através da equação 3.4.

Por fim, através da equação 3.1, foi estabelecida a viscosidade por taxa de cisalhamento imposta no processo para as impressoras utilizadas. Dessa forma, uma faixa de velocidades foi analisada afim de obter as zonas ótimas de impressão assim como a velocidade ótima. Para definir as propriedades, a curva reológica obtida no ensaio de reometria foi utilizada para a verificação dos cálculos e definiu uma zona ótima para a impressão 3D do PLA.

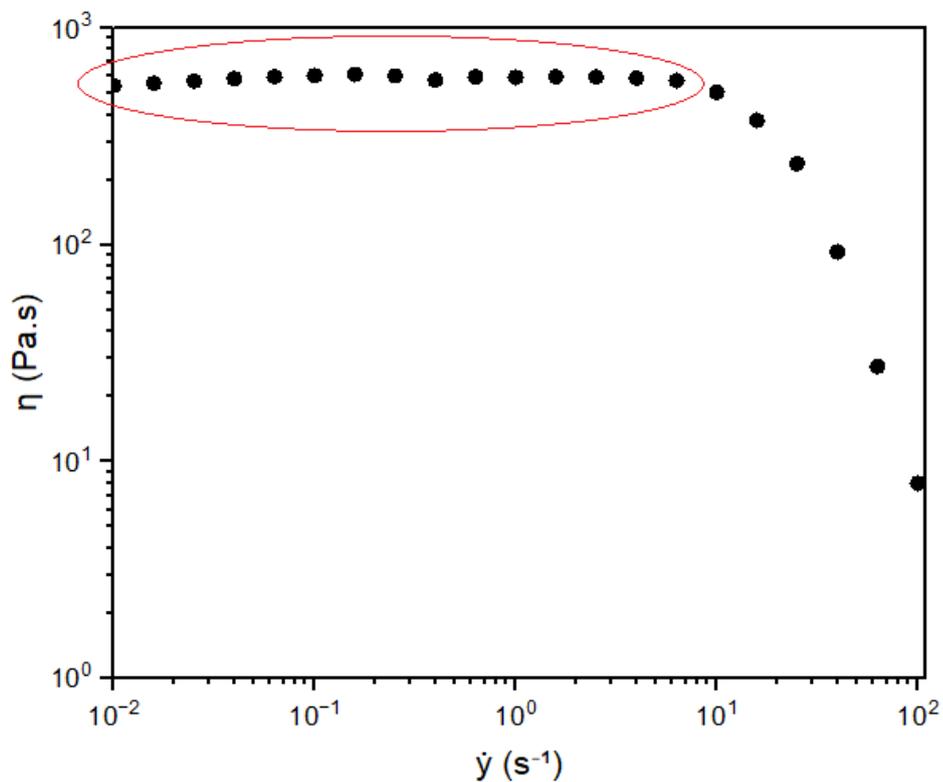
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análises reológicas do PLA

5.1.1 Regime Permanente

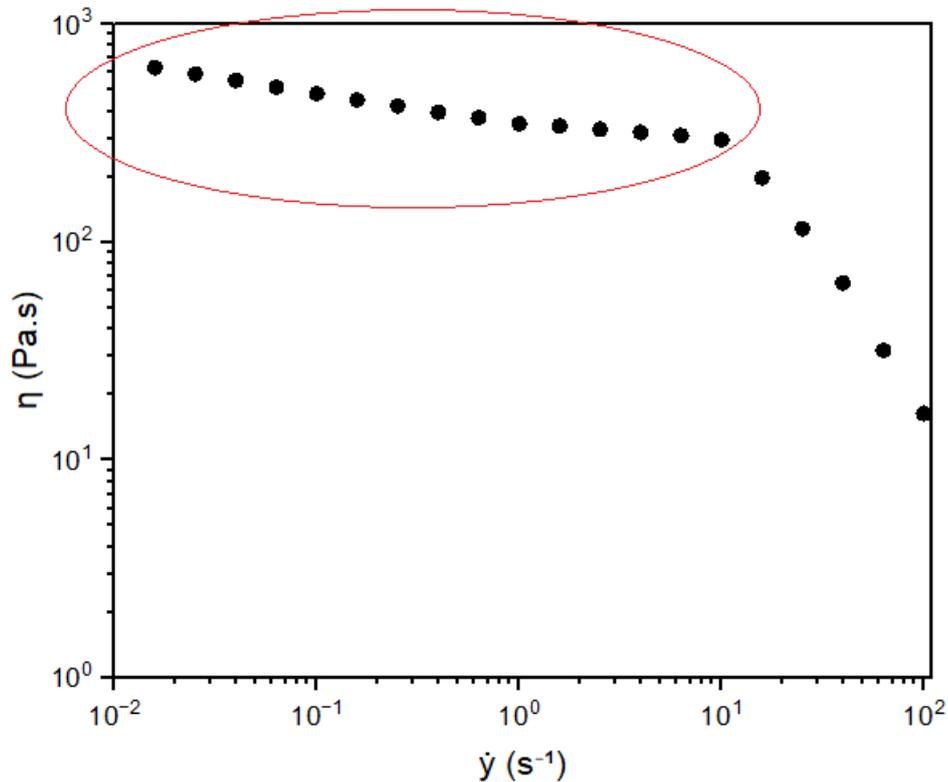
As análises reológicas em regime permanente resultaram nas curvas de viscosidade x taxa de cisalhamento obtidas através do ensaio no reômetro de placas paralelas que são apresentadas para o PLA200T30V e PLA210T40V, respectivamente, nas figuras 5.1 e 5.2.

Figura 5.1 - Curva viscosidade x taxa de cisalhamento do PLA200T30V.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.2 - Curva viscosidade x taxa de cisalhamento do PLA210T40V.



Fonte: Próprio autor.

Observou-se que, para o PLA200T30V, o 1° platô Newtoniano se dá até taxas aproximadas de $6,3s^{-1}$, enquanto para o PLA210T40V, o 1° platô Newtoniano se dá até taxas aproximadas de $10s^{-1}$ ambos indicados pela elipse vermelha no gráfico. Em seguida, verifica-se uma queda pseudoplástica para ambos ensaios caracterizando o material como um pseudoplástico. Ainda pode-se obter os valores de η_0 para amostras conforme mostrado na tabela 5.1, tais valores são a viscosidade na menor frequência do gráfico.

Tabela 5.1 - Valores de η_0 para as amostras.

Amostra	η_0 (Pa. s)
PLA200T30V	544,40
PLA210T40V	633,30

Fonte: Próprio autor.

Sanchez et al (2019) estudaram a reologia de materiais usuais na impressão 3D durante o processamento e mostraram que o PLA possui um platô Newtoniano e uma queda pseudoplástica em baixas e altas taxas de cisalhamento, respectivamente, confirmando o comportamento do PLA como um material reologicamente pseudoplástico.

Além disso, têm-se uma pequena variação de viscosidade no platô Newtoniano na figura 5.2, diferentemente da figura 5.1 que o platô está bem definido, que pode estar relacionado com a diferença dos parâmetros de processamento do material ou à algum problema durante o ensaio. A diferença de temperatura no processamento anterior das amostras conforme descrito no item 4.4.1 pode estar relacionada a uma degradação térmica do material e a diferença de velocidade influencia diretamente a taxa de cisalhamento imposta durante a impressão 3D conforme equação 3.3, de modo que ocorre um aumento do aquecimento viscoso.

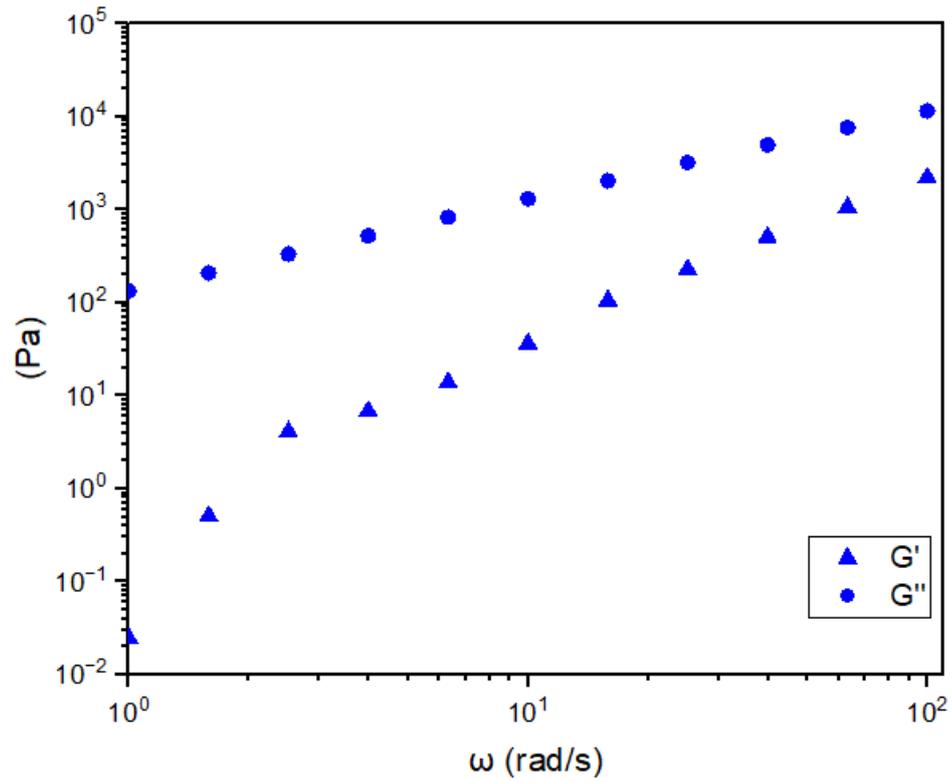
Le Marec et al (2014) avaliaram a influência de condições de processamento de moldagem por termocompressão a degradação do PLA. Eles analisaram as temperaturas de 170 a 210°C com gap de 20°C e tempos de 0 a 30min, sendo estas variáveis umas das mais importantes para análise de degradação, ou seja, perda de massa molar. Eles concluíram que o aumento da temperatura e do aquecimento viscoso resulta em perda de massa molar assim como o maior tempo de processamento.

Devido à pequena quantidade de pontos obtidas no ensaio na queda pseudoplástica através do reômetro de placas paralelas e, por não ser um método adequado para o cálculo de n através da linearização da curva, os valores de n utilizado neste trabalho foram baseados no trabalho de Sanchez (2018) conforme tabela 3.3, apesar de serem valores com certa imprecisão devido à diferença de materiais.

5.1.2 Regime Oscilatório

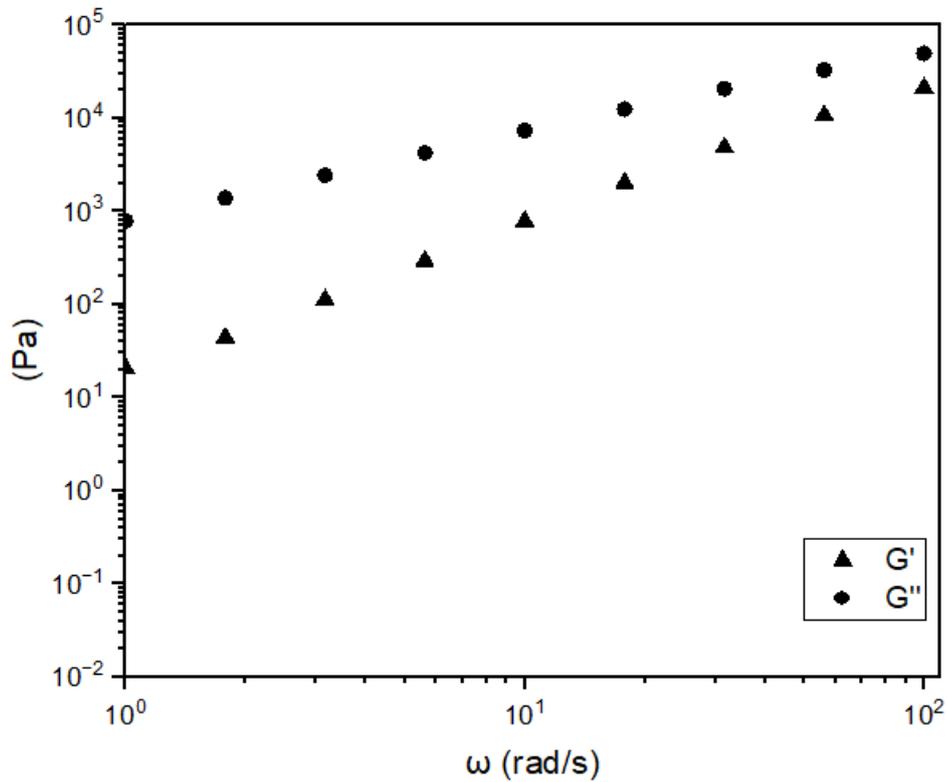
As análises reológicas em regime oscilatório também foram realizadas na temperatura de 200°C, as figuras 5.3 e 5.4 mostram os módulos de armazenamento (G') e perda (G'') em função da frequência (ω) para as amostras PLA200T30V e PLA210T40V, respectivamente.

Figura 5.3 - $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para o PLA200T30V.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.4 - $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para o PLA210T40V.

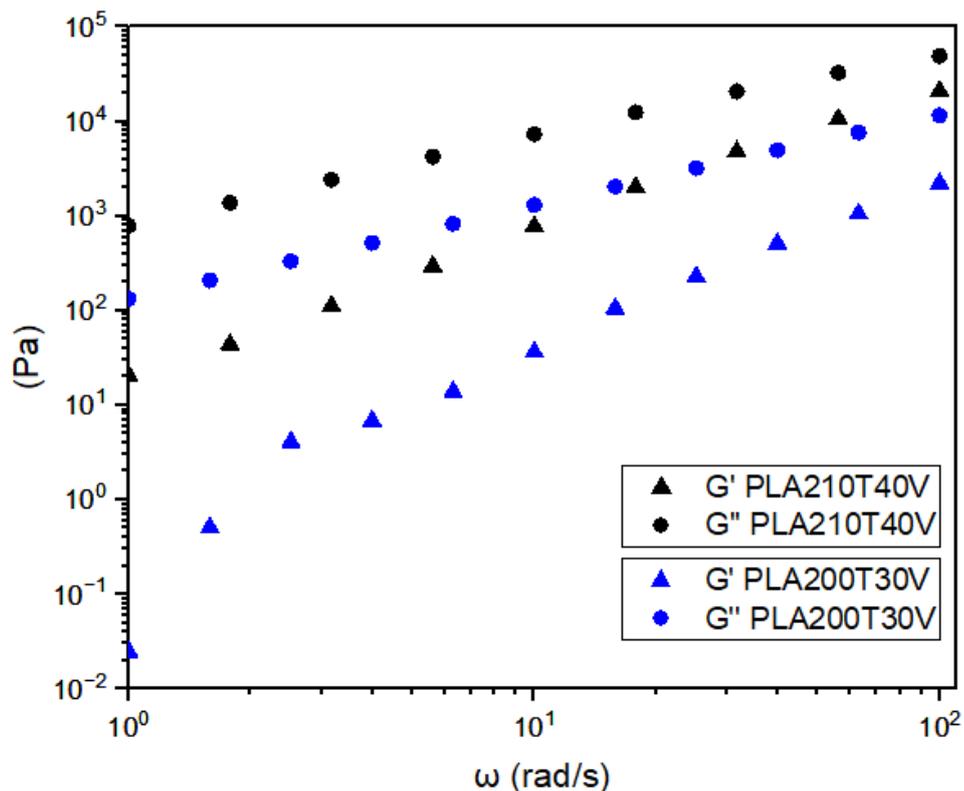


Fonte: Próprio autor.

Em ambos ensaios, os módulos aumentaram com o aumento da frequência de oscilação de acordo com o esperado, ainda se verificou que o comportamento viscoso (G'') do material predominou sobre o comportamento elástico (G') em todo o ensaio ao passo que não houve alteração significativa, como a inversão de comportamento entre G' e G'' nas maiores frequências oscilatórias do ensaio.

Além disso, pode-se observar que, para o PLA200T30V, os módulos G' e G'' foram menores em uma baixa frequência oscilatória do que para o PLA210T40V conforme mostra a figura 5.5. Por ser uma variação significativa, com alta ordem de grandeza, supõe-se que houve uma maior degradação no PLA200T30V do que no PLA210T40V, isto porque, módulos menores podem indicar uma massa molar menor. Segundo Bretas e D'ávila (2005) a região de baixa frequência está relacionada com o desemanhamento das cadeias, portanto, menores módulos estão relacionados à menores emaranhamentos e, conseqüentemente, menores massas molares.

Figura 5.5 - G' e G'' para o PLA200T30V e PLA210T40V.



Fonte: Próprio autor.

Carrasco et al (2010) analisaram a degradação térmica do PLA após processamentos de extrusão seguido de injeção, eles realizaram ensaios de índice de fluxo de fusão (MFI) e

cromatografia de permeação em gel (GPC) e chegaram à conclusão que os processamentos resultaram em uma degradação do PLA associada a uma diminuição da viscosidade do mesmo visualizada no ensaio MFI. Além disso, houve uma diminuição da massa molar confirmada pelo ensaio de GPC e um aumento do índice de polidispersidade devido a cisão aleatória da macromolécula.

Cooper-White e Mackay (1999) analisaram o efeito do peso molecular nas propriedades viscoelásticas do PLA, relatando que há um crescimento de G' e G'' com o aumento da massa molar e também há uma relação de aumento da viscosidade complexa com o aumento da massa molar.

Em contrapartida ao que se esperava, uma maior degradação do PLA210T40V com menor massa molar, os resultados sugerem que o PLA200T30V resultou em uma menor massa molar e, em função disso, maior degradação. Sendo assim deve-se considerar as condições de processamento anterior para explicar tal fato, isto porque o processamento pode influenciar nas propriedades das amostras, assim como em sua degradação e mudança de massa molar.

Em condições de processamento térmico o PLA tende a se degradar, afetando suas propriedades, tal degradação tem início abaixo de seu ponto de fusão sendo mais severa após o mesmo, além disso essa degradação inicial é uma reação de cisão aleatória de cadeia principal. A temperatura e o tempo são fatores que afetam diretamente a degradação térmica do PLA (YU et al, 2003).

As condições de processamento de cada amostra foram diferentes, conforme descrito no item 4.1, sendo assim é possível fazer algumas considerações de alguns parâmetros como: temperatura, velocidade de impressão e tempo de impressão:

- ❖ Temperatura de impressão: apesar da diferença ser pequena (10°C), acredita-se que em temperaturas mais altas ocorra maior degradação do material;
- ❖ Velocidade de impressão: velocidades de impressão mais altas tendem a gerar uma maior taxa de cisalhamento, portanto, maior aquecimento viscoso e, conseqüentemente, pode ocorrer maior degradação. Em contrapartida, menores velocidades de impressão resultam em maior tempo de impressão;
- ❖ Tempo de impressão: quanto maior o tempo de impressão, maior a exposição do material àquela temperatura e, supõe-se, maior degradação.

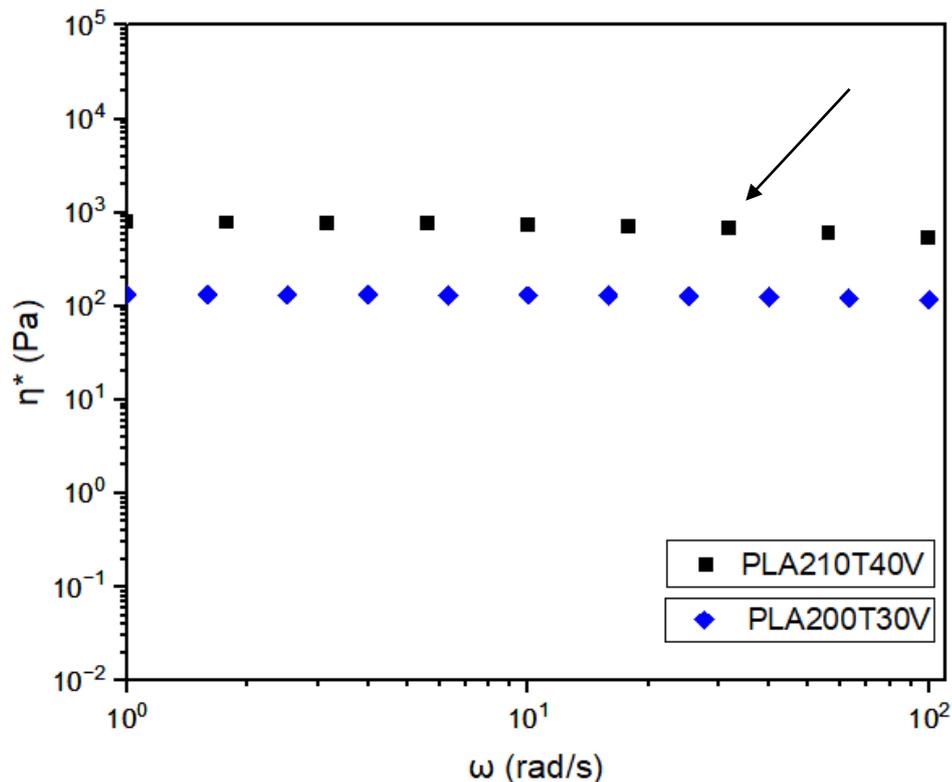
Apesar da diferença na temperatura e na velocidade de impressão, tais parâmetros não seriam suficientes para explicar a maior redução de massa molar do PLA200T30V, dessa forma infere-se que o tempo de processamento seja o principal motivo pelo qual o

PLA200T30V se degradou mais e, portanto, resultou em uma menor massa molar. Isto porque o material ficou exposto à temperatura do processamento por mais tempo, levando a uma maior degradação do que a amostra de PLA210T40V.

Dillon et al (2019) analisaram a influência da extrusão de baixo cisalhamento nas propriedades do PLA. Eles extrudaram duas amostras de PLA em condições próximas afim de garantir que qualquer alteração no material fosse devido ao tempo de processamento de cada uma. A amostra do lote A demorou 5 min 58s para processar com uma velocidade do parafuso de 25rpm, a amostra do lote B demorou 4 min 2s para processar com uma velocidade do parafuso de 30rpm. As análises de GPC mostraram que para amostra do lote A resultaram em uma significativa redução da massa molar comparada à amostra do lote B. Dessa forma, concluíram que a redução de massa molar estava associada ao tempo de residência maior do lote A, e não nas condições similares de temperatura e rotação, e essa redução se deu por degradação.

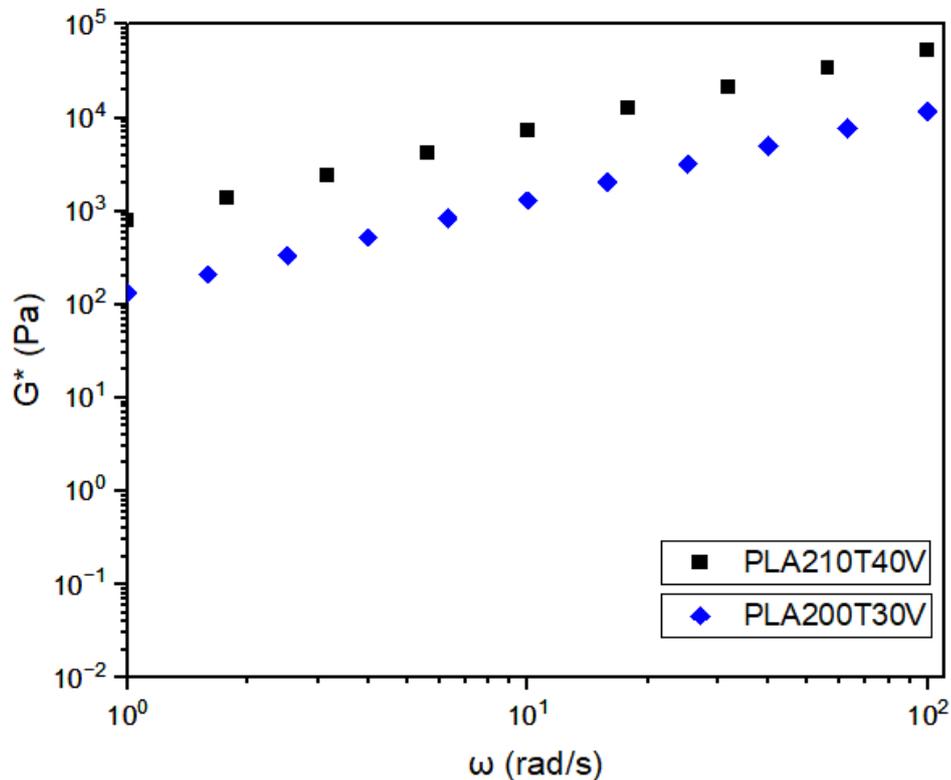
Por fim, as figuras 5.6 e 5.7 mostram a viscosidade complexa (η^*) e do módulo complexo (G^*), respectivamente, em função da frequência (ω) para as amostras.

Figura 5.6 - η^* em função de ω para as amostras.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.7 - G^* em função de ω para as amostras.



Fonte: Próprio autor.

A amostra PLA210T40V possui viscosidade complexa e módulo complexo maiores do que a amostra PLA200T30V sugerindo, mais uma vez, que possui maior massa molar e, conseqüentemente, sofreu menor degradação. Além disso, na viscosidade complexa, observa-se um platô para ambas amostras, podendo ressaltar que o platô para o PLA210T40V é mais curto do que para o PLA200T30V em que este pode-se observar que há um início de uma queda pseudoplástica conforme indicado por uma seta na figura 5.6.

O aumento da massa molar faz com que o comportamento do tipo Newtoniano para a viscosidade complexa seja encurtado, ou seja, amostras que possuem maior massa molar irão apresentar um comportamento pseudoplástico em frequências menores (COOPER-WHITE; MACKAY, 1999).

Chile, Mehrkhodavandi e Hatzikiriakos (2016) estudaram a reologia do PLA isotático, sindiotático e heterotático, eles analisaram o módulo complexo para todos os tipos de PLA e demonstraram uma relação de aumento do mesmo com o aumento da massa molar.

5.1.3 Índice de fluidez

Através do ensaio de índice de fluidez foi possível levantar uma relação de viscosidade e massa molar das amostras. Os valores de IF foram calculados por meio da equação 4.1 e os resultados estão exibidos na tabela 5.2.

Tabela 5.2 – IF das amostras.

Amostra	IF (g/10min)
PLA200T30V	27,12
PLA210T40V	21,91

Fonte: Próprio autor.

Os resultados mostraram que o IF do PLA200T30V foi maior, indicando, portanto, que este possui menor viscosidade e menor massa molar, enquanto o PLA210T40V obteve menor IF indicando uma maior viscosidade e massa molar. Dessa forma, infere-se que o PLA200T30V obteve maior degradação durante o processamento corroborando com os resultados das análises reológicas permanentes e oscilatórias, os quais demonstraram um η_0 , G' , G'' , G^* e η^* menores.

Um tempo de residência maior do material durante o processamento com condições semelhantes resulta em uma redução de massa molar maior devido à maior degradação. Através dos resultados das análises de IF pode-se verificar, por comparação, qual amostra degradou mais de modo que um IF maior está associado a uma diminuição da viscosidade devido à diminuição da massa molar de modo que há uma maior degradação do material (CARRASCO et al, 2010; DILLON et al, 2019).

5.2 Análise mecânica

As características mecânicas das peças de PLA impressas, via do processo FDM, a partir do filamento produzido foram determinadas por meio do ensaio de tração, dessa forma foi possível fazer a comparação de propriedades fornecidas pelo fabricante com os corpos impressos por eles. Os resultados resumidos são apresentados na tabela 5.3.

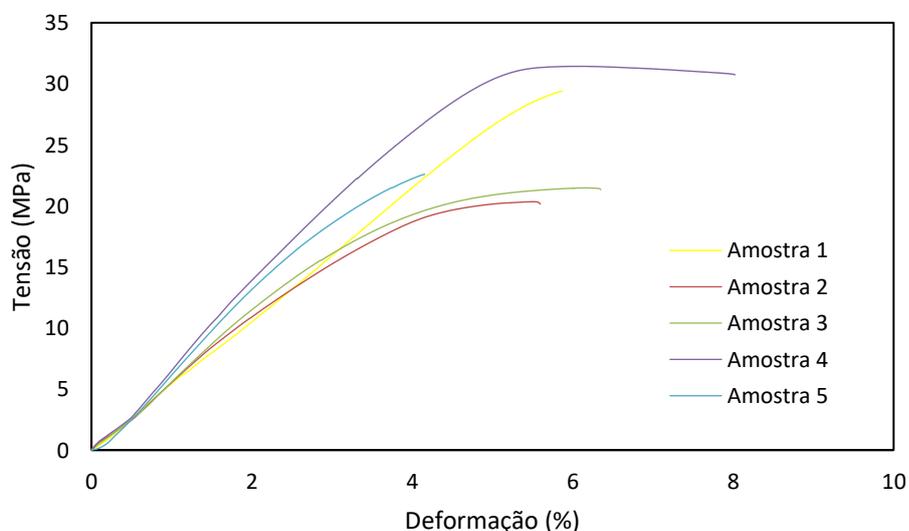
Tabela 5.3 - Propriedades mecânicas do PLA impresso.

Amostras	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento (%)
1	28,70	29,40	529,09	5,12
2	19,10	20,30	470,14	4,90
3	19,20	21,40	509,90	5,54
4	28,50	31,30	656,30	7,00
5	16,60	22,60	684,32	3,62
Média	22,42±5,13	25,00±4,47	569,95±84,59	5,24±1,09

Fonte: Próprio autor.

O limite de escoamento é a tensão indicada pela linha arbitrária paralela à porção elástica de curva em 0,2% de deformação, o limite de resistência à tração é a tensão máxima da curva, o módulo de elasticidade é a inclinação da porção inicial linear da curva tensão x deformação e o alongamento é a variação do comprimento inicial e final, dividido pelo comprimento inicial em porcentagem (ASTM D638, 2013; CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Sendo conhecido como um polímero frágil, o PLA tem características de tensão de ruptura de 5 a 10% conforme mostra a figura 5.8. O material impresso em 3D possui defeitos como vazios entre camadas de modo que há uma distribuição dos mesmos dentro da estrutura formando então pontos de concentração de tensão que influenciam nas propriedades mecânicas (LIU et al, 2019).

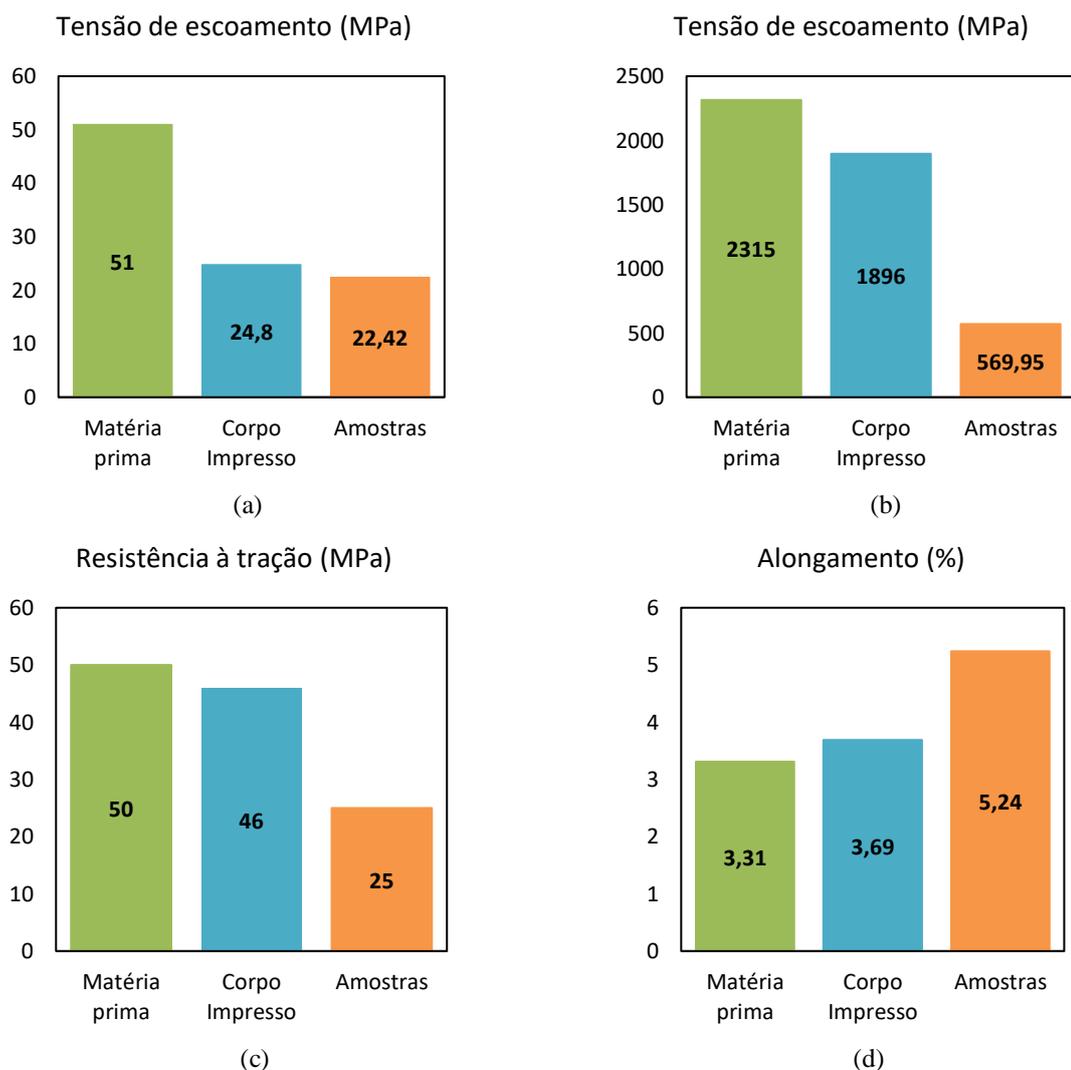
Figura 5.8 - Curva tensão x deformação das amostras.

Fonte: Próprio autor.

Dessa forma, espera-se que as amostras confeccionadas desde o filamento até a impressão 3D possuam maiores defeitos e, conseqüentemente, menores propriedades mecânicas do que as informadas pelo fornecedor devido aos inúmeros parâmetros que os processos possuem.

Afim de comparar as propriedades obtidas no ensaio, através das médias levantadas na tabela 5.3, com as propriedades informadas pelo fornecedor para o PLA comercial, conforme tabela 4.1, foi feito uma comparação das mesmas conforme mostrado na figura 5.9.

Figura 5.9 - Comparativo de propriedades com especificações do fornecedor.



(a) Tensão de escoamento; (b) Módulo de elasticidade; (c) Resistência à tração; (d) Alongamento.
Fonte: Próprio autor.

Os resultados mostraram que, exceto para o alongamento uniforme, as propriedades mecânicas da matéria prima são superiores às dos materiais impressos. Além disso, as

propriedades do corpo de prova impresso pelo fornecedor foram superiores às das amostras, exceto pelo alongamento. Dessa forma, em comparação com as propriedades do corpo impresso, houve uma redução de 9,6% para a tensão de escoamento, 69,9% para o módulo de elasticidade e 45,6% para resistência à tração e 59,4%, já para o alongamento houve um aumento de 42,0%.

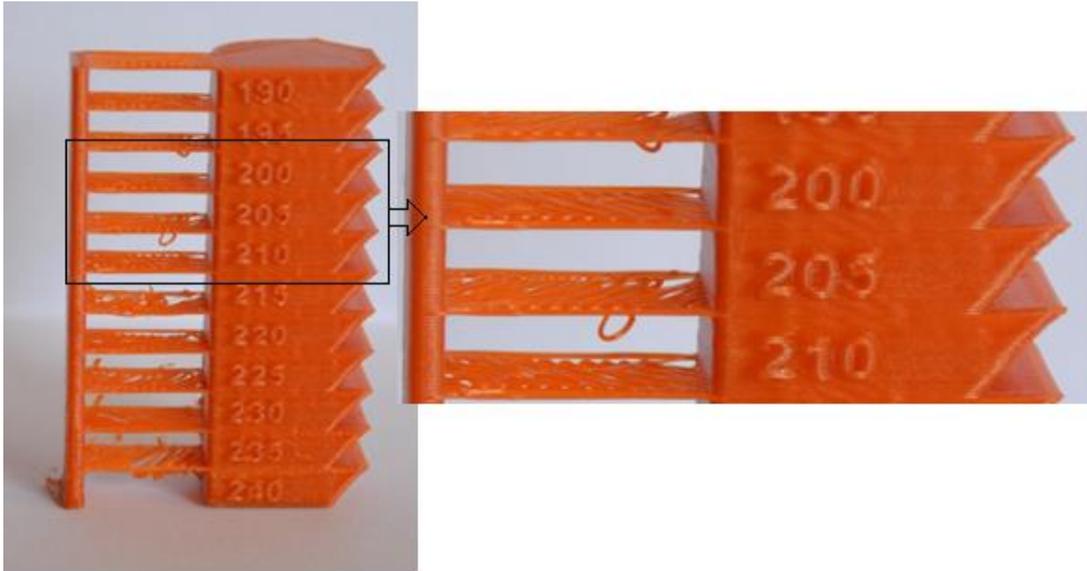
Chacón et al (2017) estudaram o efeito dos parâmetros da impressão 3D nas propriedades mecânicas do PLA, os resultados mostraram que a orientação de construção afetou o comportamento de fratura do material onde a orientação vertical mostrou um comportamento frágil enquanto as orientações “on-edge” e plana mostraram um comportamento dúctil. A espessura de camada em função da orientação da construção também foi estudada e afetou as propriedades, de modo que amostras verticais obtiveram um aumento da resistência à tração com o aumento da espessura e as orientações “on-edge” e plana não obtiveram variação significativa de resistência. Por fim, a taxa de alimentação em amostras verticais resultou em uma menor resistência à tração e nas amostras “on-edge” e plana não houve mudança significativa.

Apesar das propriedades de tensão de escoamento e módulo de elasticidade e resistência à tração serem menores comparadas às do corpo impresso, os resultados estão dentro do que é relatado na literatura. Yu et al (2017) mostraram que o PLA puro apresentou módulo de elasticidade de aproximadamente 800MPa e resistência à tração em torno de 60MPa e Simões, Viana e Cunha (2009) mostraram que o PLA apresentou tensão de tração em torno de 60MPa e uma deformação de ruptura abaixo de 5%. Além disso, o módulo de elasticidade e a tensão de escoamento foram, aproximadamente, 3250 MPa e 60 MPa, respectivamente.

5.3 Análise visual

A torre de temperatura conforme mostrado na figura 5.10, foi analisada visualmente chegando, dessa forma, na escolha de duas temperaturas ótimas para teste inicial para definição, sendo 200°C e 205°C. Isto porque estas temperaturas foram as que mostraram melhor deposição de camada, mais nitidez no número, pontes mais regulares e melhor acabamento, conforme detalhe na figura 5.10.

Figura 5.10 - Torre de temperatura.



Fonte: Próprio autor.

O modelo de torre de temperatura é um modelo importante na calibração de temperatura da impressora, isto porque ele possibilita definir a temperatura ideal através do design e também é possível prever problemas como “stringing”, que são fios soltos na peça impressa (PORTELA, 2021).

Para definir a temperatura, foram impressos dois corpos de prova com velocidade de impressão de 20mm/s conforme figura 5.11. Dessa forma foi possível escolher uma temperatura ideal para prosseguir com as impressões dos benchys.

Figura 5.11 - Benchys para definição de temperatura.



(a) 205°C

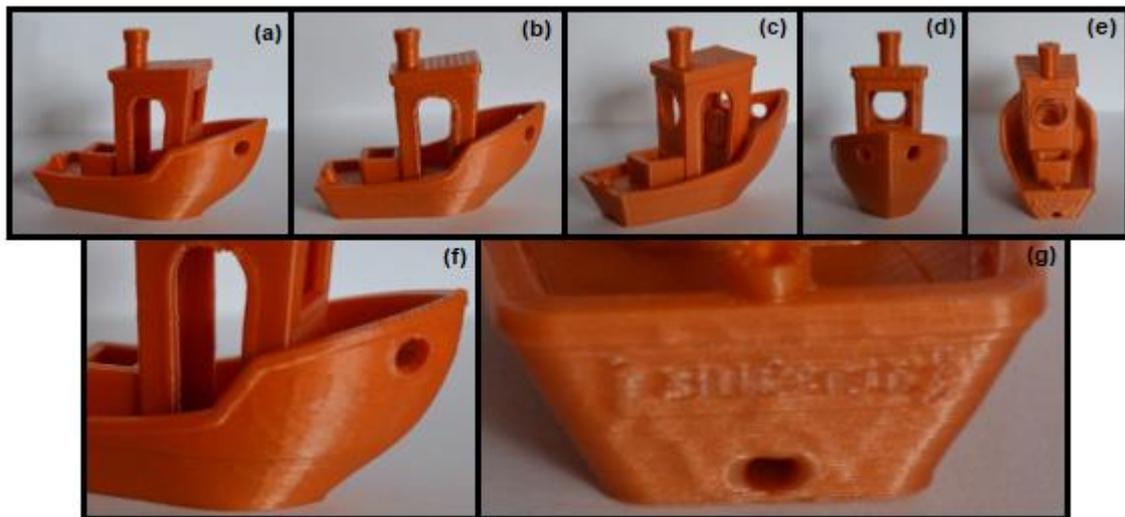
(b) 200°C

Fonte: Próprio autor.

Para definição de temperatura de impressão, é possível utilizar de outras ferramentas como a análise de imagens de elementos gráficos, que pode ser mais indicada para projetos que demandam peças com nível de precisão elevado. Entretanto, a análise visual da torre de temperatura é suficiente para seleção de temperatura na maioria dos projetos (KONTÁROVÁ et al, 2020).

Através da análise visual, escolheu-se então a temperatura de 200°C, isto porque foi a peça que obteve menos defeitos e então foram impressos os modelos benchys variando apenas a velocidade. A figura 5.12 mostra o modelo impresso na velocidade de 20mm/s.

Figura 5.12 - Benchy impresso a 20mm/s.

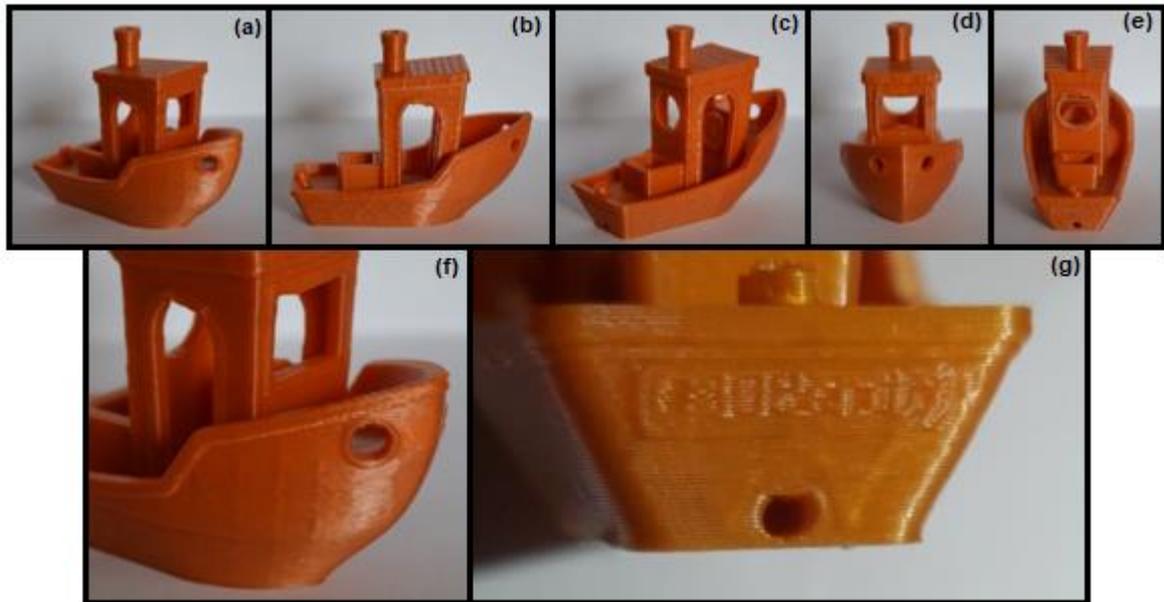


(a), (b) e (c) laterais; (d) frente; (e) verso; (f) detalhe do casco; (g) detalhe escrita do casco.
Fonte: Próprio autor.

É possível observar um casco com uma superfície lisa e sem desvios, as formas cilíndricas da chaminé e do suporte de pesca, que é levemente inclinado, estão satisfatórios, os furos das janelas e portas em geometrias variadas apresentam pequenos defeitos na parte superior e, por fim, as escritas, tanto da primeira camada como do casco estão conforme esperados.

A figura 5.13 apresenta o modelo impresso na velocidade de 30 mm/s.

Figura 5.13 - Benchy impresso a 30mm/s.

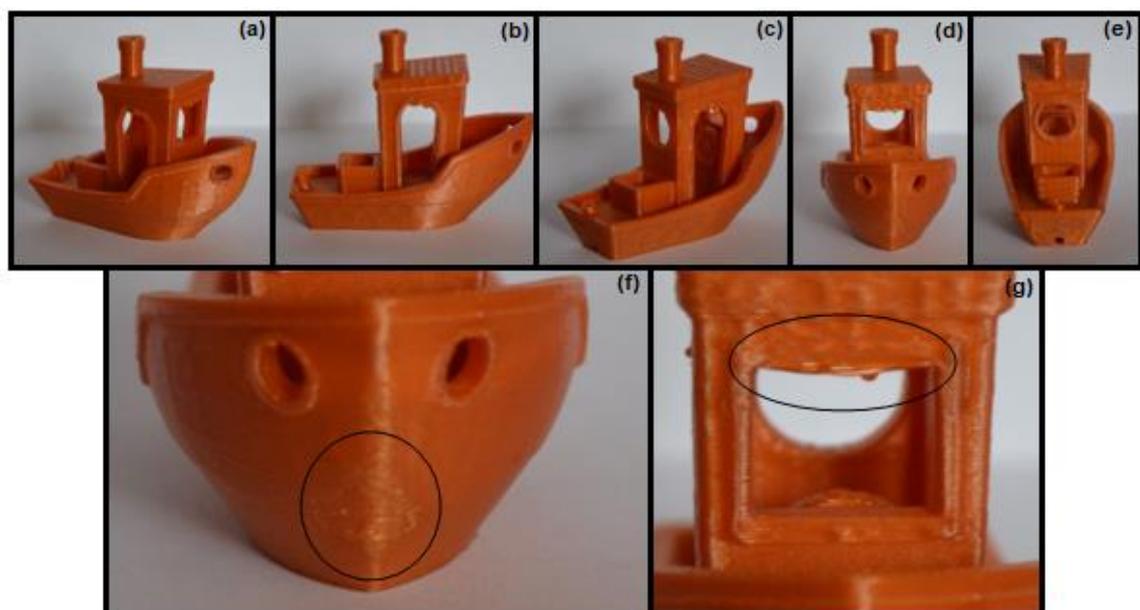


(a), (b) e (c) laterais; (d) frente; (e) verso; (f) detalhe do casco; (g) detalhe escrita do casco.
Fonte: Próprio autor.

O modelo exibido mostra uma similaridade com o modelo apresentado na figura 5.11, exceto pelo fato de que a parte escrita do casco está mais nítida, figura 5.11 (g), e que a primeira camada, avaliada pelas letras, está menos uniforme.

A figura 5.14 apresenta o modelo impresso na velocidade de 40mm/s.

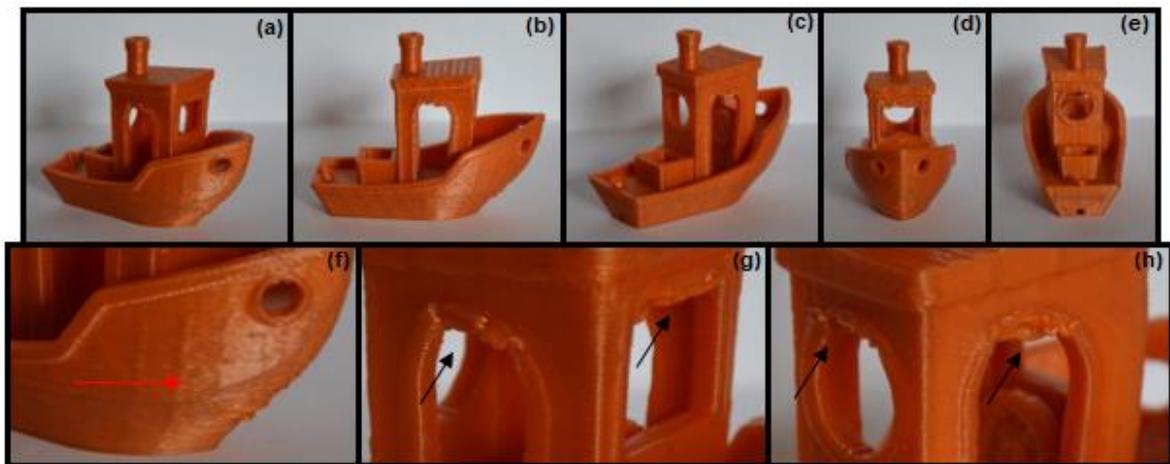
Figura 5.14 - Benchy impresso a 40mm/s.



(a), (b) e (c) laterais; (d) frente; (e) verso; (f) detalhe do casco; (g) detalhe janela quadrada.
Fonte: Próprio autor.

É possível observar que esta amostra começou a apresentar defeitos na ponta do casco, conforme indicado na figura 5.14 (f), exaltando uma provável diminuição da estabilidade da camada nessa região devido ao aumento da velocidade de impressão. Além disso, observa-se uma distorção na parte superior da janela quadrada, conforme indicado na figura 5.14 (g), o que não ocorreu nos modelos anteriores. Tais observações são semelhantes à amostra de 50 mm/s conforme mostra a figura 5.15.

Figura 5.15 - Benchy impresso a 50 mm/s.



(a), (b) e (c) laterais; (d) frente; (e) verso; (f) detalhe do casco; (g) e (h) detalhes janelas e portas.
Fonte: Próprio autor.

A partir da amostra impressa à 50mm/s observa-se que há um aumento do defeito na ponta do casco para as regiões laterais indicado pela figura 5.15 (f), que pode estar associado à menor estabilidade das partes adjacentes com o aumento da velocidade. Além disso, nota-se que os defeitos na parte superior dos orifícios de janelas e portas se agravam conforme indicado pelas figuras 5.15 (g) e 5.15 (h), isto pode estar relacionado ao tempo de deposição de camada, que não é suficiente para que o material da camada inferior firme para a deposição da camada superior fazendo com que haja maiores defeitos. As formas cilíndricas da chaminé e do suporte de pesca praticamente não se alteram. As imagens das demais condições estão exibidas no ANEXO A deste documento.

Analisando todas as amostras pode-se definir uma faixa de velocidade de impressão viável para o material, como a velocidade de impressão é o parâmetro de processo que afeta a taxa de cisalhamento durante o processamento, conforme mostra a equação 3.3, é possível definir que as velocidades de impressão ótimas são de 20 a 50 mm/s, pois estas foram as que resultaram em menores defeitos.

Os testes de benchy são utilizados para analisar condições de impressões, através de análises visuais é possível revisar parâmetros e ajustá-los afim de otimizar a impressão. Apesar disso, podem ser utilizados para análises subjetivas de acordo com a necessidade de quem está analisando, testando material ou o equipamento (KONTÁROVÁ et al, 2020).

Dessa forma, a análise visual deste trabalho se limitou a definir velocidades de impressão ótimas de acordo com os modelos que apresentaram menores defeitos sem alteração de qualquer outro parâmetro. Entretanto é possível fazer modificações de condições de impressão para que haja sucesso na impressão 3D do PLA nas demais velocidades de impressão.

5.4 Parametrização reológica da impressão 3D do PLA

Através das velocidades típicas de impressão mostradas na tabela 3.2, foram levantadas as faixas de taxas de cisalhamento e viscosidades e a tensão de cisalhamento para as impressoras utilizadas listadas na tabela 4.1.

Conhecendo as faixas de viscosidade e de taxa de cisalhamento foi possível definir o intervalo dos mesmos nas condições ótimas para a impressão 3D do PLA, dados estes que foram extrapolados para as impressoras Z Morph VX e Force One de acordo com as análises do item 5.3 direcionada para a impressora GTMAX 3D Core A1v2. A tabela 5.4 mostra os valores obtidos.

Tabela 5.4 – Condições reológicas de impressão 3D para o PLA.

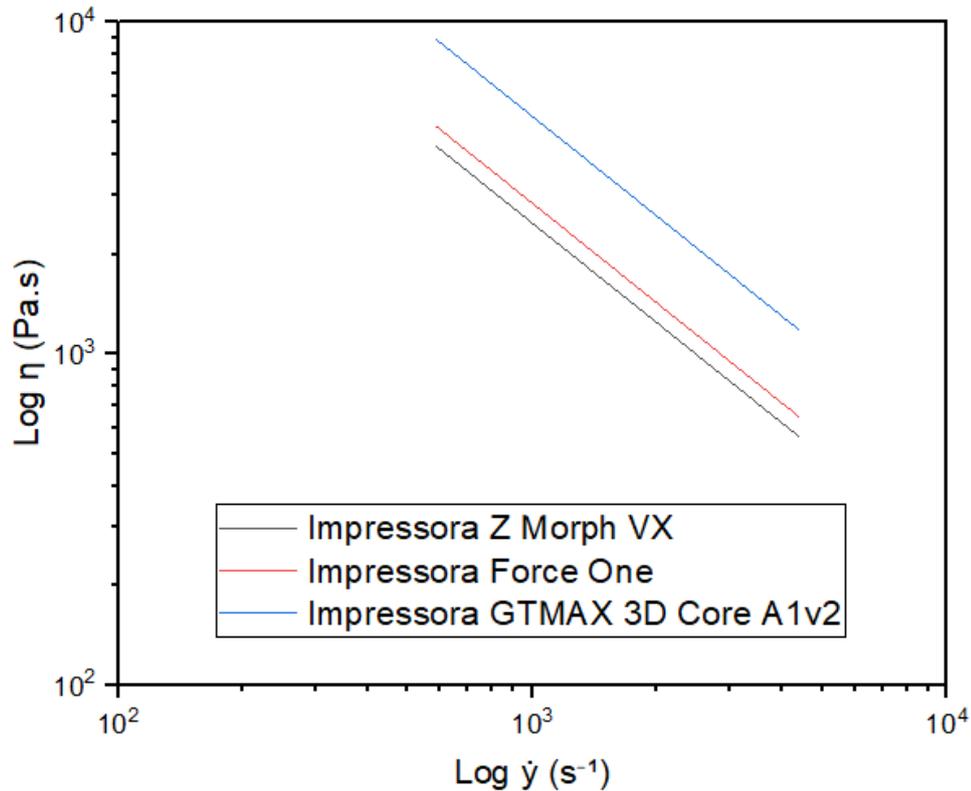
Impressora	CTNano Z Morph VX	3DLab Force One	LabMaker GTMAX 3D Core A1v2
Faixa de taxa de cisalhamento (s^{-1})	585,71 – 4392,86	585,71 – 4392,86	585,71 – 4392,86
Faixa de viscosidade (Pa.s)	564,36 - 4232,72	647,64 - 4857,32	1183,74 - 8878,05
Tensão de cisalhamento (Pa)	$2,479 \times 10^6$	$2,845 \times 10^6$	$5,20 \times 10^6$
Faixa de taxa de cisalhamento ótima (s^{-1})	585,71 - 1464,29	585,71 - 1464,29	585,71 - 1464,29
Faixa de viscosidade ótima (Pa.s)	1693,09 - 4232,72	1942,93 - 4857,32	3551,22 - 8878,05

Fonte: Próprio autor.

A geometria do bico influencia diretamente nas viscosidades obtidas, além disso o diâmetro de bico de saída influenciaria nas taxas de cisalhamento caso fossem diferentes de

0,4mm conforme mostra a equação 3.3. Dessa forma, foi possível obter uma relação de taxas de cisalhamento e viscosidades para cada impressora conforme mostra a figura 5.16.

Figura 5.16 - Taxas de cisalhamento e viscosidades das impressoras.

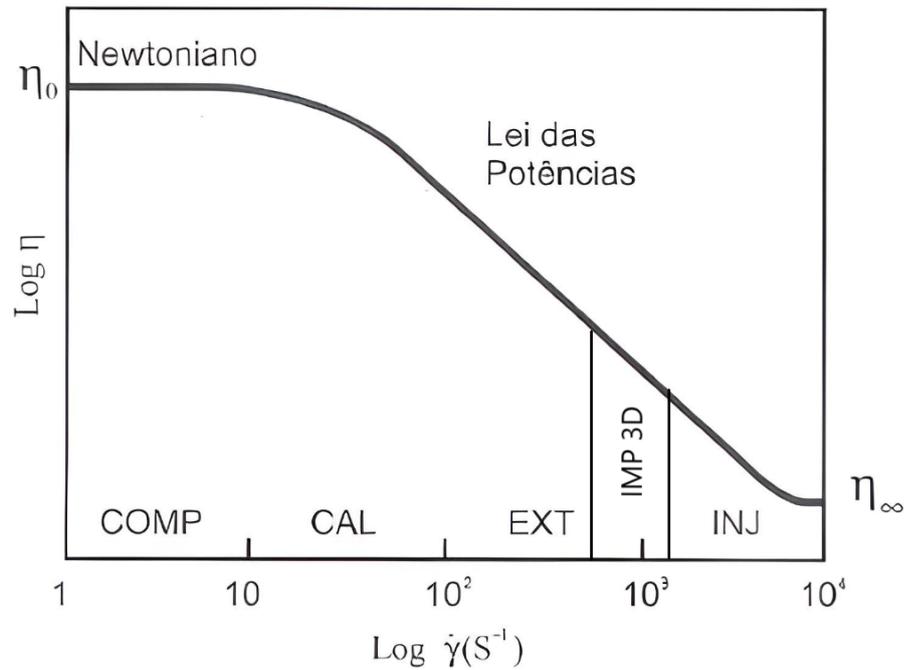


Fonte: Próprio autor.

O gráfico exibe a curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento exaltando as diferenças de viscosidade à mesma faixa de taxa de cisalhamento para as impressoras, portanto têm-se que cada impressora possui sua particularidade. Esta está associada com a geometria do bico de impressão, portanto é preciso atentar as especificações do fabricante e também fazer testes na impressora para verificação da melhor velocidade de impressão dentro da faixa possível da mesma.

Sendo assim, é possível definir o intervalo de viscosidade e taxa de cisalhamento para o processamento de impressão 3D. A figura 5.17 mostra a curva típica de viscosidade x taxa de cisalhamento com a inserção da faixa com viscosidades e taxas de cisalhamentos ótimas para a impressão 3D juntamente com os demais processamentos.

Figura 5.17 - Curva típica viscosidade x taxa de cisalhamento com adição da impressão 3D.



COMP - moldagem por compressão; CAL - Calandragem; EXT - Extrusão; INJ – Moldagem por Injeção; IMP 3D – Impressão 3D.
 Fonte: Adaptado de BRETAS; D'ÁVILA, 2005.

É possível observar que o processamento de impressão 3D está entre as faixas típicas dos processamentos de extrusão e injeção, mostrando que durante o processamento o PLA se comporta como um fluido Não-Newtoniano regido pela lei das potências. Assim sendo, as taxas de cisalhamento para o processo de transformação de impressão 3D são altas, assim como os processos de extrusão e injeção (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

6 CONCLUSÕES

As análises reológicas mostraram que, em condições similares de processamento, o tempo de impressão é um parâmetro que influencia muito na degradação térmica do material, onde maiores tempos, mesmo que pequenos, resultam na maior degradação do PLA. Além disso, o módulo de perda G'' predominou sobre o módulo de armazenamento G' em ambas situações demonstrando que o material possui comportamento viscoso predominando sobre o comportamento elástico. A análise do índice de fluidez das amostras confirmou a maior degradação do PLA200T30V indicando uma menor viscosidade da amostra em relação ao PLA210T40V.

Foi verificado uma diminuição das propriedades mecânicas da peça impressa pelo filamento produzido em relação à matéria prima utilizada. Em relação ao corpo impresso por filamento comercial foi identificado uma diminuição de 9,6% para a tensão de escoamento, 69,9% para o módulo de elasticidade e 45,6% para a resistência à tração e um aumento de 41,2% para o alongamento. Os diversos parâmetros da impressão 3D acarretam em variação de propriedades mecânicas na peça impressa devido aos defeitos que surgem durante o processamento.

Por fim, após análise visual, foi feita a parametrização do processo de impressão 3D via FDM para o PLA para a impressora GTMAX 3D Core identificando os parâmetros ótimos como as velocidades de impressão de 20 a 50mm/s, a faixa de viscosidade de 3551,22 - 8878,05 Pa.s e a faixa de taxa de cisalhamento 585,71 - 1464,29 s^{-1} . E foi demonstrado que o processamento de impressão 3D se encaixa na curva reológica entre a extrusão e a injeção.

Sendo assim, verificou-se que os parâmetros de processo influenciam diretamente na reologia do material de modo que é preciso uma análise individual da impressora para que possa chegar às condições ótimas de impressão. Além disso, o tempo de impressão tem consequências relacionadas à degradação do material, resultando em maiores degradações para processos mais longos.

REFERÊNCIAS

- 3DFila. **Filamento PLA**. Disponível em: <<https://3dfila.com.br/produto/filamento-pla/>>. Acesso em: 03 de abril de 2022.
- 3DLAB **Soluções em impressão 3D**. Disponível em: <<https://3dlab.com.br/home/>>. Acesso em: 11 de maio de 2022.
- ABEYKOON, C.; SRI-AMPHOTN, P.; FERNANDO, A. **Optimization of fused deposition modeling parameters for improved PLA and ABS 3D printed structures**. International Journal of Lightweight Materials and Manufacture, vol. 3, p. 284-297, 2020.
- AURAS, R. et al. **Poly (Lactic Acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010.
- ASTM - American Society for Testing Materials. **ASTM D1238 - 13** - Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, 2013.
- ASTM - American Society for Testing Materials. **ASTM D638 - 14** - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2014.
- BHAVSAR, P. *et al.* **Detecting first layer bond quality during FDM 3D printing using a discrete wavelet energy approach**. Procedia Manufacturing, vol. 48, p. 718-724, 2020.
- BOSE, S. *et al.* **Additive manufacturing of biomaterials**. Progress in Materials Science, vol. 93, p. 45-111, 2018.
- BRETAS, R.E.S.; D'ÁVILA, M.A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2 ed. São Carlos: Editora da Universidade Federal de São Carlos - EdUSCar, 2005.
- CALLISTER JR., W.D.; RETHWISCH, D.G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 845 p.
- CANEVAROLO JR., S.V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006, 280 p.
- CAROTHERS, W.H.; DOROUGH, G.L.; VAN NATTA, F.J. **Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters**. Journal of the American Chemical Society, vol. 54, p. 761-772, 1932.
- CARRASCO, F. et al. **Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties**. Polymer Degradation and Stability, vol. 95, p. 116-125, 2010.
- CASALINI, T. *et al.* **A Perspective on polylactic acid-based polymers use for nanoparticles synthesis and applications**. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, vol. 7, p. 529, 2019.
- CHACÓN, J.M. et al. **Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection**. Materials & Design, vol. 124, p. 143-157, 2017.
- CHENG, G.Z. *et al.* **3D printing and 3D slicer – Powerful tools in understanding and treating structural lung disease**. Chest, vol. 149, p. 1136-1142, 2016.
- CHILE, L.; MEHRKHODAVANDI, P.; HATZIKIRIAKOS, S.G. **Comparison of the rheological and mechanical properties of isotactic, syndiotactic, and heterotactic poly(lactide)**. Macromolecules, vol. 49, p. 909-919, 2016.
- DAS, A. *et al.* **Importance of polymer rheology on material extrusion additive manufacturing: Correlating process physics to print properties**. ACS Applied Polymer Materials, vol. 3, 1218-1249, 2021.

- DEALY, J. M.; WISSBRUN, K. F. **Melt rheology and its role in plastics processing: Theory and applications**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.
- DILLON, B. et al. The **Influence of low shear microbore extrusion on the properties of high molecular weight poly(l-lactic acid) for medical tubing applications**. *Polymers*, vol. 11, 2019.
- DI LORENZO, M. L.; ANDROSCH, R. **Synthesis, structure and properties of poly(lactic acid)**. *Advances in Polymer Science*, 350 p. Springer International Publishing, 2018.
- DI LORENZO, M. L.; ANDROSCH, R. **Industrial applications of poly (lactic acid)**. *Advances in Polymer Science*, 228 p. Springer International Publishing, 2018.
- FANG, Q.; HANNA, M.A. **Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers**. *Industrial Crops and Products*, vol. 10, p. 47-53, 1999.
- FERRY, J. D. **Viscoelastic properties of polymers**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. 641 p.
- GEBISA, A.; LEMU, H.G. **Influence of 3D printing FDM process parameters on tensile property of ULTEM 9085**. *Procedia Manufacturing*, vol. 30, p. 331-338, 2019.
- HAN, C. D. **Rheology and processing of polymeric Materials**. New York: Oxford University Press, 2007, Volume 1.
- HUANG, S.H. *et al.* **Additive manufacturing and its societal impact: A literature review**. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol 67, p. 1191-1203, 2013.
- IVANOVA, R; KORSILKOVA, R. **Rheological study of poly(lactic) acid nanocomposites with carbon nanotubes and graphene additives as a tool for materials characterization for 3D printing application**. *Applied Rheology*, vol. 28, p. 54014, 2018.
- KONTÁROVÁ, S. et al. **Printability, mechanical and thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate)-poly(lactic acid) - Plasticizer blends for three-dimensional (3D) printing**. *Materials*, vol. 13, 2020.
- LEE, K. P. M. *et al.* **Rheology and 3D printability of percolated graphene-polyamide-6 composites**. *Polymers*, vol. 12, ed. 9, 2020.
- LE MAREC, P. E. et al. **Influence of melt processing conditions on poly(lactic acid) degradation: Molar mass distribution and crystallization**. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 110, p. 353-363, 2014.
- LIM, T.L.; AURAS, R.; RUBINO, M. **Processing technologies for poly(lactic acid)**. *Progress in Polymer Science*, vol. 33, p. 820-852, 2008.
- LIU, H. et al. **Three-dimensional printing of poly(lactic acid) bio-based composites with sugarcane bagasse fiber: Effect of printing orientation on tensile performance**. *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 30, p. 910-922, 2019.
- MACKAY, M. **The importance of rheological behavior in the additive manufacturing technique material extrusion**. *Journal of Rheology*, vol. 62, ed. 6, p. 1549-1561, 2018.
- MASUTANI, K.; KIMURA, Y. PLA Synthesis. from the monomer to the polymer. *In: JIMÉNES, A.; PELTZER, M.; RUSECKAITE, R. Poly (lactic acid) science and technology: Processing, properties, additives and applications*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015, p. 1-36.
- MOHAMED, O.; MASSOD, S.H.; BHOWMIK, J.L. **Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects**. *Advances in Manufacturing*, vol. 3, p. 42-53, 2015.
- NGO, T.D. *et al.* **Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges**. *Composites Part B*, vol. 143, p. 172-196, 2018.

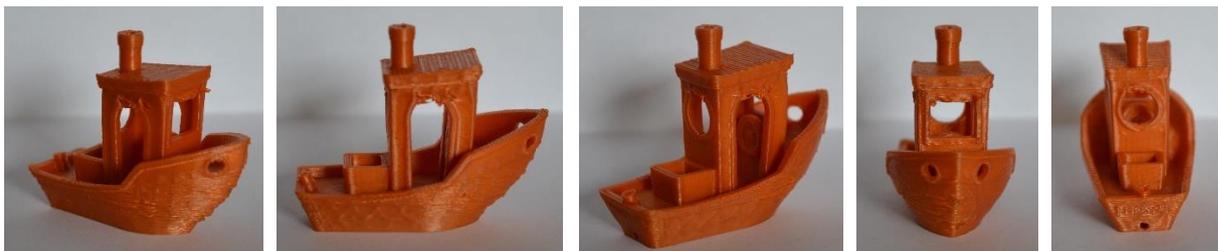
- NOFAR, M.; SALEHIYAN, R.; RAY, S.S. **Rheology of poly (lactic acid)-based systems**. *Polymer Reviews*, vol. 59, p. 465-509, 2019.
- POPESCU, D. *et al.* **FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review**. *Polymer Testing*, vol. 69, p. 157-166, 2018.
- PORTELA, Sérgio. **7 modelos para ajudar a calibrar sua impressora 3D**. 3DLAB Soluções em Impressão 3D, 2021. Disponível em: <<https://3dlab.com.br/tag/benchy/>>. Acesso em: 17 de maio de 2022.
- RAHIM, T.N.A.T.; ABDULLAH, A.M.; AKIL, H.N. **Recent developments in fused deposition modeling-based 3D printing of polymers and their composites**. *Polymer Reviews*, vol. 59, p. 589-324, 2019.
- SAINI, P.; ARORA, M.; KUMAR M.N.V.R. **Poly (lactic acid) Blends in Biomedical Applications**. *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 107, p. 47-59, 2016.
- SANCHEZ, Larissa Cristina. **Avaliações e correlações das propriedades reológicas, mecânicas e de cinética de cristalização de polímeros utilizados em processo de impressão 3D por FFF**. Orientador: Lidiane Cristina Costa. 2018. 268 f. Dissertação de Mestrado - Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.
- SANCHEZ L. C. *et al.* **Rheological approach for an additive manufacturing printer based on material extrusion**. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 105, p. 2403-2414, 2019.
- SHANMUGAM, V. *et al.* **Fatigue behaviour of FDM-3D printed polymers, polymeric composites and architected cellular materials**. *International Journal of Fatigue*, vol. 143, 2021.
- SILVA, P. A. P. *et al.* **3D printability of highly ductile poly(ethylene glycol-cocyclohexane-1,4-dimethanol terephthalate)-EMAA blends**. *Polymer Engineering And Science*, vol. 61, ed. 6, p. 1695-1705, 2021.
- SIMÕES, C.L.; VIANA, J.C.; CUNHA, A.M. **Mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone) and poly(lactic acid) blends**. *Journal Applied Polymer Science*, vol. 112, p. 345-352, 2009.
- SIN, L.T.; TUEEN, B.S. **A practical guide for the processing, manufacturing, and applications of PLA**. 2. ed. Cambridge: Copyright Elsevier Inc., 2019, 408 p.
- SINGHVI, M.S.; ZINJARDE, S.S.; GOKHALE D.V. **Poly(lactic acid): synthesis and biomedical applications**. *Journal of Applied Microbiology*, vol. 127, p. 1612-1626, 2019.
- SPINELLI, G. *et al.* **Rheological and electrical behaviour of nanocarbon/poly(lactic) acid for 3D printing applications**. *Composites Part B*, vol. 167, p. 467-476, 2019.
- TORRES, J. *et al.* **An approach for mechanical property optimization of fused deposition modeling with poly(lactic acid) via design of experiments**. *Rapid Prototyping Journal*, vol. 22, p. 387-404, 2016.
- VALERGA, A. P. *et al.* **Influence of PLA filament conditions on characteristics of FDM parts**. *Materials*, vol. 11, ed. 8, 2018.
- WANG, X. *et al.* **3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective**. *Composites Part B*, vol. 110, p. 442-458, 2017.
- XIE, D. *et al.* **Rheological, thermal, and degradation properties of PLA/PPG blends**. *Materials*, vol. 12, 2019.
- XU, P. *et al.* **Development of a quantitative method to evaluate the printability of filaments for fused deposition modeling 3D printing**. *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 588, 2020.
- YANG, L. *et al.* **Experimental investigations for optimizing the extrusion parameters on FDM PLA printed parts**. *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 28, p. 169-182, 2019.

YU, H. et al. **Modeling of poly(L-lactide) thermal degradation: Theoretical prediction of molecular weight and polydispersity index.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 88, p. 2557-2562, 2003.

YU, W.W. et al. **Incorporation of graphitic nano-filler and poly(lactic acid) in fused deposition modeling.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 134, 2017.

ZHANG, W.; CHEN, J.; ZENG, H. Polymer processing and rheology. *In*: NARAIN, R. **Polymer science and nanotechnology: Fundamentals and applications.** eBook: Elsevier, 2020, p. 149-178.

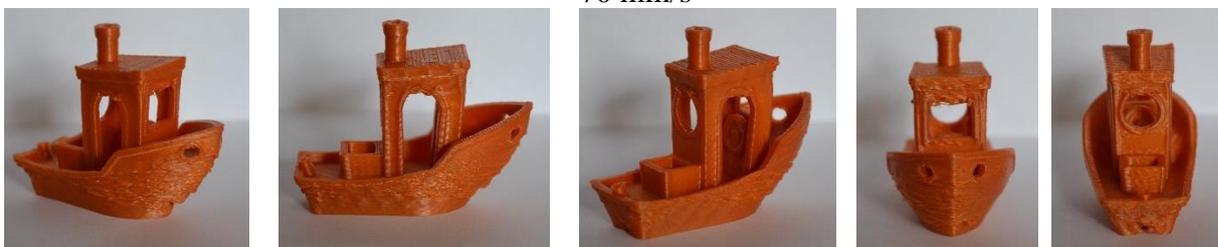
ANEXO A – Benchys impressos nas demais condições.



60 mm/s



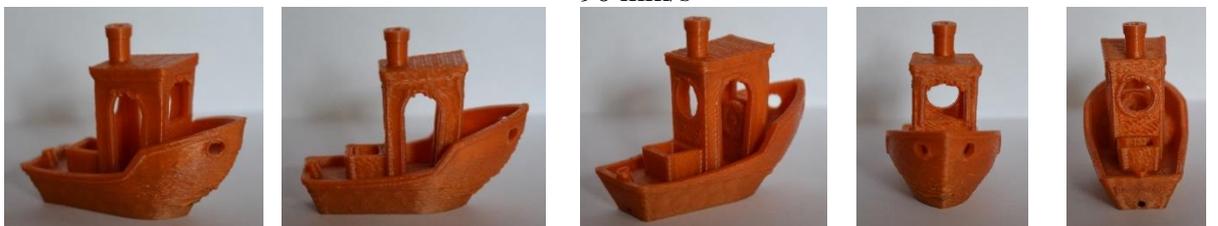
70 mm/s



80 mm/s



90 mm/s



100 mm/s



110 mm/s



120 mm/s



130 mm/s



140 mm/s



150 mm/s

Fonte: Próprio autor.