



Danny Mesias Chávez Novoa

**Avaliação físico-química do polietileno de alta densidade
processado pelo método de impressão 3D por modelagem
por fusão e deposição FDM**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Materiais e Processos
Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio.

Orientador: Prof. José Roberto Moraes D'Almeida

Rio de Janeiro
Janeiro de 2014



Danny Mesias Chávez Nova

**Avaliação físico-química do polietileno de alta densidade
processado pelo método de impressão 3D por modelagem
por fusão e deposição FDM**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. José Roberto Moraes D’Almeida

Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Profa. Marysilvia Ferreira da Costa

Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE/UFRJ

Prof. Marcos Henrique de Pinho Maurício

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 10 de janeiro de 2014.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Danny Mesias Chávez Novoa

Engenheiro de Materiais formado na Universidad Nacional de Trujillo, Trujillo - Perú, 2003.

Ficha Catalográfica

Novoa, Danny Mesias Chávez

Avaliação físico-química do polietileno de alta densidade processado pelo método de impressão 3D por modelagem por fusão e deposição FDM / Danny Mesias Chávez Novoa; orientador: José Roberto Moraes D'Almeida. – 2014.

100 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2014.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Impressão 3D. 3. Modelagem por fusão e deposição. 4. Polietileno de alta densidade. 5. Avaliação das propriedades físico-químicas I. D'Almeida, José Roberto Moraes. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Este trabalho é dedicado ao meu filho Daniel,
e à minha esposa Aleida.

Agradecimentos

A Deus por iluminar sempre meu caminho, por me proteger e por cuidar da minha família em todos os momentos, especialmente durante a minha ausência ficando longe deles.

Ao meu orientador Professor José Roberto Moraes D'Almeida pela orientação, ensinamentos e grande contribuição para a realização deste trabalho; além, pela motivação, paciência e confiança em mim depositada durante todo o mestrado.

A todo o pessoal que trabalha no laboratório GIGA da PUC-Rio, especialmente ao chefe do laboratório, Professor Raul Almeida Nunes, pois eles contribuíram na orientação da montagem e no auxílio para o funcionamento da impressora utilizada nesta pesquisa.

Ao Professor Nicolas Rey do Departamento de Química da PUC – Rio, por facilitar a realização da caracterização espectroscópica FTIR, e ao Jorge pela ajuda e a gentileza na realização da análise.

Ao técnico do laboratório de raios X, Ronaldo da Silva, pela ajuda na realização da caracterização da difração de raios X; e à Margarita, pela auxílio no ensaio DSC/TGA.

Aos grandes amores de minha vida, meu filho Daniel Alonso e a minha mulher Aleida, por ter sido meu equilíbrio, por sua paciência e compreensão, e que a pesar do grande sacrifício de ficarem longe de mim, eles me apoiaram em todo este tempo. Obrigado, porque seu amor incondicional tem superado as barreiras da distância e o tempo, e tem me fortalecido grandemente.

Aos meus Pais, Danny e Margarita, também aos meus irmãos, Víctor, David e Vladimir, por sempre acreditar em mim e pelas mostras de afeto e carinho para minha família.

Aos meus amigos e companheiros de sala: Ronald, Patrícia, Max, Gerson,

Juliana, pelos momentos compartilhados, afeto e palavras de incentivo.

À Universidad Nacional de Trujillo no Perú, especialmente à Facultad de ingeniería, pelo apoio da minha capacitação e pela licença concedida durante o tempo do mestrado.

À PUC-Rio e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida para a realização dos primeiros semestres de meus estudos de mestrado, e à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do estado de Rio de Janeiro (FAPERJ) pela concessão da bolsa Nota-10 para a realização da pesquisa e finalização do mestrado.

E a todos os meus professores, o pessoal de administração, e estudantes de pós-graduação do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio, pelo apoio e pelas experiências compartilhadas.

Resumo

Novoa, Danny Mesias Chávez; D`Almeida, José Roberto Moraes. **Avaliação físico-química do polietileno de alta densidade processado pelo método de impressão 3D por modelagem por fusão e deposição FDM.** Rio de Janeiro, 2014. 100p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O objetivo deste trabalho foi estudar a influencia das condições da impressão 3D nas propriedades finais do polietileno de alta densidade usando a modelagem por fusão e deposição, FDM. Foram impressos protótipos com formato de corpos de prova para teste de tração tipo V segundo norma ASTM D638, a três temperaturas de processamento: 220, 240 e 260°C. Para a impressão das amostras foram mantidos constantes os parâmetros de controle, entre eles a espessura da camada de impressão. As amostras impressas foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia infravermelha, calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica, ensaio de tração, índice de fluidez e teste de contração. Os resultados das caracterizações das amostras impressas foram comparados com os resultados do material sem processar, cujas propriedades foram obtidas usando os mesmo métodos de caracterização. Estes resultados demonstraram que as condições de impressão por FDM empregadas neste trabalho causaram apenas uma leve mudança nas características estruturais das amostras processadas do PEAD em relação ao material original sem processamento. Houve um leve aumento da cristalinidade no PEAD impresso (em torno de 1,3 a 3%). Além disso, foi comprovado que por causa do resfriamento desigual na superfície e no interior da amostra impressa, o grau de cristalinidade foi levemente maior no interior que na superfície do corpo de prova impresso. A leve mudança no grau de cristalinidade não foi suficiente para causar mudança no módulo de elasticidade e no limite de escoamento em relação ao PEAD original. Outros resultados demonstraram que não houve mudança significativa envolvendo formação de ligações duplas, quebra de cadeias e degradação térmica por efeito da condição do processamento utilizada durante a impressão.

Palavras-chave

Impressão 3D; Modelagem por fusão e deposição; polietileno de alta densidade; avaliação das propriedades físico-químicas.

Abstract

Novoa, Danny Mesias Chávez; D`Almeida, José Roberto Moraes. **Physical-chemical evaluation of high density polyethylene processed by the 3D printing method of fused deposition modeling FDM.** Rio de Janeiro, 2014. 100p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The aim of this work was to study the influence of process conditions for 3D printing on the final properties of prototypes of high density polyethylene (HDPE) using the method of the fused deposition modeling. Prototypes for type-V tensile testing according to ASTM D 638 were printed; They were made to three processing temperatures: 220, 240 and 260°C. Control parameters for printing were kept constant in all the samples. The printed samples were characterized by X – ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, tensile test, melt flow index test, and, shrinkage test. The results of the characterization of the printed samples and of the original material were compared. These results demonstrated that the printing conditions employed in this study caused a slight change in the structural characteristics of the printed samples compared to the unprocessed original material, there being a slight increase in crystallinity (about 1,3 to 3%) for HDPE which was printed. In addition, it has been proven that the degree of crystallinity was slightly greater on the inside than on the surface of the printed samples, because of uneven cooling on the surface and inside of these samples. The slight change in the degree of crystallinity was not enough to cause change in the elastic modulus and yield strength compared to the original HDPE. Other results showed that there was not significant change involving bond formation, break chains, and, thermal degradation by the effect of the processing conditions used during printing.

Keywords

3D printing; fused deposition modeling; high density polyethylene; assessment of physicochemical properties.

Sumário

1	Introdução	16
1.1.	Objetivo	19
1.1.1.	Objetivos específicos	19
2	Revisão Bibliográfica	21
2.1.	Características gerais do Polietileno	21
2.1.1.	Rotas de polimerização	22
2.1.2.	Estrutura molecular do polietileno	22
2.1.3.	Microestrutura	23
2.1.4.	Tipos de polietileno	25
2.1.5.	Polietileno de alta densidade (PEAD)	25
2.2.	Propriedades gerais e principais aplicações do polietileno de alta densidade (PEAD)	26
2.3.	Transições térmicas em polímeros	28
2.3.1.	Temperatura de fusão	28
2.3.2.	Temperatura de transição vítrea	29
2.4.	Cristalização dos polímeros	30
2.5.	Fabricação por prototipagem rápida	33
2.5.1.	Modelagem por fusão e deposição (FDM)	33
2.6.	Métodos de caracterização	43
2.6.1.	Difração de Raios X (DRX) [13]	44
2.6.2.	Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FTIR) [16]	47
2.6.3.	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	49
2.6.4.	Análise Termogravimétrica (TGA)	52
2.6.5.	Índice de fluidez	53
2.6.6.	Teste de tração	55

2.6.7. Ensaio de contração	56
3 Materiais e Métodos Experimentais	58
3.1. Materiais	58
3.1.1. Preparação de amostras	58
3.2. Ensaio realizados	62
3.2.1. Difração de Raios X (DRX)	62
3.2.2. Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier	62
3.2.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	63
3.2.4. Análise Termogravimétrica (TGA)	63
3.2.5. Teste de Tração	64
3.2.6. Teste de Contração	65
3.2.7. Índice de Fluidez (MFI)	66
4 Resultados Experimentais e Discussões	68
4.1. Caracterização por difração de raios X (DRX)	68
4.2. Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR)	73
4.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	75
4.4. Análise Termogravimétrica (TGA)	77
4.5. Ensaio de Tração	80
4.6. Medidas da Contração	85
4.7. Medidas do índice de Fluidez (MFI)	87
5 Conclusões	89
5.1. Sugestões para Trabalhos Futuros	91
6 Referências Bibliográficas	93
Apêndice	99

Lista de figuras

Figura 2.1. Estrutura química do polietileno puro [12].	22
Figura 2.2. Representação esquemática da estrutura, lamela e fase amorfa [14].	23
Figura 2.3. Esquerda: Modelo de cadeia regularmente dobrada para polímeros semicristalinos. Direita: Modelo de cadeia irregularmente dobrada para polímero semicristalino [14]......	24
Figura 2.4. Arranjo de cadeias na célula unitária do polietileno [16].	24
Figura 2.5. Célula unitária do polietileno: (a) Imagem TEM mostrando a estrutura ortorrômbica, (b) padrão de difração raios X, (c) arranjo de cadeias do polietileno e (d) vista de topo da célula unitária de polietileno [17].	24
Figura 2.6. Representação de dois tipos de polietileno: (a) Polietileno de alta densidade-PEAD, (b) polietileno de baixa densidade-PEBD [13]......	26
Figura 2.7. Transição de primeira ordem, Temperatura de fusão [21].	29
Figura 2.8. Dependência da temperatura sobre o volume específico, v , e o coeficiente de expansão cubica, β , de um poliacetato de vinilo ($M_n=60,000$ g/mol) com resfriamento rápido (0,02 h) e resfriamento lento (100 h). o: líquido, ●: vítreo [21].	30
Figura 2.9. Volume específico em função da temperatura de cristalização para PEAD [24]......	32
Figura 2.10. Impressão com modelagem por fusão e deposição [29].	34
Figura 2.11. Esquema de preenchimento de camadas no FDM; 1 – Bico; 2 – Material de construção; 3 – Mesa móvel [30].	35
Figura 2.12. Formato de deposição variando a largura do cordão, espaço de ar e orientação de varredura no FDM [31].	37
Figura 2.13. Intensidade em função de 2θ para uma amostra de polietileno de alta densidade irradiado com cobre $K\alpha$ [13].	45
Figura 2.14. Bandas de absorção infravermelha de grande importância nos polímeros, arranjadas por comprimentos de onda e	

frequência aproximadas [16].	48
Figura 2.15. Termogramas de polietileno: (a) PEAD de peso molecular moderado resfriado lentamente; (b) PEAD de peso molecular moderado com resfriamento temperado; (c) PELBD de peso molecular moderado com resfriamento temperado; (d) PEBD com resfriamento temperado [13].....	51
Figura 2.16. Curva Termogravimétrica para PEAD mostrando a estabilidade térmica [51].....	53
Figura 2.17. Curva Tensão versus deformação de teste de tração para polietileno [52].	55
Figura 2.18. Corpo de prova para teste de tração. T: Espessura; W: Largura da seção estreita; L: comprimento da seção estreita; WO: Largura total; LO: Comprimento total; G: comprimento de calibração; D: Distancia entre garras; R: Radio de filete [54].	56
Figura 3.1. Máquina RAPMAN 3.2 tipo FDM para impressão 3D usada na pesquisa.	59
Figura 3.2. Formato do corpo de prova para teste de tração proposto para impressão 3D [54].	59
Figura 3.3. Corpo de prova fatiado no AXON 2 pronto para enviar para imprimir no RAPMAN 3.2.	60
Figura 3.4. Preenchimento interior de camadas a 45° do perímetro e a 90° entre duas camadas adjacentes.	61
Figura 3.5. Direção de construção dos corpos de prova durante a impressão.....	61
Figura 3.6. Corpos de prova fabricados na impressora 3D.	61
Figura 3.7. Difratômetro Bruker D8 Discover usado neste trabalho.	62
Figura 3.8. Analisador Térmico simultâneo DSC/TG usado na pesquisa. .	64
Figura 3.9. Máquina universal de ensaio de 2kN de capacidade para materiais de baixa resistência.	65
Figura 3.10. Corpos de prova: (a) Projetado pelo sistema CAD, (b) Construído na impressora 3D.....	66
Figura 3.11. Plastômetro de extrusão utilizado atendendo os	

requisitos da norma ASTM D1238.....	67
Figura 4.1. Difratoograma do PEAD antes de ser processado.....	68
Figura 4.2. Deconvolução do difratoograma do PEAD antes de ser processado.....	69
Figura 4.3. Difratoograma do PEAD processado a 220°C (a: interior; c: superfície) e 260°C (b: interior; d: superfície).....	70
Figura 4.4. Difratoograma de todas as amostras impressas.	71
Figura 4.5. Deconvolução dos picos e halo amorfo dos difratogramas, das amostras processadas.....	71
Figura 4.6. Espectro FTIR do PEAD original sem processamento.	73
Figura 4.7. Espectros FTIR do PEAD processado a 220°C e 260°C.	74
Figura 4.8. Curva DSC para o PEAD original sem processar.	75
Figura 4.9. Curvas DSC das amostras processadas na impressora 3D. ..	76
Figura 4.11. Curvas TG das amostras processadas e não processada...	79
Figura 4.12. Curva tensão versus deformação para o PEAD sem processar.....	80
Figura 4.13. Valores do módulo elástico do PEAD sem processar, como função do comprimento do material ensaiado. O valor corrigido é o valor previsto pelo procedimento do Apêndice A.....	81
Figura 4.14. Curva tensão versus deformação para PEAD impresso a 220°C.....	82
Figura 4.15. Curva tensão versus deformação para PEAD impresso a 240°C.....	82
Figura 4.16. Curva tensão versus deformação para PEAD impresso a 260°C.....	83
Figura 4.17. Curvas tensão versus deformação para as amostras de PEAD às três temperaturas de impressão.	84

Lista de tabelas

Tabela 2.1. Propriedades térmicas, físicas, elétricas e mecânicas do PEAD [18].....	27
Tabela 3.1.. Características do PEAD – BL2571 utilizado no presente trabalho [56].	58
Tabela 4.1. Grau de cristalinidade das amostras impressas, obtido pelo método DRX.	72
Tabela 4.2 Temperatura e entalpia de fusão, e grau de cristalinidade das amostras de PEAD processadas e não processadas..	76
Tabela 4.3. Informação obtida a partir das curvas TG-DTG das amostras estudadas.	79
Tabela 4.4. Propriedades do PEAD sem processar obtidos a partir do ensaio de tração.....	80
Tabela 4.5. Valores obtidos a partir das curvas tensão versus deformação para PEAD a diferentes temperaturas de impressão.....	83
Tabela 4.6. Módulo elástico corrigido para as amostras impressas a 220, 240 e 260°C.	85
Tabela 4.7. Resultados das dimensões finais dos corpos de provas impressos nas temperaturas de 220, 240 e 260°C.	85
Tabela 4.8. Resultados da contração dos corpos de prova impressos a temperatura de 220, 240 e 260°C.	86
Tabela 4.9. Índice de Fluidez para amostras do PEAD sem processar e processadas.....	87

Lista de Abreviaturas

ABS	Copolímero Acrilonitrila – Butadieno - Estireno
CAD	Projeto auxiliado por computador
CAM	Fabricação auxiliado por computador
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DRX	Difração de raios X
FDM	Modelagem por fusão e deposição
FTIR	Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier
MFI	Índice de Fluidez
PEAD	Poliétileno de alta densidade
PEBD	Poliétileno de baixa densidade
PELBD	Poliétileno linear de baixa densidade
PEUAMM	Poliétileno de ultra-alta massa molar
PEUBD	Poliétileno de ultra baixa densidade
PLA	Ácido Poliláctico
RP	Prototipagem rápida
TGA	Análise térmica gravimétrica
3D	Três dimensões

1 Introdução

Das inovações tecnológicas digitais, a impressora tridimensional é uma das que têm grandes possibilidades de causar impacto no processo produtivo, com repercussões diretas na vida cotidiana. Mesmo desenvolvida há cerca de duas décadas, somente agora, com o prolongamento da crise econômica internacional, ela começa a se tornar mais acessível. Para os países que transferiram parte significativa de suas bases de produção para regiões de condições de trabalho precárias, a copiadora 3D (Três dimensões) traz a expectativa da volta da fabricação local e da recuperação dos empregos exportados com a globalização [1].

As gráficas rápidas de impressão sólida, capazes de oferecer produtos acabados personalizados, parecem ser economicamente atraentes e socialmente em linha com as tendências das cidades de tecnologia e serviço, onde crescem as oportunidades de trabalho nos blocos de escritórios e se reduzem os empregos de chão de fábrica. No novo sistema econômico que nascerá da economia pós-crescimento, a cópia em três dimensões terá efeito transformador no lançamento de novos produtos e serviços, nos modos de geração de renda e nos hábitos dos consumidores. Sem contar com a criação de serviços indiretos, tais como o de operadores de animação em 3D [2].

O que pode acontecer com a indústria com a popularização da impressora 3D é esta forçar aquela a ser mais inovadora, haver a redução de custos e de riscos, resultantes da eliminação e/ou redução das etapas de montagem, facilitar a alteração rápida de protótipos, haver a utilização apenas de materiais necessários, com a conseqüente redução de desperdício, dentre outras vantagens competitivas, quando se tratar de produção de moldes e artefatos em pequenas escalas [3]. A impressora 3D é boa para reparos pontuais e para a fabricação de peças para motores, eletrodomésticos, bicicletas, acessórios de carro, material de pesca, caixas de aparelhos auditivos, abajures, materialização de desenhos dos filhos, avatares, maquetes, esculturas, estampas em relevo, *portrait* e caricaturas,

controles de videogames, dutos de ar, puxadores de armários, réplicas de estatuetas, troféus, enfeites de festas de aniversário, apitos, bibelôs, imagens de santos, luminárias, peças de xadrez, brinquedos, ornamentos, abotoaduras, aparelhos de ortodontia e ortopedia, enfim, para uma infinidade de coisas, que podem dispensar grandes investimentos e produção massiva [4].

Com os mercados, incluindo de prototipagem, ferramentas e de fabricação diretas de peças, e manutenção e reparo, a indústria de materiais, equipamento e serviço tem crescido significativamente nos últimos anos. Apesar do progresso significativo nesta área, ainda permanecem inúmeros desafios técnicos. Assuntos como caracterização do material e disponibilidade, propriedades dos materiais usados nesta tecnologia, entre muitas outras tem sido identificadas por vários grupos de pesquisa para se melhorar [5].

De fato, a impressão digital 3D é uma das tecnologias mais revolucionárias entre os novos processos gráficos. Segundo a revista “*The Economist*”, assim como a revolução industrial mudou o modo de se produzir como nunca se poderia imaginar – tornando a produção em massa extremamente econômica, a impressão de peças únicas tão baratas quanto uma peça industrializada provocará uma revolução cuja dimensão ainda não é possível compreender. A impressão 3D, surgida recentemente, é indicada para fabricação de pequenas peças ou protótipos de peças tridimensionais, em impressoras de mesa. Essa tecnologia é conhecida como impressão tridimensional, e é também chamada de prototipagem ou manufatura aditiva. Em termos de tecnologia, é uma extensão da velha impressora jato de tinta. Uma impressora jato de tinta é basicamente composta por uma cabeça de gravação móvel que deposita pequenas quantidades de material, neste caso, tinta, sobre um substrato parado, criando uma imagem. Uma impressora 3D é essencialmente uma cabeça de gravação fixa que deposita pequenas quantidades de material em uma plataforma em movimento. A diferença é que em vez de tinta, a impressora 3D deposita plástico, resina ou metal, camada por camada, para criar um objeto tridimensional [6].

Assim, a prototipagem rápida por impressão 3D é um processo semelhante à impressão em impressoras comuns onde um cabeçote jorra a tinta sobre o papel. Nos equipamentos de impressão tridimensional o modelo é feito em um sistema CAD e em seguida transportado para o sistema CAM da máquina onde é fatiado, processo semelhante para qualquer tipo de equipamento de prototipagem rápida.

Em seguida um cabeçote contendo plástico ou aglutinante (dependendo do processo), jorra o respectivo material na bandeja do equipamento construindo assim o protótipo [7]. Algumas empresas chamam também de 3D *printing* um processo semelhante de prototipagem rápida o FDM (modelagem por fusão e deposição). No FDM, um filamento termoplástico de aproximadamente 1,6 mm no diâmetro, é desenrolado de uma bobina até uma matriz de extrusão. A matriz é aquecida para fundir o termoplástico, e um sistema mecânico permite que a vazão do material seja controlada sobre a bandeja na geometria requerida para o objeto [8].

A impressão 3D é um processo de manufatura que se projeta como revolucionário. Por isso que é necessário saber as possíveis modificações estruturais e das propriedades dos materiais empregados na fabricação de produtos feitos com material polimérico, com a finalidade de obter produtos com características e propriedades adequadas segundo a aplicação deles [9].

Embora, uma faixa ampla de misturas de materiais homogêneo e heterogêneo tem sido empregada na manufatura aditiva, ainda existe necessidade por desenvolver materiais adicionais [10]. Isto inclui um melhor entendimento da relação propriedades – estrutura – processamento dos materiais que já estão sendo utilizados, para ajudar entender as suas limitações e benefícios na área de processamento de fabricação com prototipagem aditiva.

A presente dissertação de mestrado está organizada em cinco capítulos e 1 anexo. O primeiro capítulo descrito é a Introdução e nela estão incluídos os objetivos da pesquisa.

O segundo capítulo é consagrado à revisão bibliográfica, onde são incluídas as características gerais do polietileno e a sua estrutura, abrangendo especialmente ao polietileno de alta densidade. Também neste capítulo é detalhado o método de impressão 3D por modelagem por fusão e deposição e os fundamentos das técnicas de caracterização utilizadas nesta pesquisa.

O terceiro capítulo detalha os materiais e a metodologia experimental utilizada no trabalho, especificando as características da matéria prima, os equipamentos usados e as condições de ensaio realizado.

O quarto capítulo apresenta os resultados e as discussões destes resultados, das amostras impressas e do material original sem processar, obtidos a partir dos ensaios especificados no capítulo anterior.

O quinto capítulo apresenta as conclusões finais da presente pesquisa e as sugestões para trabalhos futuros.

1.1. Objetivo

Este trabalho tem o seguinte objetivo geral:

Estudar a influencia das condições de processamento de impressão 3D nas propriedades finais de protótipos de polietileno de alta densidade.

1.1.1. Objetivos específicos

Construir protótipos de polietileno de alta densidade usando a manufatura por impressão 3D mediante o processamento por modelagem por fusão e deposição (FDM).

Avaliar, mediante teste de tração, a influencia de alguns parâmetros de processamento (Temperatura e espessura de camada) sobre as propriedades mecânicas finais das peças fabricadas por FDM.

Determinar, mediante a técnica experimental de difração de raios X (DRX) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC), a possível mudança do grau de cristalinidade na superfície e no interior das peças impressas em relação à matéria prima, para investigar se atua a influencia de algum resfriamento desigual na superfície em relação ao interior da peça construída.

Identificar mediante caracterização por espectroscopia infravermelha (FTIR), as possíveis alterações estruturais que poderiam modificar as propriedades das peças impressas por FDM a diferentes temperaturas. Isto com a finalidade de comprovar se existem, ou não, formação de novas ligações no polímero estudado.

Estudar por análise térmica gravimétrica (TGA) a estabilidade térmica de amostras de polietileno de alta densidade processadas por FDM a diferentes temperaturas.

Determinar os níveis de contração experimentados nas direções do comprimento, largura e espessura, nas peças impressas a diferentes temperaturas.

Avaliar a taxa de fluidez (MFI) de amostras de polietileno impressas a diferentes temperaturas e compará-la com o material sem processar para estabelecer se houve alteração do índice de fluidez por causa de quebra de cadeias ou pela formação de cadeias mais rígidas.

2 Revisão Bibliográfica

2.1. Características gerais do Polietileno

O Polietileno é o polímero que têm a estrutura básica mais simples, é o material plástico de maior tonelagem usado no mundo em diferentes produtos. As principais características atraentes do polietileno são o baixo custo, excelentes propriedades de isolamento elétrico em uma ampla faixa de frequências, muito boa resistência química, boa processabilidade, tenacidade, flexibilidade e, em filmes finos de certos graus, transparência [11].

O polietileno pertence ao grupo das poliolefinas sintéticas sendo que sua descoberta ocorreu em uma experiência de laboratório essencialmente fortuita. O primeiro polietileno produzido foi o polietileno de baixa densidade (PEBD) no ano 1931 utilizando processos de alta pressão (mais de 100 MPa) e usando compostos radicais. Esse material foi utilizado como isolante para cabos elétricos e tinha baixo ponto de fusão, o que não tornava possível ser aplicado em artigos domésticos que poderiam estar em contato com a água quente. Foram feitos importantes progressos para maior diversidade de aplicações quando Hogan e Banks da “*Phillips Petroleum*” e Ziegler encontraram que o etileno podia ser polimerizado com sistemas de catalisadores de metal de transição ativado, neste caso o polietileno de alta densidade (PEAD), um produto que têm cadeias poliméricas altamente lineares e amolece acima dos 100 °C. Hogan conseguiu polimerizar etileno usando catalisadores de óxido de níquel e depois utilizou sais de cromo sobre um suporte de alumina – sílica para produzir polietileno de alta densidade – PEAD [12].

A polimerização do etileno pode ser realizada por iniciadores radicais a altas pressões e também usando catalisadores de coordenação organometálicos. A polimerização pode ser realizada em solução ou em massa. Para pressões acima de 100 MPa, o próprio etileno atua como solvente. Podem ser sintetizados polímeros de baixo peso molecular e alto peso molecular até 10^6 g/mol por polimerização

radical de alta pressão e de coordenação organometálico. A estrutura do polietileno difere com os dois métodos. Os iniciadores radicais geram cadeias poliméricas mais ou menos ramificadas, em quanto que os catalizadores de coordenação organometálico sintetizam moléculas lineares [12].

2.1.1. Rotas de polimerização

Existem cinco rotas completamente diferente para o preparo de polímeros de Etileno [11]:

- Processos a alta pressão.
- Processos Ziegler
- Processo Phillips.
- Processo padrão de óleo.
- Processo de metallocenos.

2.1.2. Estrutura molecular do polietileno

Em sua forma mais simples a molécula de polietileno consiste de uma cadeia com um número par de átomos de carbono ligados covalentemente com um par de átomos de hidrogênio incorporado a cada carbono; as extremidades de cadeias terminam em grupos metila. Esta estrutura é mostrada esquematicamente na Figura 2.1.

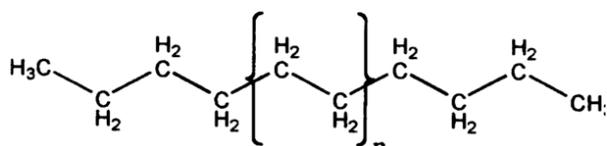


Figura 2.1. Estrutura química do polietileno puro [12].

O polietileno quimicamente puro consiste de alcanos com a seguinte fórmula $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}$, onde “n” é o grau de polimerização ou número de monómeros de etilenos polimerizados até formar a cadeia. Ao contrário dos materiais orgânicos convencionais, o polietileno não consiste de moléculas idênticas em tamanhos. O polietileno compreende cadeias com diferentes graus de polimerização. Tipicamente o grau de polimerização está num valor muito maior

de 100 e pode ser muito alto, como 250, 000 ou mais, no mesmo jeito o peso molecular poderia variar desde 1,400 até mais de 3,500,000 [13].

2.1.3. Microestrutura

O polietileno é um material polimérico semicristalino com fases cristalina e amorfa. As lamelas cristalinas fornecem integridade estrutural para polietileno, em quanto que as partes amorfas fornecem propriedades de flexibilidade ao polietileno. Em soluções diluídas é possível obter cristais simples de polietileno com quase cem por cento de cristalinidade. Em aplicações práticas o polietileno é comumente cristalizado a partir do material fundido; este tipo de cristalização faz com que o polietileno tenha uma morfologia de esferulita, onde as lamelas que compõem as esferulitas estão incorporadas numa matriz de material amorfo. As esferulitas são compostas de lamelas planas finas como é mostrado na Figura 2.2. A estrutura de lamela geralmente consiste de arranjos de cadeias regulares dobradas, com as cadeias moleculares alinhadas perpendicularmente às superfícies laterais das lamelas (Figura 2.2 - Direita). O crescimento das cadeias regulares dobradas de uma lamela resulta em cristais com dimensões na direção lateral (1 – 50 μm) muito maior que sua espessura (2 – 25 μm). Além do modelo de cadeia dobrada, Flory e Yoon propõem outro tipo de estrutura lamelar onde um cristal em crescimento alimenta outra cadeia e forma um arranjo como mostrado na Figura 2.3 [14, 15].

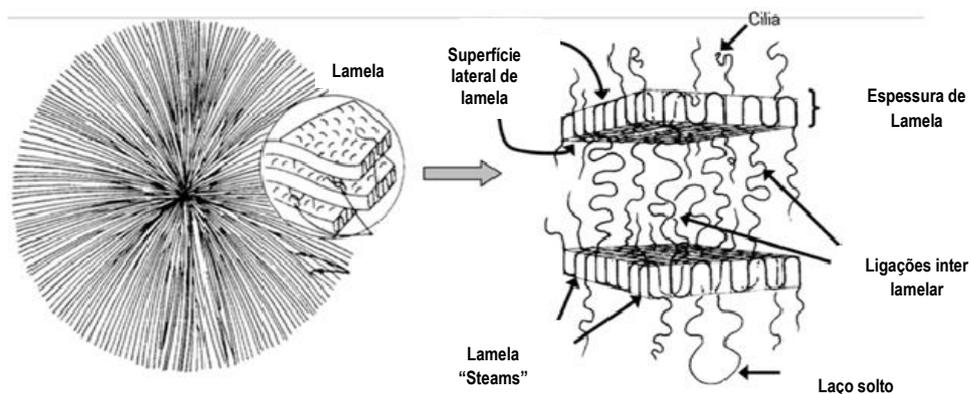


Figura 2.2. Representação esquemática da estrutura, lamela e fase amorfa [14].

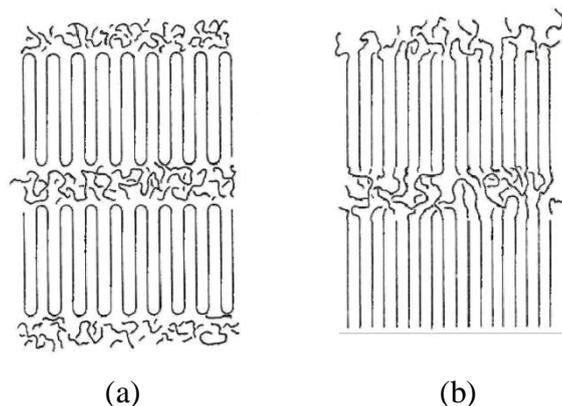


Figura 2.3. (a) Modelo de cadeia regularmente dobrada para polímeros semicristalinos. (b) Modelo de cadeia irregularmente dobrada para polímero semicristalino [14].

O arranjo de cadeias na estrutura cristalina do polietileno é muito parecido àqueles cristais de hidrocarbonetos lineares de parafina contendo 20 – 40 átomos de carbono. A célula unitária do polietileno é ortorrômbica com dimensões $a = 7,42 \text{ \AA}$, $b = 4,95 \text{ \AA}$ e $c = 2,55 \text{ \AA}$; “c” é a distancia que se repete a cadeia o qual é idêntico com a distancia de repetição em zigzag completamente estendida. O arranjo das cadeias com a célula unitária do polietileno é mostrada na Figura 2.4 e 2.5 [16].

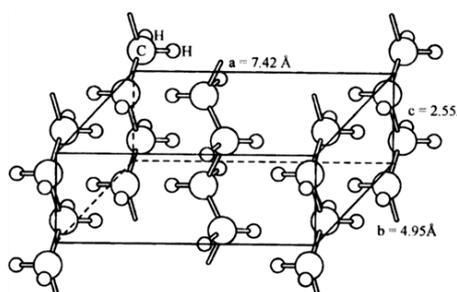


Figura 2.4. Arranjo de cadeias na célula unitária do polietileno [16].

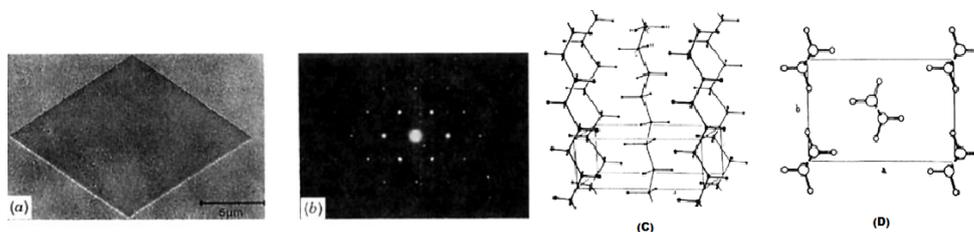


Figura 2.5. Célula unitária do polietileno: (a) Imagem TEM mostrando a estrutura ortorrômbica, (b) padrão de difração raios X, (c) arranjo de cadeias do polietileno e (d) vista de topo da célula unitária de polietileno [17].

No estado sólido, as ramificações e outros defeitos na estrutura regular da cadeia limitam o nível de cristalinidade da amostra. As cadeias com poucos

defeitos têm um maior grau de cristalinidade do que aquelas cadeias com maior quantidade de defeitos. Como o empacotamento das regiões cristalinas é melhor que nas regiões não cristalinas, então a densidade global do polietileno aumentará quando o grau de cristalinidade aumentar. Geralmente a mais baixa densidade deste sólido é consequência das mais altas concentrações de ramificações [11].

Assim, polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Em temperaturas abaixo de 60 °C são parcialmente insolúveis em todos os solventes. Além disso, em condições normais, os polímeros de etilenos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, no entanto certos aditivos podem ser agressivos. No passado, o polietileno era classificado pela sua densidade e pelo tipo de processo usado em sua fabricação. Atualmente, os polietilenos são mais apropriadamente descritos como polietilenos ramificados e polietilenos lineares [18].

2.1.4. Tipos de polietileno

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD)
- Polietileno de alta densidade (PEAD)
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD)
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD)

2.1.5. Polietileno de alta densidade (PEAD)

O Polietileno de alta densidade (PEAD) é a estrutura mais próxima ao polietileno puro. Consiste principalmente de moléculas não ramificadas com muito poucas falhas em sua linearidade. A forma geral das cadeias do polietileno

de alta densidade é mostrada na Figura 2.6. Com um nível extremadamente baixo de defeitos para impedir a organização, o alto grau de cristalinidade pode ser alcançado, resultando em polímeros com alta densidade (em relação a os outros tipos de polietileno). O PEAD tipicamente têm densidades na faixa de $0,94 - 0,97 \text{ g/cm}^3$. Devido a seu nível muito baixo de ramificações, o PEAD é por vezes referido como Polietileno linear [13].

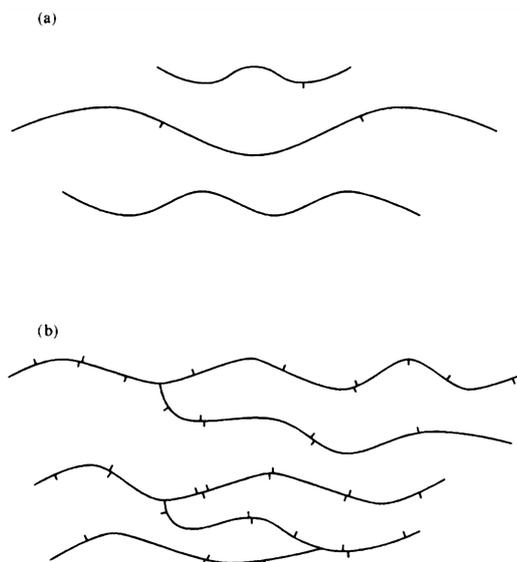


Figura 2.6. Representação de dois tipos de polietileno: (a) Polietileno de alta densidade-PEAD, (b) polietileno de baixa densidade-PEBD [13].

2.2.

Propriedades gerais e principais aplicações do polietileno de alta densidade (PEAD)

A linearidade das cadeias e conseqüentemente a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes; as forças intermoleculares (Van der Waals) possam agir mais intensamente, e, como conseqüência, a cristalinidade seja maior que no caso do polietileno de baixa densidade (PEBD). Sendo maior a cristalinidade, a fusão poderá ocorrer em temperatura mais alta. Devido à cristalinidade e à diferença de índice de refração entre as fases amorfa e cristalina, filmes finos de PEAD (obtido via catalisadores Ziegler-Natta ou Phillips) são translúcidos, menos transparentes do que o PEBD (obtido via radicais livres), que é menos cristalino. As características mecânicas e elétricas do polietileno de alta densidade são apresentadas na Tabela 2.1. Enquanto as propriedades elétricas são pouco afetadas

pela densidade e pelo peso molecular do polímero, as propriedades mecânicas sofrem uma forte influência do peso molecular, do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação. O peso molecular tem influência sobre as propriedades do PEAD, principalmente devido ao seu efeito na cinética de cristalização, cristalinidade final e ao caráter morfológico da amostra. O efeito do peso molecular depende de sua extensão. O PEAD de baixo peso molecular é frágil e quebra sob baixas deformações, sem desenvolver “pescoço” (*neck*) no ensaio de tração. Na faixa de peso molecular entre 80 000 e 1200000, típica para PEAD comercial, sempre ocorre formação de “pescoço”. Além disso, o peso molecular também exerce influência sobre a resistência ao impacto. Amostras com baixo peso molecular são frágeis, porém com o aumento do peso molecular, a resistência ao impacto aumenta e é bastante alta para o PEAD com peso molecular na faixa de 5×10^5 a 10^6 [18, 19].

Tabela 2.1. Propriedades térmicas, físicas, elétricas e mecânicas do PEAD [18].

Propriedades	Altamente Linear	Baixo Grau de Ramificação
Densidade, g/cm ³	0,962 – 0,968	0,950 – 0,960
Índice de refração	1,54	1,53
Temperatura de fusão, °C	128 - 135	125 – 132
Temperatura de fragilidade, °C	-140 – -70	-140 – -70
Condutividade térmica, W/(mK)	0,46 – 0,52	0,42 – 0,44
Calor de combustão, KJ/g	46,0	46,0
Constante dielétrica a 1 MHz	2,3 – 2,4	2,2 – 2,4
Resistividade Superficial, Ω	10 ¹⁵	10 ¹⁵
Resistividade volumétrica, Ω.m	10 ¹⁷ - 10 ¹⁸	10 ¹⁷ - 10 ¹⁸
Resistência dielétrica, kV/mm	45 - 55	45 - 55
Ponto de escoamento, MPa	28 - 40	25 – 35
Módulo de tração, MPa	900 - 1200	800 - 900
Resistência à tração, MPa	25 - 45	20 – 40
Alongamento, %		
No ponto de escoamento	5 – 8	10 – 12
No ponto de ruptura	50 – 900	50 – 1200
Dureza		
Brinell, MPa	60 – 70	50 - 60
Rockwell	R55, D60 – D70	
Resistência ao cisalhamento, MPa	20 - 38	20 - 36

Quanto às aplicações, o PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção. Pelo processo de injeção, o PEAD é utilizado para a confecção de baldes e bacias, bandejas para pintura, banheiras infantis, brinquedos, conta-gotas para bebidas, jarros d'água, potes para alimentos, assentos sanitários, bandejas, tampas para garrafas e potes, engradados, bóias para raias de piscina, caixas d'água, entre outros. Enquanto que pelo processo de sopro destaca-se a utilização na confecção de bombonas, tanques e tambores de 60 a 250 litros, onde são exigidas principalmente resistência à queda, ao empilhamento e a produtos químicos, frascos e bombonas de 1 a 60 litros, onde são embalados produtos que requeiram alta resistência ao fissuramento sob tensão. Também é utilizado na confecção de frascos que requeiram resistência ao fendilhamento por tensão ambiental segundo o meio agressivo, como: embalagens para detergentes, cosméticos e defensivos agrícolas, tanques para fluido de freio e outros utilizados em veículos e na confecção de peças onde é exigido um produto atóxico, como brinquedos. Por extrusão, é aplicado em isolamento de fios telefônicos, sacos para congelados, revestimento de tubulações metálicas, polidutos, tubos para redes de saneamento e de distribuição de gás, emissários de efluentes sanitários e químicos, dutos para mineração e dragagem, barbantes de costura, redes para embalagem de frutas, fitas decorativas, sacos para lixo e sacolas de supermercados [18, 19, 20].

2.3. Transições térmicas em polímeros

2.3.1. Temperatura de fusão

A fusão é uma das muitas possíveis transformações térmicas dos polímeros. Na verdade ela é uma transição de primeira ordem. Na transição térmica, o componente está em equilíbrio térmico acima ou abaixo da temperatura de transição. Um exemplo aqui é a temperatura de fusão onde os cristalitos estão em equilíbrio térmico com o fundido.

Na temperatura de fusão, calor tem de ser adicionado até que todas as unidades monoméricas ordenadas nos cristalitos forem transformadas em

unidades desordenadas no fundido. A entalpia, H , o volume, V , e a entropia, S , todos eles saltam para valores mais altos na temperatura de fusão, como mostrado na Figura 2.7.

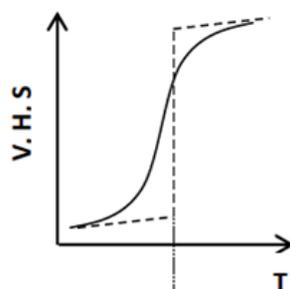


Figura 2.7. Transição de primeira ordem, Temperatura de fusão [21].

Na Figura 2.7 correspondendo para, Primeira ordem: --- Fusão de um cristal perfeito infinitamente grande; — fusão de um cristal com defeitos.

Quando aquecidos os átomos gera-se incremento da vibração atômica e causa expansão da rede cristalina de macromoléculas lineares perpendiculares aos eixos da cadeia. Por exemplo, a constante de rede b do Polietileno aumenta aproximadamente 7% entre -196°C e $+138^{\circ}\text{C}$. As unidades monoméricas são mais cada vez desordenadas dinamicamente em torno de suas posições ideais em repouso; mesmo defeitos cristalinos podem ocorrer. A desordem é especialmente maior em superfícies, bordas e cantos dos cristalitos e é nessas regiões que o processo de fusão inicia. Cristais de compostos de baixa massa molar são relativamente perfeitos. Por exemplo, os cristais de $\text{C}_{44}\text{H}_{90}$ fundem a $86,4^{\circ}\text{C}$ dentro de uma faixa de temperatura de $\Delta T = 0,25$ K. As cadeias mais longas de $\text{C}_{94}\text{H}_{190}$ não podem cristalizar tão perfeitamente; devido aos defeitos, alguns segmentos são pouco mais móveis na rede. Como consequência, os segmentos são constantemente redistribuídos entre as regiões cristalinas e não cristalina no aquecimento e a fusão $\text{C}_{94}\text{H}_{190}$ começa aos 110°C e termina em $114,6^{\circ}\text{C}$ aproximadamente. A estrutura cristalina imperfeita produz uma faixa de fusão, assim os polímeros têm regiões de fusão mais ampla que oligômeros análogos, especialmente se a distribuição de massa molar é mais ampla [21].

2.3.2.

Temperatura de transição vítrea

As substâncias amorfas, à temperatura de transição vítrea, T_G , convertem desde um estado vítreo para um estado “líquido” dentro de um estado fundido

(composto de baixo peso molecular) ou estado de borracha (cadeias de alto peso molecular). Este estado líquido vitrifica-se à temperatura T_E em resfriamento. T_G e T_E são afetadas pelas taxas de aquecimento e resfriamento como é mostrado na Figura 2.8, em geral T_G e T_E , eles não são muito diferentes. A transformação de vítrea \leftrightarrow líquido (como a borracha) assemelha uma transição termodinâmica de segunda ordem desde que é observado um “pule” mais ou menos pronunciado da T_G para as capacidades caloríficas ou os coeficientes de expansão. Porém, a transformação não é uma verdadeira transição termodinâmica, por causa do forte efeito das taxas de aquecimento/resfriamento a T_G . As transformações vítreas são causadas pelos movimentos cooperativos intermoleculares fortes de segmentos de cadeias. Um resfriamento rápido de um líquido polimérico impede as unidades poliméricas encontrar suas posições de equilíbrio. Assim, o congelado da estrutura do líquido contém “defeitos” de tamanho atômico, ou seja, volume livre. O maior volume livre resultante permite movimentos cooperativos intermolecular de segmentos de cadeia na qual participam de 20 – 60 átomos de cadeia [21, 22].

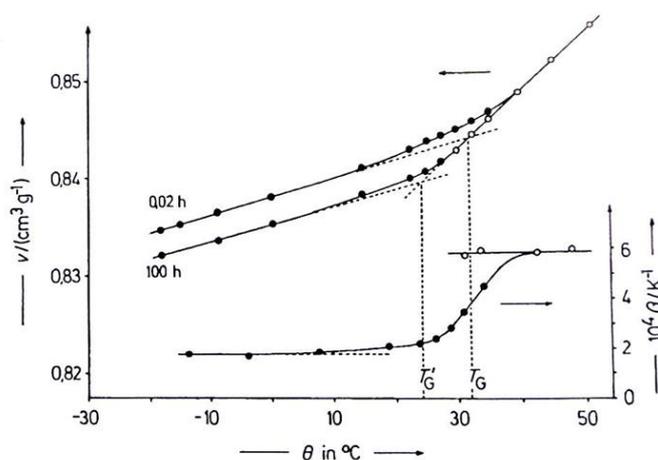


Figura 2.8. Dependência da temperatura sobre o volume específico, v , e o coeficiente de expansão cubica, β , de um poliacetato de vinilo ($M_n=60,000$ g/mol) com resfriamento rápido (0,02 h) e resfriamento lento (100 h). o: líquido, ●: vítreo [21].

2.4. Cristalização dos polímeros

A cristalização de polímeros controla a estrutura macroscópica e, portanto, determina as propriedades finais dos produtos. A morfologia dos cristais poliméricos é diferente dos cristais de moléculas simples, devido ao

emaranhamento existente entre as cadeias poliméricas. Isso afeta as estruturas dos cristais no equilíbrio e a cinética de crescimento dos cristais.

As condições de cristalização e o mecanismo envolvido na cristalização definem características importantes como: grau de cristalinidade, dimensão e estrutura dos cristais e, conseqüentemente, a morfologia do polímero. Como resultado destes parâmetros, as propriedades térmicas, físicas e mecânicas de um polímero semicristalino variam consideravelmente, afetando sua aplicação industrial. A transformação de um polímero do estado fundido para um sistema semicristalino não é instantânea, sendo este processo o objeto de estudo da cinética de cristalização. Sob o ponto de vista termodinâmico, a transformação do estado líquido para o cristalino pode ser descrita como uma transição de primeira ordem. A cristalização de uma substância de baixo peso molecular, na qual as cadeias estão completamente estendidas e as moléculas apresentam exatamente o mesmo comprimento, ocorre rapidamente quando a temperatura é reduzida apenas infinitesimalmente abaixo da temperatura de fusão em equilíbrio. No entanto, para cristalizar um polímero, a temperatura deve ser reduzida bem abaixo da temperatura de fusão e, em geral, o processo de cristalização nunca é completo. Cristais moleculares não se desenvolvem em polímeros mesmo para as amostras melhores fracionadas, porque existe uma distribuição de comprimentos de cadeia e as terminações das mesmas não estão emparelhadas umas com as outras [21].

O Polietileno cristaliza a partir do estado fundido ou da solução quando as condições prevaletentes fazem o estado cristalino mais estável que o estado desordenado. O processo no qual o polietileno é cristalizado, reflete as propriedades do estado desordenado a partir do qual condensa para fase ordenada. Por exemplo, níveis de emaranhamento de cadeia, dimensões moleculares, e viscosidade desempenham um papel importante. Os principais fatores moleculares são o peso molecular, distribuição de peso molecular, concentração, tipo e distribuição de ramificações. Os fatores externos incluem a temperatura, pressão, cisalhamento, etc. [21].

As lamelas cristalinas maiores se formam a temperaturas elevadas; também temperaturas elevadas de cristalização geralmente conduzem a níveis totais de cristalinidade maiores. Níveis de cristalinidade maiores incrementam o módulo elástico das amostras à custa de um tempo de cristalização mais longo. Este processo pode ser levado ao extremo; a temperaturas muito altas (acima de

128°C), o polietileno de alta densidade pode levar varias semanas para cristalizar, formando amostras altamente cristalinas que são rígidas, mas frágeis [22, 23]. Os efeitos da cristalização isotérmica a varias temperaturas sobre o grau de cristalinidade final do PEAD é mostrado na Figura 2.9. Neste gráfico quando a temperatura de cristalização subir, o volume específico diminui envolvendo uma densidade maior e também um grau de cristalinidade maior.

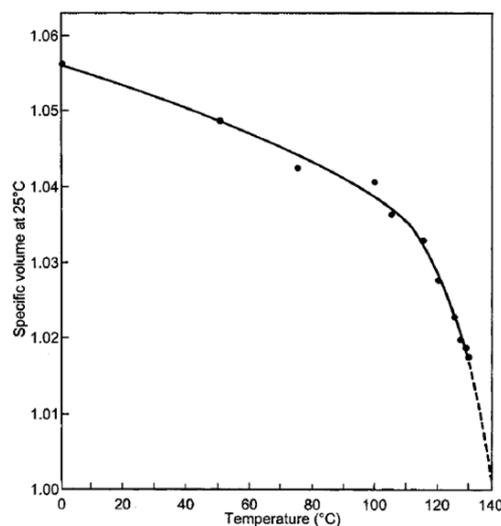


Figura 2.9. Volume específico em função da temperatura de cristalização para PEAD [24].

Raff e Ahmad [25] relatam que o polietileno linear ou de alta densidade resfriado lentamente desde o estado fundido produz um tamanho médio de esferulita grande, enquanto as amostras temperadas ou resfriadas rapidamente evidenciam tamanhos médios de esferulita menores. Em relação às propriedades físicas com o tamanho das esferulitas foi estabelecido que uma diminuição no tamanho das esferulitas causam as seguintes tendências no polímero: 1) Diminuição da fragilização porque existe menor probabilidade que os defeitos se propaguem através das regiões de curto alcance de orientação em pequenas esferulitas, que através de regiões de longo alcance em esferulitas grandes, 2) Diminuição da opacidade porque esferulitas menores são menos propensas ao espalhamento da luz, 3) aumento da resistência ao impacto, 4) diminuição do limite de elasticidade, 5) aumento da alongação, e 6) aumento da alongação máxima [25].

Assim, a cristalinidade de um polímero é determinada pela morfologia molecular, sua simetria, ramificação e regularidade. A quantidade real da cristalinidade atingida no estado sólido é afetada pela historia térmica, ou seja, a

taxa de resfriamento desde o fundido e o tempo gasto dentro da faixa de temperaturas na cristalização [26].

2.5. Fabricação por prototipagem rápida

A prototipagem rápida (RP – *Rapid Prototyping*) é um processo de fabricação baseado na adição de material em camadas planas que surgiu no final dos anos 80, devido à crescente necessidade da indústria em reduzir custos no processo de desenvolvimento de produto – “mais rápido é melhor”. As tecnologias de RP dividem-se em duas categorias principais: 1) os métodos com remoção de material e 2) com adição de material. A primeira, chamada de prototipagem rápida subtrativa (SRP – *Subtractive Rapid Prototyping*) consiste no desbaste de blocos de diversos materiais, geralmente madeira ou espumas, e o segundo caso, Prototipagem aditiva construtiva também é conhecido como fabricação de sólidos de forma livre (FFF – *Free Form Fabrication*) [9, 10].

A escolha de uma tecnologia para a construção rápida de protótipos ou peças é uma tarefa nem sempre simples. Vários aspectos além do econômico devem ser considerados durante a escolha. O conhecimento sobre princípios básicos envolvidos nos diferentes processos e sobre características como tipo de material e qualidade das peças fabricadas é fundamental.

Os processos desenvolvidos da tecnologia de RP aditiva são [9, 10]:

- Estereolitografia
- Sinterização Seletiva a Laser
- Modelagem por Fusão e Deposição (FDM)
- 3D *Printing* (3DP)
- Manufatura de objetos laminados

2.5.1. Modelagem por fusão e deposição (FDM)

A Modelagem por Fusão e Deposição (FDM: *Fused and Deposition Modeling*) é um dos processos mais utilizados para a construção de protótipos rápidos por impressão tridimensional, ela é um processo RP desenvolvido pela *Stratasys Inc.* que constrói as peças por deposição de um material termoplástico extrudado. A cabeça injetora traça os perímetros da seção transversal e os

preenche, construindo assim cada camada como é mostrado na Figura 2.10. O material mais comumente utilizado é o ABS, embora existam outras máquinas que usam alguns outros polímeros para a construção de peças [9, 10].

A FDM é uma tecnologia usada para fabricar objetos físicos diretamente a partir de fontes de dados gerados pelos sistemas de projeto auxiliado por computador (CAD) ou software de modelagem 3D. Este método de fabricação é baseado no princípio da manufatura por camadas, na qual a geometria é previamente dividida em fatias e a fabricação é realizada através do empilhamento de cada uma dessas fatias permitindo assim a obtenção do modelo tridimensional. Esse processo torna a fabricação mais rápida, simples e econômica para muitas aplicações [27, 28].

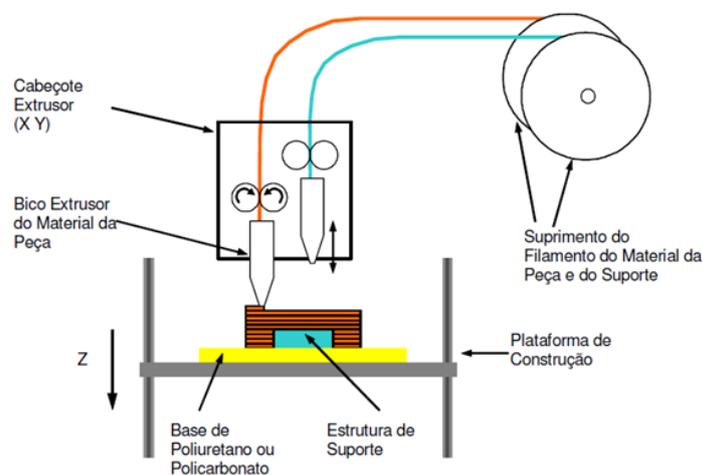


Figura 2.10. Impressão com modelagem por fusão e deposição [29].

Na FDM, um material plástico é extrudado a través de um bico que traça a geometria da seção transversal das peças, camada por camada. O material é usualmente fornecido em forma de filamentos, mas algumas configurações utilizam pellets de plásticos alimentados de um funil de carga. O bico contém aquecedores de resistência que mantêm o plástico à temperatura acima do seu ponto de fusão, de tal maneira que o faz fluir facilmente através do bico formando a camada. O plástico endurece imediatamente após fluir do bico e se une à camada inferior. A plataforma é mantida sob uma temperatura inferior à do material extrudado, de forma que o material termoplástico endureça rapidamente. Quando uma camada é depositada, a plataforma desce e o bico de extrusão deposita outra camada. A espessura da camada e a precisão dimensional vertical são determinadas pelo diâmetro da matriz do extrusor, numa faixa desde 0,3302 mm

até 0,127 mm. No plano X – Y é alcançado 0,0254 mm de resolução. Neste processo estão disponíveis vários materiais incluindo ABS (Acrilonitrila-Butadieno-Estireno), poliamidas, policarbonato, polietileno, polipropileno e cera para fundição. A tecnologia de FDM não requer processos de pós-cura dos materiais e pode ser utilizada em ambientes silenciosos, uma vez que não apresenta ruídos durante o processo de construção dos protótipos. Ainda é preciso melhorar a precisão do processo, que não é muito alta, e a velocidade do processo que é limitada pela taxa de fluxo do material na cabeça de extrusão por um bico de extrusão [30].

A Figura 2.11. Representa o mecanismo de deposição de camadas do FDM.

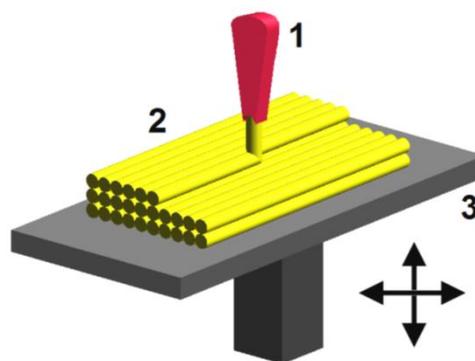


Figura 2.11. Esquema de preenchimento de camadas no FDM; 1 – Bico; 2 – Material de construção; 3 – Mesa móvel [30].

Para melhor compreensão do usuário de estabelecer os parâmetros adequados do processo durante a preparação da impressão tem que se elaborar um algoritmo que inclua todos os fatores e etapas que conduzam a escolher as variantes mais adequadas. A tecnologia FDM usa um programa de software que orienta o modelo e gera fatias horizontais de construção. O equipamento dispensa com material de construção de base e com material de suporte se for necessário para criação de buracos, cavidades, etc. Cada material tem seu próprio bico [30].

A primeira etapa é definir os pontos de construção e superficiais que representam as características funcionais das peças e as condições de requerimento da qualidade. Considerando estas superfícies é necessário pensar sobre o número e tipo de entidades de referencia existente no modelo que pode ser usado para orientação da peça. Comumente existem opções automáticas para orientar as peças resolvidas pelos procedimentos de diversos softwares. Estas etapas podem ser contrárias aos requerimentos do usuário. A maneira mais efetiva normalmente poderia ser a orientação manual, onde a posição da peça é definida

pela orientação da sua superfície ou borda com a plataforma de trabalho ou com algum eixo de coordenadas do ambiente utilizado. Também estão disponíveis funções padrões como a rotação e o dimensionamento. Quando a peça é orientada pode se proceder para fixar outro parâmetro que poderia incluir o estilo e a densidade das camadas particulares de impressão. O valor da espessura mínima de camada simples é condicionado pelas propriedades do material de construção e as do hardware da impressora. Existe um parâmetro normalmente chamado modelo interior, para fixação da qualidade do material de base de construção. Entre as opções padrão existem um modo Sólido, aconselhados pelo fabricante, quando o material impresso resulta em um todo sólido. Outras possibilidades são esparsas de baixa densidade e esparsas de alta densidade. Eles economizam material de base criando uma rede de cavidades dentro do volume. As últimas opções mencionadas são aplicadas principalmente em grandes modelos que não requerem funcionalidade técnica. As paredes são parcialmente enfraquecidas e tem resistência menor. A configuração mais baixa para a densidade e volume do material de base e de suporte responde à menor resistência e propriedades funcionais, mas ao mesmo tempo apresenta uma diminuição do custo de criação do protótipo. Os maiores parâmetros de qualidade significam tempos de impressão mais longos e consumo maior de energia, mas a possibilidade de utilização dos protótipos é maior em muitas outras aplicações [30].

O processo FDM produz peças com características únicas; a máquina deposita material numa maneira direcional resultando em peças com comportamento anisotrópico. Para prever o comportamento mecânico das peças FDM, é fundamental compreender as propriedades do material da matéria prima para processo FDM, e o efeito que os parâmetros de construção FDM têm sobre as propriedades anisotrópicas do material. Assim, seria interessante desenvolver experimentos para avaliar os efeitos dos parâmetros do processo sobre o comportamento mecânico de peças FDM. Alguns parâmetros de construção que provavelmente afetariam as propriedades das peças FDM poderiam ser os seguintes [31]:

- Largura de cordão fundido, que é a espessura da camada depositada.
- Espaço de ar, que é o espaçamento entre os cordões de material depositado. Quanto maior espaçamento, a estrutura é fracamente compacta (menos densa) e a construção é rápida. Este parâmetro

pode ser modificado para conseguir menor espaçamento até poder sobrepor os cordões ocupando parcialmente o mesmo espaço no que resultam estruturas mais densas requerendo maior tempo de construção.

- Temperatura de construção, que é a temperatura do material polimérico fundido. Esta temperatura controla a viscosidade que é extrudado do bico da máquina FDM.
- Orientação de varredura, e referido à direção dos cordões de material depositado em relação ao carregamento da peça.

Na Figura 2.12 é mostrado variação na largura do cordão, espaço de ar e orientação de varredura usando FDM.

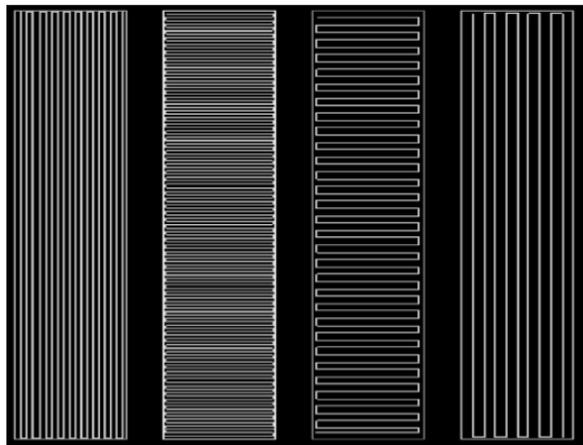


Figura 2.12. Formato de deposição variando a largura do cordão, espaço de ar e orientação de varredura no FDM [31].

Além destes parâmetros existem outros que talvez não tenham conexão relevante com as propriedades finais das peças FDM, elas incluem a temperatura ambiente (ar em torno da peça), altura de fatia (que é similar com a largura do cordão, mas na direção vertical), diâmetro do bico (largura do buraco de saída do material extrudado) [31].

A qualidade e precisão das peças têm sido melhoradas por uso de software de geração de percurso, estratégias de construção e software de controle da máquina evitando ou remediando as sobreposições e lacunas entre córregos adjacentes de material extrudado. Alguns estudos pesquisaram a influencia dos estilos de construção sobre as propriedades mecânicas de peças obtidas por FDM e provou os benefícios da pós-infiltração de adesivos para melhorar aquelas propriedades [32].

Não existem trabalhos sobre processamento do polietileno com impressora 3D, mas existem muitos trabalhos de pesquisa que na sua maior parte envolve a manufatura de plásticos como ABS, PLA (ácido poli lático) com processo FDM, alguns deles são especificados a seguir.

W. Almeida [29] aperfeiçoou protótipos de ABS fabricados pelo processo da modelagem por fusão e deposição (FDM) em procedimento baseado na análise do comportamento estrutural dos protótipos variando as estratégias de preenchimento das camadas. Para isso, corpos de prova com diferentes orientações de preenchimento e espessura de camada de 0,3556 mm foram ensaiados experimentalmente em flexão em três pontos e tração uniaxial e os resultados foram verificados em análise estrutural por elementos finitos. Os resultados do teste de flexão mostraram que as amostras com orientação aleatória são mais frágeis, em geral 8 % em relação às amostras fabricadas por empilhamento padrão de orientação axial dos cordões depositados. A deflexão final na fratura para as amostras com orientação aleatória é em geral muito menor que a deflexão registrada para amostras com orientação de empilhamento padrão, demonstrando o comportamento anisotrópico do material; o que também confirmaram os ensaios de tração onde se obteve uma resistência à tração de 21,5 MPa a 0° de orientação e de 14,5 MPa a 90° de orientação de preenchimento de camada.

Sung-Hoon Ahn et al. [31] caracterizaram as propriedades de peças de ABS com formato de corpos de prova para teste de tração e de compressão fabricados numa máquina de modelagem por fusão e deposição FDM 1650. Nesta pesquisa foi empregada uma concepção de abordagem experimental onde foram variados os parâmetros de processos de FDM, incluindo o espaço de ar entre cordões, orientação de varredura, largura de cordão depositado, color de material original, e temperatura de fabricação para avaliar as suas propriedades mecânicas finais. Assim foram medidas as resistências à tração e a resistência à compressão de corpos de provas fabricados direccionalmente com FDM e os resultados foram comparados com corpos de provas do mesmo material ABS P400 com mesmo formato geométrico, mas moldado por injeção. Nos resultados encontrou-se apenas influencia substancial do espaçamento de ar e da orientação de varredura dos cordões de polímero sobre a resistência à tração. Para os corpos de prova feitos com 0,003 polegadas de sobreposição (maior densidade) entre cordões no

FDM a resistência à tração variou entre 65 e 72 % da resistência do mesmo polímero ABS P400 moldado por injeção (26 MPa), sendo menor a faixa de resistência dos corpos de prova FDM com sobreposição nula (espaço de ar igual a zero) para maior espaço de ar (menor densidade do anterior). A resistência compressiva em amostras FDM variou desde 80 até 90 % do valor de amostras do mesmo ABS moldado por injeção (40 MPa), Além disso, quando variando apenas a orientação de varredura e mantendo constante os outros parâmetros demonstrou-se que os corpos de provas em FDM tinham resistência compressiva na orientação transversal 15 % menor que as amostras fabricados na orientação axial.

Forggiatto et al. [33] utilizaram a tecnologia de Modelagem por Fusão e Deposição (FDM) para construção de moldes de ABS para ser utilizadas na moldagem por injeção de termoplásticos. Foram variados os parâmetros de construção dos moldes de modo a aumentar a coesão entre os cordões depositados, melhorando o seu acabamento superficial e a resistência mecânica. A diminuição destes parâmetros de construção do molde (espessura de cordões depositados e espessura de camada) melhorou as características mecânicas e minimizou a ocorrência de trincas (geradas a partir do espaçamento entre cordões) nas superfícies dos moldes ABS quando utilizado para injetar polietileno de baixa densidade - PEBD e polipropileno - PP fundido. As peças injetadas foram submetidas a ensaios de difração de raios X, dureza Shore D e tração. Nas peças injetadas com PEBD e com PP mostraram marcas relativas do espaçamento entre cordões depositados do molde fabricado. Os resultados mostraram a viabilidade de fabricar, em moldes de ABS, pequenos lotes de peças em PEBD e PP com propriedades mecânicas bastante similares às encontradas em peças moldadas em moldes metálicos. Na obtenção de muitas peças injetadas com PEBD e PP, a superfície dos moldes de ABS mudou para um maior espaçamento entre os cordões originais e o canal de injeção ficou avariado devido à ação combinada de temperatura e pressão do processo de moldagem por injeção.

Zein et al. [34] usaram a tecnologia de prototipagem rápida de modelagem por fusão e deposição (FDM) para produzir suportes novos com padrão de favo de mel, com rede de canal completamente interconectada e porosidade e tamanho de canal controlável, para serem utilizadas na construção de engenharia de tecidos. Foi utilizado o polímero bioreabsorvível poli (ϵ - caprolactama) como filamento de material de modelagem para produzir o suporte poroso, feitos de camadas de

micro filamentos alinhados direccionalmente. Os suportes de poli (ϵ - caprolactama) foram produzidos numa faixa de tamanhos de canal de 160 – 700 μm , diâmetro de filamento de 260 – 370 μm e porosidade de 48 – 77% e poros regulares geométricos de favo de mel dependendo dos parâmetros de processamento. Os suportes de diferentes porosidades também mostraram um padrão de comportamento de tensão compressiva – deformação característica dos sólidos porosos sob carga. A faixa de rigidez compressiva foi de 4 a 77 MPa, de resistência ao escoamento de 0,4 até 3,6 MPa e a deformação de escoamento desde 4% até 28%. A análise dos dados medidos mostra correlação entre a porosidade dos suportes e as propriedades compressivas baseadas em uma relação de lei de potência.

M. Monzón et al. [35] propõem a tecnologia de micro deposição por fusão aditiva - MAFD como um método de melhor resolução comparado com o existente processo convencional de modelagem por fusão e deposição - FDM. O trabalho se baseia na redução do diâmetro do bocal de extrusão e na análise do efeito dessa redução sobre o processo de extrusão (inchação do filamento durante a deposição e parâmetros reológicos) e sobre o resfriamento do material quando sendo depositado sobre as peças. Eles mudaram o diâmetro interior do bocal desde 0,46 mm (em equipamento FDM) para 0,05 mm (correspondente a um diâmetro do bocal de um MAFD). O experimento foi feito num equipamento FDM 8000 com ABS comercial usando uma taxa de fluxo de 4,95 mm^3/s para diferentes temperaturas e testou o comportamento do processo FDM sob condições convencionais e estes resultados foram empregados para extrapolar conclusões relevantes para obter informação sobre a tensão cisalhamento, inchação do filamento fundido quando extrudado em forma livre, modelar o resfriamento do filamento e determinar o coeficiente de convecção quando simulado com dois software (*DieplastTM* e *EFD-Lab 8.1 DieplastTM*) para desenho MAFD proposto. Os resultados mostraram um valor máximo de tensão de cisalhamento de 0,166 MPa (40% inferior que o valor limite de referência para ABS), taxa de cisalhamento de 2,511 s^{-1} , um fator de inchação de diâmetro de 1,249 (ou seja 0,06 mm de diâmetro final do filamento sob fluxo livre) para uma taxa de massa de 0,087 g/h, o coeficiente de convecção foi estimado em 7 $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ na primeira camada depositada.

Shofner et al. [36] estudaram a combinação de nanofibras de carbono crescidas a vapor (VGCFs) com um copolímero de ABS para criar um material compósito para usar na modelagem por fusão e deposição – FDM. A matéria prima para o FDM foi obtida por extrusão a partir da mistura do compósito num misturador *banbury* com uma composição máxima de 10% peso de nanofibras. Foi estudado a dispersão, porosidade, e alinhamento da fibra. Imagens SEM mostram que as VGCFs foram muito bem dispersas e distribuídas na matriz polimérica não existindo porosidade no material compósito quando processado por FDM. As nanofibras alinhadas no material de filamento pronto para processamento FDM e nos traços processados com FDM indicaram que as nanofibras, em geral, podem se alinhar com o processamento de extrusão/cisalhamento. Além disso, foram processados corpos de prova para teste de tração, para comparação de propriedades mecânicas com ABS sem preenchimento de fibra. O ABS preenchido com VGCF inchou menos do que o fez o ABS simples, em similares condições de processamento devido ao aumento da rigidez. O módulo (0,79 GPa) e a resistência à tração (37,4 MPa) do ABS com VGCF aumentou uma média de 60 e 39%, respectivamente, sobre o ABS sem preenchimento. Medições do módulo de armazenamento a partir da análise mecânico dinâmico relatam que a rigidez aumentou 68%. O comportamento a fratura do material compósito indicou que as VGCFs atuam como restrição para a mobilidade da cadeia do polímero.

Bagsik e Schöppner [37] analisaram as propriedades mecânicas de amostras de poli éter imida (PEI) Ultem*9085 fabricadas com o processo FDM variando a direção de construção. Foram feitos corpos de prova para testes de tração, e segundo seus resultados comprovou que a resistência mecânica depende da estrutura interior da peça como resultado da direção de construção e da geração da trajetória das camadas depositadas. Os seus melhores resultados de resistência foram alcançados para todas as direções quando usaram sobreposição dos cordões depositados que geravam a maior densidade. Também comprovaram que usando filamentos grossos alcançam melhores propriedades mecânicas na direção de construção X e Z, em quanto usando filamentos mais finos melhorava as propriedades de resistência mecânica nas amostras construídas na direção Y. Eles também fizeram uma comparação com corpos de provas do mesmo material moldados pelo método convencional de injeção, obtendo resistência de

escoamento em tração de 84 MPa e 72% de alongamento até a fratura, assim, concluíram que a resistência mecânica das amostras fabricadas com FDM quase tem os mesmos valores de resistência que os moldados por injeção, mas devido a sua estrutura interior, as amostras FDM exibiram um comportamento de fratura frágil e por tanto alongamentos inferiores.

Y. Zhang [38] estudou as propriedades mecânicas do ABS para diferentes condições de processamento de peças construídas por modelagem por fusão e deposição – FDM, e comparou estas propriedades com aquelas medidas para amostras a partir do material em volume. Foram feitos corpos de prova para avaliação de testes de tensão – deformação, e depois as amostras foram examinados por microscopia eletrônica de varredura. Estas amostras foram fabricadas usando diferentes métodos, na qual foram divididos em três grupos: o primeiro foi configurado diretamente a partir do material em volume; o segundo e o terceiro foram fabricados usando a mesma máquina FDM, mas usando diferentes orientações de construção: vertical e horizontal. Os resultados confirmam que as amostras fabricadas usando processo FDM têm uma diminuição significativa na sua propriedade mecânica de resistência à tração devido ao próprio processo FDM, obtendo 9,52 MPa e 19,52 MPa para os corpos de prova construídos na direção vertical e na direção horizontal respectivamente; e para as amostras de ABS em volume (primeiro grupo) conseguiu uma resistência de 34,34 MPa. Ele concluiu que as amostras FDM são controladas pela estrutura de tecelagem inter camadas no estado cimentado parcial, com uma desigualdade e incompleta fusão resultando na perda significativa da resistência mecânica além da escolha apropriada da orientação nas peças para obter melhoramento nas propriedades mecânicas.

R. Bansal [39] estudou a influencia dos parâmetros primários do processo tais como a espessura de camada, o ângulo de varredura e a orientação da peça, sobre a precisão dimensional de peças de ABS construídas por Modelagem por fusão e deposição – FDM. Nesta pesquisa foi determinada a influencia de cada parâmetro sobre as respostas tais como a variação percentual no comprimento, largura e espessura das peças construídas, e para isso foi empregada uma metodologia de superfície de resposta (RSM) com fim de aperfeiçoar os parâmetros de processo e auxiliado com um algoritmo genético *tool Matlab 2010* para minimizar as variações percentuais do comprimento, largura e espessura das

peças. Dos resultados obtidos foi observado que a redução dimensional domina no comprimento e na largura das amostras, mas o valor da espessura foi sempre maior que o valor desejado. Com ajuda do algoritmo genético conseguiu obter o valor óptimo dos parâmetros de processo para aumentar a precisão dimensional mostrado para espessura de camada de 1,44 mm, orientação de construção da peça de 30° e ângulo de varredura de 60°; Além disso, foi observado um desvio percentual de 2,878% na precisão dimensional com os valores ótimos.

Magalhães et al. [40] avaliaram a influencia das estratégias de deposição sobre o comportamento mecânico do processo de modelagem por fusão e deposição (FDM) para um melhor entendimento do comportamento da rigidez das peças fabricadas com ABS. Foram construídos corpos de prova, com diferentes orientações de varredura em cada uma das camadas, para testes de tração e flexão em três pontos (configurações tipo sanduíche) e a rigidez foi predita usando a teoria de laminação clássica. Eles concluem que a rigidez longitudinal e transversal foi maior, ou ao menos igual, nas duas direções principais para os corpos de prova fabricados com a configuração de deposição tipo sanduíche que a rigidez das amostras produzidas com a configuração predeterminada FDM. Os resultados indicaram que o modelo analítico usado não prediz precisamente o comportamento nos testes experimentais. E concluem que a escolha apropriada de diferentes ângulos de varredura nas configurações tipo sanduíche podem gerar ganhos consideráveis na resistência e rigidez final das peças, possivelmente como resultado das mesoestruturas, como aquelas observadas nas amostras produzidas.

2.6. Métodos de caracterização

Os métodos usados para caracterização e teste do polietileno, e em geral para todos os polímeros, são inúmeros e variados no seu princípio de operação e na faixa de propriedades pesquisadas. Devido às relações entre as características moleculares, morfologia e as propriedades finais, um determinado método pode fornecer informação sobre os muitos aspectos das características da amostra. Por exemplo, a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) pode proporcionar informação em relação ao grau de cristalinidade e distribuição de espessuras de

crystalitos e dados que poderiam ser usados para prever o módulo elástico e a temperatura de distorção térmica [13].

No presente trabalho foram empregados os seguintes métodos de caracterização e teste para o material de estudo:

- Difração de Raios X (DRX)
- Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FTIR)
- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)
- Análise Térmica gravimétrica (TGA)
- Índice de fluidez (MFI)
- Teste de tração uniaxial
- Teste de contração

2.6.1.

Difração de Raios X (DRX) [13]

A difração de Raios X (DRX) é um dos métodos mais antigos usados para pesquisar o caráter morfológico do polietileno através da interação da radiação eletromagnética, para obter os efeitos de interferência com estruturas comparáveis em tamanho ao comprimento de onda da radiação. O DRX é uma ferramenta poderosa que fornece informação qualitativa e quantitativa no que diz respeito aos muitos aspectos da morfologia do polietileno, incluindo grau de cristalinidade, parâmetros da célula unitária, periodicidade lamelar e grau de orientação.

A difração de raios X de alto ângulo é muito empregada, e é conhecida como espalhamento de raios X de alto ângulo (WAXS: *Wide - angle X - ray scattering*). O WAXS refere-se à dispersão de raios X numa faixa de ângulos desde 2° até 180° , deste jeito a difração de raios X de alto ângulo é uma técnica que permite determinar o grau de cristalinidade das amostras de polietileno quando varrido num goniômetro de raios X, e a intensidade de difração - espalhamento é plotado em função do ângulo de difração 2θ . A faixa exata de ângulos de difração depende do comprimento de onda dos raios incidentes e da separação dos planos de difração. No caso do polietileno irradiado com raios X de cobre $K\alpha$ (uma fonte de raios X comumente usada), a informação mais útil está disponível na faixa de ângulos 2θ desde 5° até 50° . Esta corresponde a uma faixa de espaçamento atômico na ordem de 2 para 20Å. Esta faixa abrange os planos

principais na célula unitária cristalina e as separações intermoleculares nas regiões não cristalinas.

Os arranjos bem ordenados de átomos nas regiões cristalinas difratam os raios X em ângulos discretos, enquanto as regiões não cristalinas dão origem a espalhamento difuso numa ampla faixa de ângulos 2θ cobrindo cerca de 20° . Um padrão de difração de raios X de alto ângulo, típico para uma amostra de polietileno de alta densidade é mostrada na Figura 2.13. Além do espaçamento atômico, a distribuição quantitativa de átomos entre as regiões cristalinas e não cristalinas, ou seja, o grau de cristalinidade pode também ser determinado.

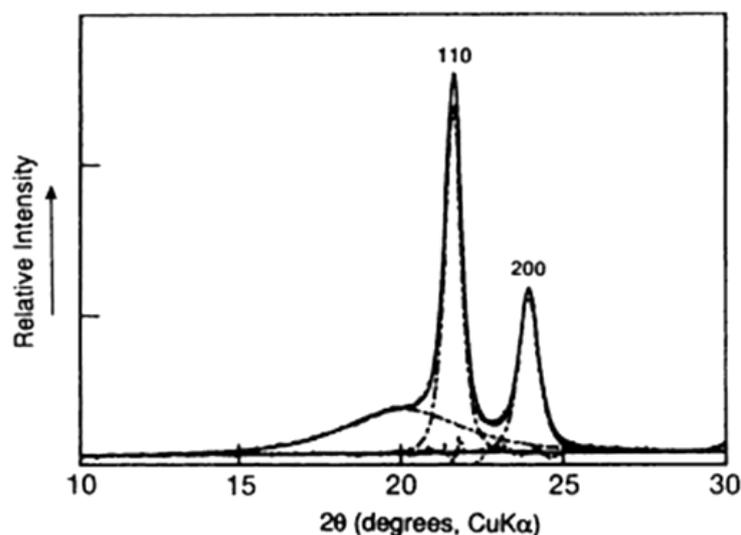


Figura 2.13. Intensidade em função de 2θ para uma amostra de polietileno de alta densidade irradiado com cobre $K\alpha$ [13].

A análise dos picos bem definidos devido à difração das regiões cristalinas do polietileno pode produzir informação precisa sobre as dimensões da célula unitária da amostra. A banda difusa devido ao espalhamento não cristalino pode ser também analisada para produzir informação sobre a densidade média das regiões não cristalinas. A largura dos picos cristalinos de difração de raios X de alto ângulo é função das dimensões e perfeição da rede dos cristalitos que originam a difração. Os cristalitos maiores e mais regulares produzem picos mais afilados. A decomposição quantitativa do padrão de difração nos seus componentes cristalino e não cristalino fornece uma medida do grau de cristalinidade. Teoricamente o padrão de espalhamento deveria ser integrado ao longo de uma faixa completa de ângulos 2θ desde 0° até 180° . Na prática, uma faixa muito mais estreita (aproximadamente $5 - 55^\circ$) é explorada e um par de

constantes aplicadas às áreas deconvoluídas dos picos para compensar a faixa angular reduzida. A precisão dos resultados é similar a aqueles da calorimetria diferencial de varredura (DSC) aproximadamente $\pm 5\%$ [16, 21, 41].

Para o cálculo da porcentagem de cristalinidade ($W_{c,x}$) por meio dos picos cristalinos e banda amorfa na faixa correspondente de ângulos 2θ é empregada a seguinte equação [21, 23, 42]:

$$W_{c,x} = \frac{I_c}{I_c + I_a} 100\% \dots eq. (1)$$

Onde:

I_c e I_a são o resultado da integração das intensidades de espalhamento dos picos cristalinos e banda amorfa respectivamente. Na verdade, I_c é a área sob os picos cristalinos e I_a a área correspondente do halo amorfo.

Segundo M. Correa [43] e baseado na *International Centre for Diffraction Data*, a presença da fase ortorrômbica do PEAD é identificada por dois picos nos difratogramas de raios X (para radiação CuK_α): o de mais alta intensidade a $2\theta = 21,5^\circ$ correspondente ao plano (110), e um de media intensidade $2\theta = 23,9$ que corresponde ao plano (200)

Nos trabalhos de A. Azeredo [23] e também de M. Gabriel [43] usaram a técnica de deconvulação para separação do difratograma em vários componentes que contribuem de forma independente à formação do espectro (picos de cada fase), para o qual empregam software usando modelo Gaussiano.

Sami et al. [44] no seu trabalho que envolve avaliação da cristalinidade do PEAD e PEBD puros, mediante difração de raios X determinou-se a cristalinidade em 52% para PEAD e 45,2% para PEBD calculada a partir da deconvulação dos picos e do halo amorfo.

M. Gabriel [43] determinou o grau de cristalinidade do polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM) na fase ortorrômbica em 52% calculada a partir da razão da área referentes à fase cristalina e da área total do difratograma, obtendo picos cristalinos em $21,4^\circ$ e $23,9^\circ$ que são característicos dos planos (110) e (200) da fase ortorrômbica.

2.6.2.

**Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FTIR)
[16]**

A espectroscopia infravermelha ou invariavelmente a espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy* – FTIR) é usada para determinar uma variedade de características moleculares do polietileno. Ela pode ser usada para identificar e quantificar diversos tipos e concentração de espécies químicas, aditivos e grupos químicos, presentes no material através de ligações na estrutura do polietileno; as porções químicas incorporadas nas moléculas do polímero incluem ramificações olefínicas, co-monômeros, insaturações, e diversos produtos de tipos de degradação como oxidação. Adicionalmente, ela pode fornecer informação com relação à morfologia no estado sólido.

Para pesquisar a natureza molecular de uma amostra de polietileno por FTIR primeiro é necessário prepará-la para um estado através do qual possa passar a radiação infravermelha. Isto geralmente envolve a moldagem por compressão de um filme fino da amostra a temperatura alta. O filme é montado no espectrômetro numa maneira convencional, e o espectro é registrado. Muitas absorvâncias específicas podem ser medidas em relação à espessura da amostra ou um pico interno de calibração para identificar a presença e determinar a concentração das diversas espécies. Ramificações de cadeia curta, grupos metilas, insaturação, e espécies oxigenadas são algumas das espécies químicas comumente analisadas. Muitos dos aditivos comumente utilizados com polietileno podem ser identificados por suas distintas “impressões digitais” achadas em comprimentos de ondas característicos. Além da moldagem por compressão de filmes finos, outros métodos comuns de preparação de amostra incluem dissolução de polímeros em um solvente; preparação de um filme fino por moagem; moldagem de filme fino a partir de uma solução; e prensagem de uma mistura finamente moída da amostra com KBr para formar um disco ou pastilha.

O espectro de emissão ou absorção surge quando moléculas sofrem transições entre estados quânticos correspondentes a diferentes energias internas. Nos polímeros, o espectro de absorção é muitas vezes surpreendentemente simples considerando o grande número de átomos envolvidos. Isto simplifica os resultados porque muitas das vibrações normais têm quase a mesma frequência e,

portanto aparecem no espectro como uma banda de absorção, e também porque as regras de seleção estritas evitam que muitas das vibrações provoquem absorções. Os comprimentos de ondas aproximados de algumas bandas de absorção infravermelha surgindo dos grupos funcionais e vibrações atômicas encontrados nos polímeros são mostradas na Figura 2.14.

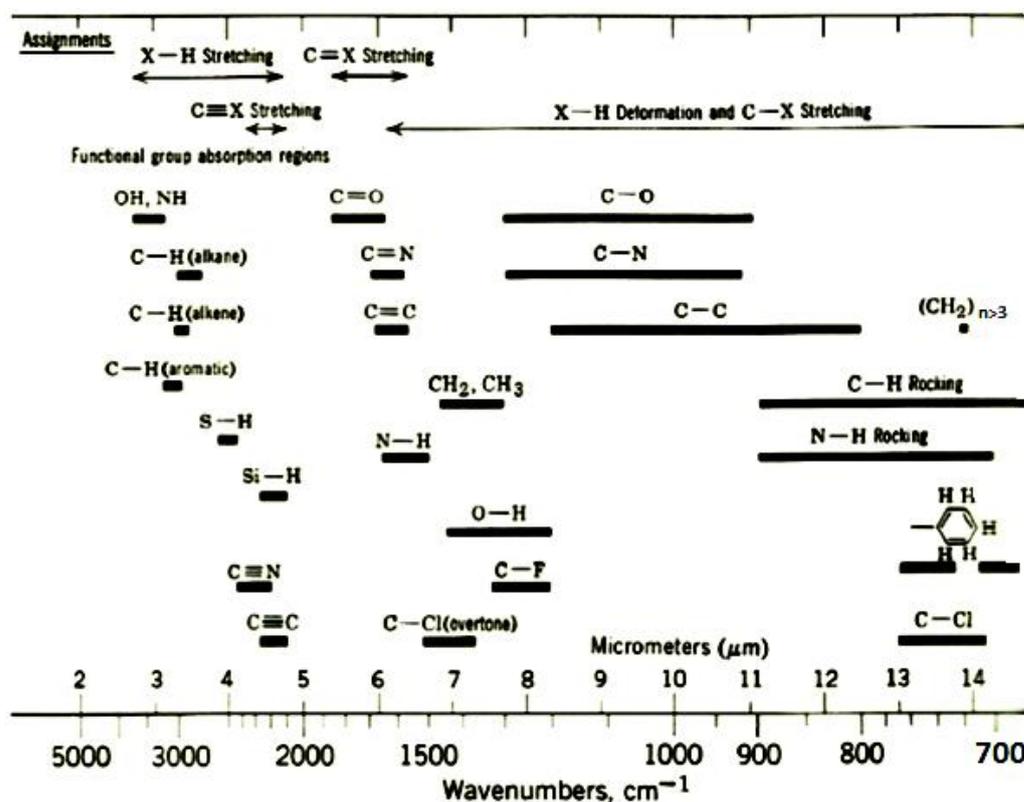


Figura 2.14. Bandas de absorção infravermelha de grande importância nos polímeros, ordenadas por comprimentos de onda e frequência aproximadas [16].

A figura 2.14 mostra algumas das muitas ligações ou grupos químicos que podem ser detectados em espectros de polímeros, juntamente com o comprimento de onda aproximado em que elas ocorrem. Entre as bandas de absorção infravermelha de muito interesse em polímeros comuns, entre eles polietileno, são as bandas correspondentes para ligações C-H por vibração de tipo alongamento (*Stretching*) com 3,4 μm de comprimento de onda; C-H em vibração por flexão (*bending*) de grupos CH_2 com 6,8 μm e grupos CH_3 com 7,3 μm de comprimento de onda; e, tipo de vibração em torção (*rocking*) de seqüências de grupo metileno CH_2 em estruturas parafínicas com 13,9 μm .

Os espectros de absorção infravermelha de um mesmo polímero no estado cristalino e no estado amorfo podem diferir por pelo menos duas razões. Primeira,

as interações intermoleculares específicas podem existir no polímero cristalino o que produz a nitidez ou divisão de certas bandas; e segunda, algumas conformações específicas podem existir em uma fase e não na outra, conduzindo a bandas com características exclusivamente do material amorfo ou do cristalino. [13, 16, 41].

B. Da Fonseca [45] determinou as bandas de absorção FTIR do PEAD virgem e misturado com PEAD reciclado das sacolas plásticas, relatando valores de Número de Onda de 2915, 2847, 1472, 1462, 730 e 719 cm^{-1} os quais são as bandas de absorção características da porção parafínica do PEAD puro.

L. Duque [46] analisou mediante FTIR a extração da *Erucamida* (aditivo deslizante – lubrificante correspondente ao grupo amida) da formulação original e identificou as bandas de absorção do espectro infravermelho do polietileno para comparar se ocorrem mudanças estruturais no polímero por efeitos das mudanças operacionais. Determinaram-se as bandas de absorção, sendo as bandas características para polietileno, e detectou-se que os grupos funcionais de maior importância neste trabalho que aparecem no espectro são N – H (do NH_2) a 3400 cm^{-1} com tipo de vibração de alongamento assimétrico, e C = O com vibração de flexão a 1650 cm^{-1} e a 1910 cm^{-1} , sendo que a estrutura do aditivo *Erucamida* pode-se identificar por seu grupo carbonila.

2.6.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC: *Differential Scanning calorimetry*) geralmente envolve aquecimento e resfriamento de uma amostra a uma taxa controlada enquanto se monitora algumas das suas características físicas.

O DSC é uma técnica versátil usada para determinar características relevantes de polímeros como polietileno tanto para aplicações práticas quanto em pesquisas morfológicas fundamentais. Como seu próprio nome indica, o DSC envolve análise calorimétrica dinâmica de uma amostra cuja temperatura está sendo elevada a taxa controlada. Isto é conseguido medindo a capacidade térmica instantânea de uma amostra como função de sua temperatura durante o aquecimento ou resfriamento. Os resultados são apresentados em termos do fluxo de calor como uma função da temperatura em um gráfico conhecido como

termograma. Os picos endotérmicos e exotérmicos correspondem a processos de fusão e cristalização respectivamente, enquanto mudanças graduais refletem transições do material, tal como a transição vítrea. Informação quantitativa pode ser obtida com relação tanto à temperatura em que os eventos acontecem e o fluxo térmico associado com eles. O DSC pode também ser utilizado para medir transições envolvendo transferências de calor que acontecem em temperaturas fixas, tais como a cristalização isotérmica [13].

2.6.3.1. Medição do calor de fusão

O calor de fusão de uma amostra de polietileno geralmente é determinado concorrentemente com as características da sua temperatura de fusão. Para fazer isto, a área do pico endotérmico do termograma é medida em termos da energia por massa, normalmente calorias ou joules por grama (cal/g ou J/g). É assumido que o pico endotérmico é devido somente à fusão das regiões cristalinas.

A faixa de fusão e o pico de temperatura de fusão de uma amostra são função de sua história térmica. A forma de uma endoterma de fusão reflete a distribuição de espessuras lamelares da amostra, que por sua vez depende das suas características moleculares e condições de cristalização. Na prática é comum obter o termograma de fusão da mesma amostra duas vezes, com uma etapa intermediária de cristalização; este processo é referido como “primeira fusão/recristalização/segunda fusão”. O termograma obtido durante a primeira fusão reflete a história térmica original da amostra.

Na prática, os termogramas do polietileno são frequentemente relatados a taxas de aquecimento ou resfriamento de 5 – 20°C/min usando um tamanho de amostra entre 5 e 15 mg. Para trabalho de comparação é melhor usar amostras com pesos e espessuras similares [13].

Termogramas idealizados que representam a fusão do polietileno de alta densidade (PEAD), baixa densidade (PEBD) e linear de baixa densidade (PELBD) são mostrados na Figura 2.15.

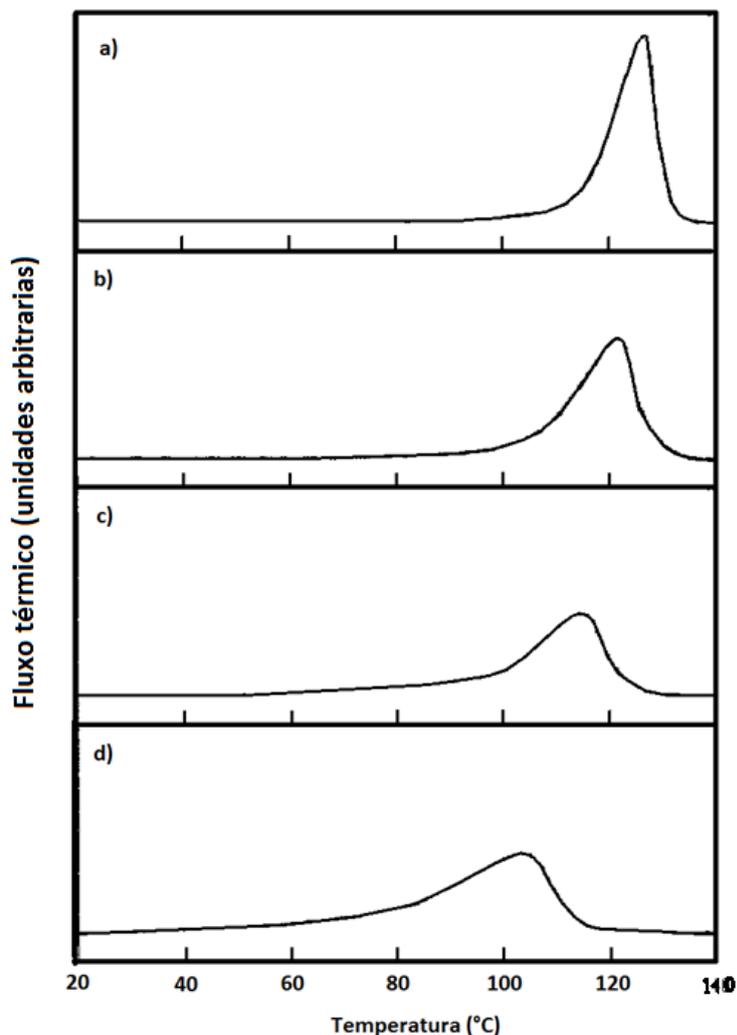


Figura 2.12. Termogramas de polietileno: (a) PEAD de peso molecular moderado resfriado lentamente; (b) PEAD de peso molecular moderado com resfriamento temperado; (c) PELBD de peso molecular moderado com resfriamento temperado; (d) PEBD com resfriamento temperado [13].

O grau de cristalinidade da amostra pode ser estimado mediante DSC por comparação com a medida do calor de fusão obtido para o polietileno 100% cristalino. Na prática, o calor de fusão do polietileno cristalino é considerado estar na faixa de 66 – 70 cal/g, com um valor comumente aceito de 69 cal/g.

Para medir o grau de cristalinidade do polietileno ($W_{c,h}$), usando o calor de fusão obtido do DSC, pode-se utilizar a seguinte equação [13, 47]:

$$W_{c,h} = \frac{\Delta H_{fusão}}{\Delta H_{fusão,c}} 100\% \dots eq. (2)$$

Onde: ΔH_{fus} e $\Delta H_{fus,c}$ são respectivamente a entalpia ou calor de fusão da amostra e o calor de fusão do polietileno totalmente cristalino.

A principal fonte de erro na determinação do grau de cristalinidade por DSC surge da escolha do patamar (*baseline*) sob o pico endotérmico.

M. Gabriel [43] avaliou o grau de cristalinidade do polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAMM) a partir do calor de fusão da amostra (36 cal/g) obtido pelo ensaio DSC, conseguindo um grau de cristalinidade de 52% e a temperatura de fusão em 135°C.

A. Baker e A. Windle [48] avaliaram a temperatura de fusão e o grau de cristalinidade do homopolímero PEAD não orientado, e do PEAD não orientado levemente ramificado com metila, mediante análise dos picos endotérmicos determinado por o ensaio DSC. Eles encontraram que para homopolímero PEAD corresponde uma temperatura de fusão de 138°C e 72% de cristalinidade, e em quanto para o PEAD levemente ramificado com metila resultou 132°C de temperatura de fusão e 58% de cristalinidade.

No trabalho de S. Kodjie et al. [49] obtiveram uma temperatura de fusão de 125°C, um calor de fusão de 176,2 J/g, e 60% de grau de cristalinidade determinado pelo ensaio DSC, em pellets de polietileno de alta densidade.

2.6.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é usada para investigar a decomposição térmica das amostras poliméricas a temperaturas elevadas, medindo a perda de massa em função da temperatura ou do tempo. As aplicações típicas incluem avaliação da estabilidade térmica e determinação da temperatura de decomposição, extensão de cura em polímeros, determinação da composição e informação sobre a sequência da distribuição em copolímeros e composição de polímeros com cargas, entre outros. O equipamento básico consiste de uma balança com extrema precisão para determinar diferenças em termos de microgramas e um forno tubular de temperatura programável com fluxo de gás inerte ou oxidante. A amostra é montada sobre um recipiente pequeno de pesagem metálico suspenso do braço da balança, que é inserida no forno. A temperatura do forno pode ser programada para aumentar a taxa constante ou ser mantida a um valor específico. Nesse caso a perda de peso da amostra é registrada como função do tempo. As análises termogravimétricas têm uso limitado no campo da pesquisa do polietileno, isso

ocorre principalmente devido ao fato que a maioria das propriedades úteis do polietileno deixa de existir a temperaturas muito abaixo da qual acontece decomposição térmica significativa [13, 50].

A Figura 2.16 mostra a estabilidade térmica do PEAD, onde pode se observar que a degradação do PEAD puro inicia em torno dos 400°C [51].

Kodjie et al. [49] avaliou a estabilidade térmica do PEAD puro em atmosfera inerte (N₂) encontrando que o PEAD experimenta uma perda de massa do 5% a 369°C e uma temperatura de degradação máxima de 446,9°C, demonstrando que a temperaturas maiores de 490°C, o PEAD encontra-se degradado completamente e a massa do remanente permanece constante.

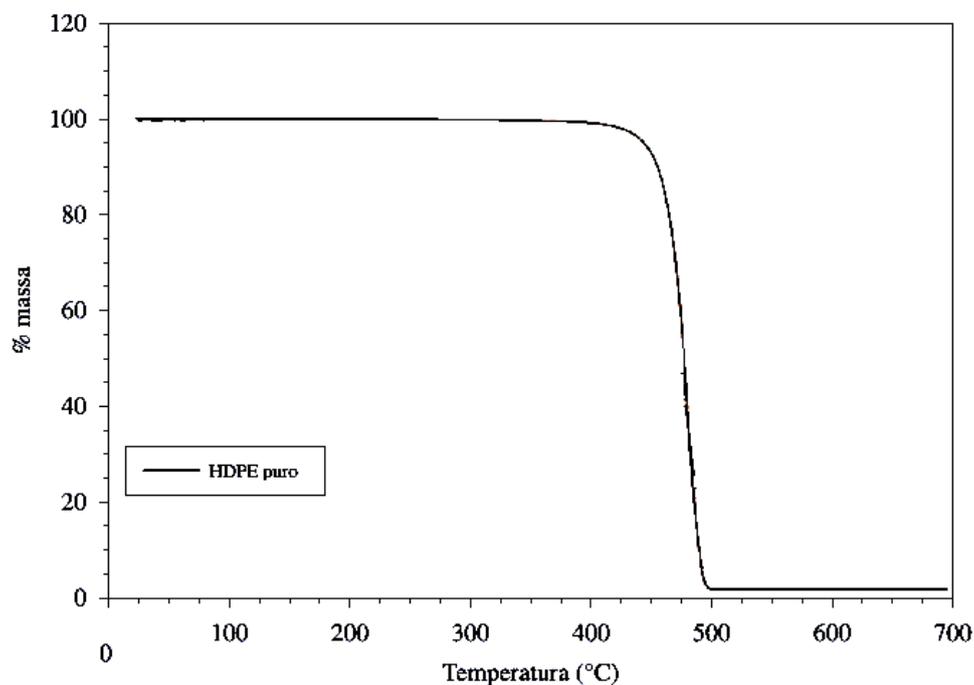


Figura 2.13. Curva Termogravimétrica para PEAD mostrando a estabilidade térmica [51].

2.6.5. Índice de fluidez

O índice de fluidez, também conhecido como MFI (*melt flow index*) de uma amostra de polímero é o peso em gramas do polímero que é extrudado de um bico de capilaridade padrão sob carga fixa. Esse índice é determinado segundo a norma ASTM D 1238. O propósito desta medição é fornecer um valor que reflete a facilidade de fluxo de um polímero fundido. O MFI de uma amostra é principalmente dependente de seu peso molecular médio, mas essa relação é fortemente influenciada por fatores como a distribuição de peso molecular e grau

de ramificação de cadeia longa. Como a resposta do polietileno fundido ao cisalhamento aplicado depende de muitas variáveis moleculares e das condições precisas usadas no ensaio, o valor do índice de fluidez é de uso limitado para comparação de polímeros. É válido, entretanto, fazer comparações diretas de valores de índices de fluidez de polímeros produzidos em reatores idênticos, usando sistemas catalíticos e condições de polimerização similares. Em outros casos, os índices de fluidez relativos deveriam ser usados apenas como uma guia preliminar para comparar as características de processamento de diferentes polímeros.

Para determinar o índice de fluidez de um tipo de polietileno, uma massa adequada dele (dependendo do índice de fluidez) é carregada no barril de um plastômetro de extrusão preaquecido a 190°C. Um pistão com uma massa total de 2,16 Kg é colocado em seguida acima da amostra. A amostra é aquecida previamente e é fundida por 6 – 8 min. Durante esse tempo em que a amostra está fundida, uma pequena quantidade de polímero é extrudado a partir do bico capilar, de 8,0 mm de comprimento e 2,0955 mm de diâmetro, ao final do barril; depois que o polímero é permitido ser extrudado por um período de tempo predefinido, o material é cortado e pesado. O índice de fluidez, MFI, é o peso, em gramas, do material extrudado multiplicado por 10, dividido pelo tempo de extrusão em minutos:

$$MFI = \frac{Peso(g) \times 10}{tempo(minutos)} \dots \dots eq. (3)$$

Isto corresponde ao peso do polímero que teria extrudado num período de 10 minutos. A metodologia precisa para determinar o índice de fluidez está descrita no método da norma ASTM D1238 [13, 50].

A avaliação do FMI neste trabalho visa determinar a facilidade de processamento do polietileno e também como uma medida indireta de saber a possível degradação do polímero que foram processados. Se o polímero fluir mais rapidamente talvez houvesse rompimento de cadeias ocorrendo mais facilmente o deslizamento das cadeias, ou poderia se tornar mais difícil de fluir pela possível degradação que envolve formação de ligações duplas nas cadeias poliméricas resultando em cadeias mais frágeis.

2.6.6. Teste de tração

Um dos experimentos mecânicos mais informativos para qualquer material é a determinação da sua curva tensão – deformação em tração. Isto é usualmente feito medindo continuamente a força desenvolvida quando a amostra experimentalmente alongamento a taxa constante de extensão.

O teste de tração é um dos métodos mais comuns de testes físicos realizados em amostras de polímeros como o polietileno. Os dados disponíveis deste teste são extremamente informativos em relação às aplicações e conhecimentos fundamentais. Deveria ser reconhecido que, devido à variedade de morfologias associadas com o polietileno, não existe curva típica força versus alongamento aplicáveis para todas as amostras.

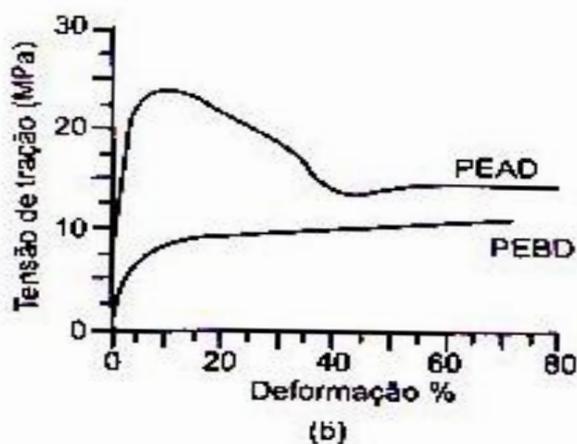


Figura 2.14. Curva Tensão versus deformação de teste de tração para polietileno [52].

As amostras de polietileno raramente deformam homogeneamente; portanto, a deformação é raramente constante ao longo de seu comprimento durante o processo de deformação. Tendo em conta que a tensão e deformação variam dentro de uma amostra de polietileno é enganoso referir à curva tensão versus deformação da amostra toda, o uso do termo “força versus alongamento” seria mais exato. A partir de dados de força versus alongamento pode-se calcular os dados de tensão versus deformação para o polietileno como as curvas mostradas na Figura 2.17; e o gráfico resultante serve para definir muitas propriedades úteis,

incluindo módulo de rigidez (inclinação da curva), limite de escoamento, e resistência e alongamento à fratura [13, 52, 53].

Métodos padrões que são aplicáveis para testes de tração do polietileno e muitos outros polímeros são descritos nas normas ASTM D638, D882 e D1708. O método ASTM D638 estabelece, além das condições de operação do teste de tração, a geometria e as dimensões, segundo a espessura, dos corpos de prova utilizados como mostrado na Figura 2.18.

ASTM D 638 – 03

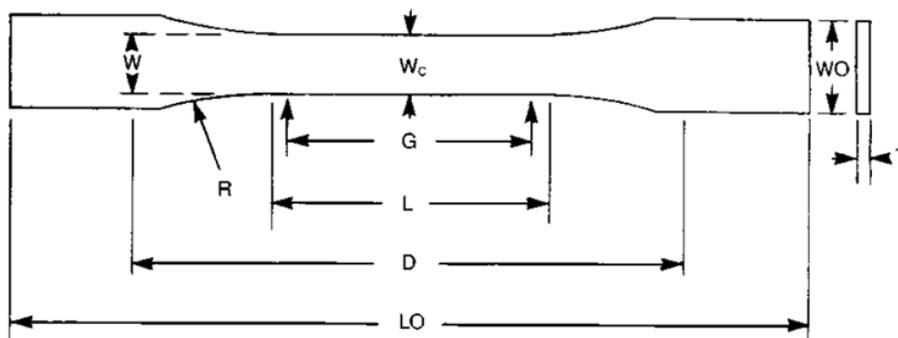


Figura 2.15. Corpo de prova para teste de tração. T: Espessura; W: Largura da seção estreita; L: comprimento da seção estreita; WO: Largura total; LO: Comprimento total; G: comprimento de calibração; D: Distancia entre garras; R: Radio de filete [54].

M. Munaro [47] obteve a tensão de escoamento do polietileno de alta densidade com valor de 31 MPa com um alongamento à rotura de 1600 % quando testado a uma velocidade de ensaio de 50 mm/min. Segundo J. Mark [55] a faixa da tensão de escoamento para polietileno de alta densidade (PEAD) é de 20 – 40 MPa, o seu módulo de elasticidade cai entre 0,7 e 1,4 GPa, e o seu alongamento percentual pode ficar entre 100 e 1000%.

2.6.7. Ensaio de contração

Para termoplásticos existe a norma ASTM D 955 para medida da contração das dimensões das peças moldadas, mas é válida principalmente para peças moldadas por injeção e compressão onde sugerem um tipo de molde e a contração é avaliada na direção longitudinal e transversal do fluxo de polímero fundido. Por

quanto à impressão 3D a moldagem da peça é por preenchimento de camadas e empilhamento de camadas por camadas até completar a peça projetada no computador, envolvendo condições de resfriamento e de contração diferentes que no caso da injeção em um molde. É por isso que a avaliação da contração das peças impressas é feita em um jeito referencial através da avaliação nas dimensões principais: comprimento, largura maior e espessura.

R. Bansal [39] estudou a influencia dos parâmetros como a espessura de camada, ângulo de varredura de cordões fundido e orientação de fabricação sobre a estabilidade e precisão dimensional em peças de ABS fabricadas pelo processo de impressão com tecnologia de modelagem por fusão e deposição – FDM. Neste trabalho o pesquisador avaliou a mudança dimensional das peças por efeito da contração após impressão empregando a seguinte equação:

$$\% \text{ Mudança Dimensional} = \frac{X - X_{CAD}}{X_{CAD}} \cdot 100 \dots eq. (4)$$

Onde:

X pode ser a dimensão Comprimento, Largura ou Espessura da peça construída pela impressão.

X_{CAD} pode ser a dimensão Comprimento, Largura ou Espessura da peça do projeto auxiliado pelo computador (sistema CAD). Encontrou-se que por efeito da contração durante o resfriamento da peça impressa as dimensões do sistema CAD não eram as mesmas que das peças construídas tendo maior efeito no comprimento e na largura (desvio dimensional negativo), mas na espessura tinha um efeito contrario, aumentava em dimensão (desvio dimensional positivo).

3 Materiais e Métodos Experimentais

3.1. Materiais

O material empregado para este trabalho foi o polietileno de alta densidade (PEAD) BL2571 fabricado em rolos de fios para impressão 3D pelo fabricante BOREALIS AG e fornecido no Brasil pela ROBTEC. Algumas características fornecidas pelo fabricante são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1.. Características do PEAD – BL2571 utilizado no presente trabalho [56].

Características	Descrição
Densidade (g/cm ³)	0,957 ^a
Taxa de fluidez do fundido (MFI)	
190°C /2,16 Kg	0,20 g/10 min. ^b
190°C /21,6 Kg	23,0 g/10 min. ^b
190°C /5,0 Kg	1,0 g/10 min. ^b
Faixa de temperatura de fusão (°C)	100 – 140°C
Temperatura de ignição (°C)	> 320
Aparência	Sólida, cor natural.
Estabilidade e reatividade	Termoplástico estável sem reatividade química

^a Obtido pelo método de ensaio segundo norma ISO 1183

^b Obtido segundo norma ISO 1133

^c Obtido segundo norma ISO 527-2/1

^d Obtido segundo norma ISO 527-2/50.

3.1.1. Preparação de amostras

A preparação das amostras foi feita usando uma impressora 3D com tecnologia de modelagem por fusão e deposição FDM, marca BFB, modelo RAPMAN 3.2 fornecido pela empresa ROBTEC - Brasil como mostrado na Figura 3.1. Em primeiro lugar foram impressos corpos de prova de PEAD com formato para teste de tração com as características geométricas tipo V segundo

norma ASTM D638 apresentadas na Figura 3.2. Depois que foram impressos, alguns corpos de prova foram empregados para o teste de tração e outros usados para retirar amostras em forma de pó, para os ensaios de caracterização (DRX, FTIR, DSC, TG), e em forma de pellets para o ensaio de fluidez de polímero fundido (MFI).

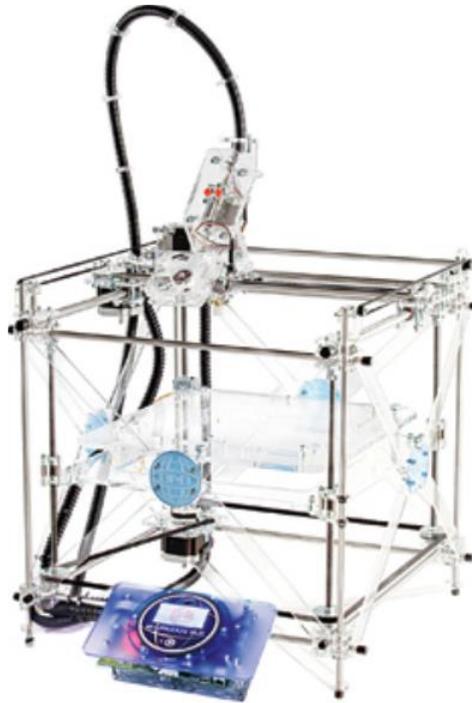
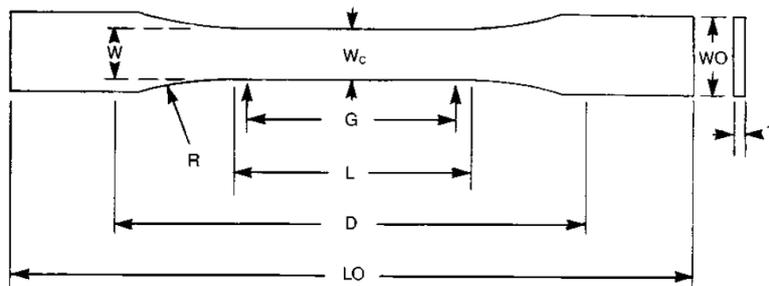


Figura 3.1. Máquina RAPMAN 3.2 tipo FDM para impressão 3D usada na pesquisa.



TYPES I, II, III & V

Dimensões	Tipo V, para T = 4 mm ou menor. (mm)
W	$3,18 \pm 0,5$
L	$9,53 \pm 0,5$
WO	$9,53 + 3,18$
LO	63,5
G	$7,62 \pm 0,25$
D	$25,4 \pm 5$
R	$12,7 \pm 1,0$

Figura 3.2. Formato do corpo de prova para teste de tração proposto para impressão 3D [54].

Para o processo de impressão 3D com a RAPMAN 3.2 foi necessário projetar previamente a geometria do corpo de prova usando programa *solid work* 2010; além de empregar o software AXON-2, que dispõe de parâmetros de controle para configurar a condição de construção e de fatiamento prévio da geometria das amostras. A Figura 3.3 mostra o modelo fatiado no AXON-2.

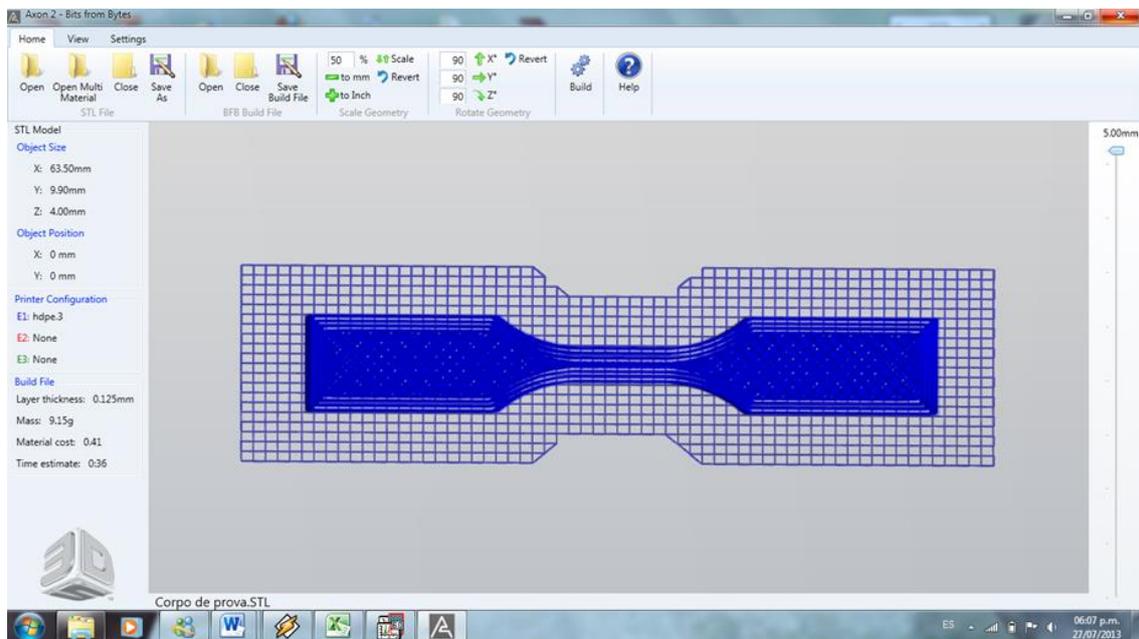


Figura 3.3. Corpo de prova fatiado no AXON 2 pronto para enviar para imprimir no RAPMAN 3.2.

Visando estabelecer alguma relação das propriedades do material com a temperatura de processamento, os corpos de prova foram construídos na impressora 3D em três temperaturas diferentes de extrusão, 220°C, 240°C e 260°C; para todas estas temperaturas, a impressora foi configurada para trabalhar nas seguintes condições:

- Espessura de cordão fundido (camada): 0,50 mm
- Taxa de alimentação: 16 mm/s
- Vazão (em função da velocidade do motor extrusor): 40 RPM
- Largura de perímetro: 0,675 mm
- Largura do cordão extrudado: 0,675 mm
- Densidade de preenchimento: 30%
- Estratégia de preenchimento: Direção de varredura percorrendo a 45° em relação ao perímetro, e 90° em relação ao percorrido da camada adjacente, como mostrado na Figura 3.4.

- Direção de construção: Eixo Z através do plano horizontal XY do corpo de prova (como mostrado na Figura 3.5)

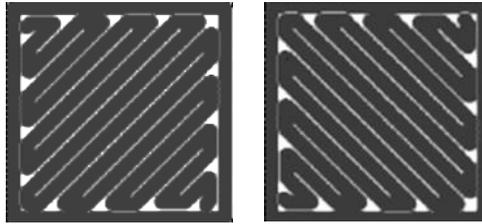


Figura 3.4. Preenchimento interior de camadas a 45° do perímetro e a 90° entre duas camadas adjacentes.

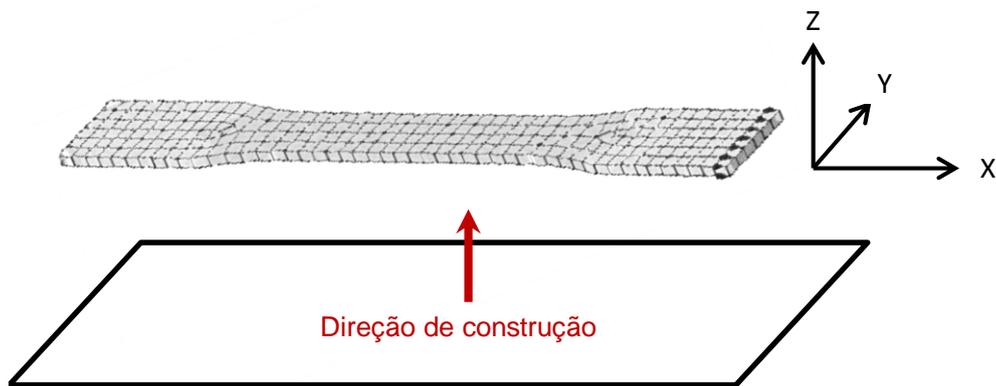


Figura 3.5. Direção de construção dos corpos de prova durante a impressão.

A Figura 3.6 mostra os corpos de prova codificados com formato para teste de tração construído na impressora 3D a diferentes temperaturas de extrusão: 220°C, 240°C e 260°C.



Figura 3.6. Corpos de prova fabricados na impressora 3D.

3.2. Ensaio realizados

3.2.1. Difração de Raios X (DRX)

Amostras da superfície e do interior do corpo de prova de PEAD impressos a 220°C e 260°C e também o material original (PEAD) sem ser processado, foram analisadas por difração de raios X. O ensaio de difratometria de raios X foi realizado empregando o método do pó. Para isso foi utilizado um difratômetro *BRUKER* serie *D8 Discover* com detector *LYNXEYE* (Figura 3.7) operando com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418\text{\AA}$, tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. A varredura foi feita entre ângulos $2\theta = 3^\circ$ e 90° com passo de $0,02^\circ$ e tempo entre passo de 0,3 segundos.

As análises foram realizadas no Laboratório de Raios X do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

Um programa de ajuste de curva (Origin 8.0) foi utilizado na análise dos difratogramas obtidos na faixa de ângulos 2θ desde 15° até 25° . Os componentes cristalinos e amorfos foram separados por deconvolução das curvas usando função Gaussiana.

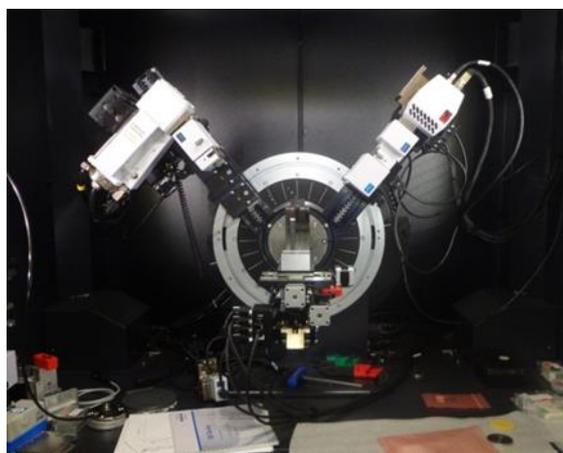


Figura 3.7. Difratômetro Bruker D8 Discover usado neste trabalho.

3.2.2. Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier

O ensaio foi realizado com o objetivo de caracterizar as amostras em questão e avaliar se os grupos funcionais permanecem sem alteração e se ocorrerem formação de novas ligações após o processamento para impressão.

Amostras da superfície e do interior do corpo de prova de PEAD impressos a 220°C e 260°C e também o material original (PEAD) sem processamento, foram analisadas. Os espectros das amostras foram obtidos num equipamento Perkin Elmer, modelo Spectrum 400 com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 16 varreduras, do Laboratório de Química Inorgânica do Departamento de Química da PUC-Rio. As amostras foram misturadas com pó fino de KBr e a mistura foi prensada obtendo-se a pastilha que foi levada imediatamente ao porta amostras para aquisição dos espectros. A faixa do espectro analisada variou entre 450 e 4000 cm⁻¹, que corresponde à região do infravermelho médio.

3.2.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Através deste ensaio foram medidas a temperatura de fusão, o calor de fusão e o grau de cristalinidade das amostras de PEAD processadas a 220°C e 260°C, além da amostra sem processamento.

O ensaio DSC foi realizado utilizando equipamento Analisador Térmico Simultâneo marca Perkin Elmer modelo STA 6000 (Figura 3.8) na região de 25°C a 250°C, em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 20 ml/min, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Os pesos das amostras variaram entre 4,3mg e 5,2 mg.

O valor do calor de fusão foi obtido através da área dos picos de fusão, e o percentual de cristalinidade foi calculado pela razão entre o valor de ΔH das amostras e a entalpia de fusão de uma amostra de polietileno 100 % cristalina (equação 2, seção 2.6.3.1). No caso do polietileno, o valor geralmente utilizado para a entalpia de fusão da amostra 100% cristalina é 69 cal/g [43, 47] que foi o valor usado para os cálculos. Os cálculos de temperatura e calor de fusão, feitos sobre as curvas DSC foram obtidos usando o software PYRES.

3.2.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

Através deste ensaio, foi monitorada a estabilidade térmica das mesmas amostras em um Analisador Térmico Simultâneo marca Perkin Elmer modelo STA 6000 (Figura 3.8) na região de 25°C a 700°C, em atmosfera inerte de

nitrogênio com vazão de 20 ml/min, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Os pesos das amostras variaram entre 4,3mg e 5,2 mg.

As curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas derivativas (DTG) foram obtidas usando software PYRES que permitiu determinar a temperatura de início de degradação (T_{onset}), a temperatura de degradação a 1% de perda de massa e a temperatura a máxima degradação.



Figura 3.8. Analisador Térmico simultâneo DSC/TG usado na pesquisa.

3.2.5. Teste de Tração

Os corpos de prova fabricados a 220°C, 240°C e 260°C foram testados em tração.

Com auxílio de um paquímetro com precisão de 0.01 mm foram realizadas três medições de largura e espessura das seções úteis de cada corpo de prova para a determinação da área transversal e a seguir, para cálculo de tensão a partir de cada valor de força registrado pelo equipamento.

O ensaio de tração foi realizado em uma máquina de ensaio universal, modelo monocoluna de mesa AME – 2kN com célula de carga com capacidade de 200 Kgf, segundo a norma ASTM D638. A máquina foi controlada pelo software *DynaView Standard ProM* que registrava valores de força e tempo de ensaio, onde os corpos de prova foram submetidos a tração até ruptura. A velocidade de ensaio empregada foi de 50 mm/min e a separação inicial das garras foi de 25,4 mm. A Figura 3.9 mostra o equipamento usado.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Microcaracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC – Rio, em ambiente climatizado a temperatura em torno de 23°C e umidade de 50%.

Através deste ensaio foram obtidos a tensão de escoamento e o módulo de elasticidade.

As dimensões do corpo de prova, como mostrado na Figura 3.2, correspondem às do tipo V da norma ASTM D638.



Figura 3.9. Máquina universal de ensaio de 2kN de capacidade para materiais de baixa resistência.

3.2.6. Teste de Contração

Usando um paquímetro *Mitutoyo* com precisão de 0.05 mm foram medidas as dimensões dos corpos de prova 1 hora após serem fabricados. Os corpos de prova resfriaram no ambiente do laboratório até temperatura ambiente sob duas condições: *i*) inicialmente com corrente média de ar, disponível do ventilador pequeno ligado à impressora enquanto se produziam as peças e *ii*) resfriada naturalmente depois de ser retirada da bandeja da impressora.

Foram obtidas a média de ao menos 4 leituras realizadas na medição do comprimento, largura maior e espessura dos corpos de prova. A avaliação da mudança dimensional do comprimento, largura e espessura foram analisadas pela equação 4. (pág. 57)

A Figura 3.10 mostra um corpo de prova projetado no computador e um construído na impressora. As dimensões iniciais do corpo de prova, ou seja, as dimensões projetadas do sistema CAD são as seguintes:

$$X_{CAD}: C_0: 63.50 \text{ mm}$$

X_{CAD} : L_o : 9.90 mm

X_{CAD} : e_o : 4.00 mm

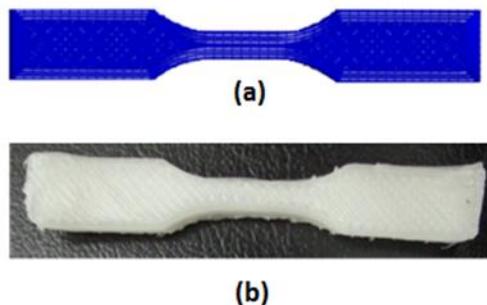


Figura 3.10. Corpos de prova: (a) Projetado pelo sistema CAD, (b) Construído na impressora 3D.

3.2.7. Índice de Fluidez (MFI)

Para o ensaio de fluidez foram obtidas amostras de PEAD extrudadas, a partir da impressora, nas temperaturas de 220°C e 260°C. Para este ensaio, as amostras processadas e a amostra sem processar foram picadas em pellets.

Foi empregado um plastômetro de extrusão *Melt Flow Indexer- Tinius Olsen* modelo MFI – 410, como mostrado na Figura 3.11, com temperatura de até 400°C, disponível para determinar a taxa de fluidez baseado no método do peso (MFR) e no método do volume (MVR). Neste trabalho foi determinada a taxa de fluidez baseado no método do peso MFR, também conhecido como índice de fluidez MFI, utilizando o procedimento B de medição automática segundo norma ASTM D1238 [57].

Três gramas de amostra em pellets foram ingressadas no barril do plastômetro e foram usadas duas condições de ensaio:

- Temperatura: 190°C/Carga: 2,16 Kg./Intervalo de tempo de corte: 240 seg.
- Temperatura: 190°C/Carga: 10,0 Kg./Intervalo de tempo de corte: 120 seg.

O equipamento cortou o material extrudado em tempos de corte programados (segundo condição de ensaio) conseguindo obter ao menos cinco partes cortadas por condição de ensaio.

As partes extrudadas do plastômetro foram coletadas e posteriormente pesadas em uma balança analítica com 0,001gr de precisão e o valor de cada peso foi alimentado ao plastômetro para obter o MFI. Assim, foram obtidas as médias do MFI das amostras para cada condição de ensaio.



Figura 3.11. Plastômetro de extrusão utilizado atendendo os requerimentos da norma ASTM D1238.

4 Resultados Experimentais e Discussões

4.1. Caracterização por difração de raios X (DRX)

Foi avaliado o polietileno de alta densidade utilizado como matéria prima para impressão e o material após ser impresso para identificar se houve alguma alteração estrutural que poderia afetar as propriedades deste material quando processado.

A Figura 4.1 apresenta o difratograma do material original do polietileno de alta densidade, ou seja, o PEAD antes de ser impresso.

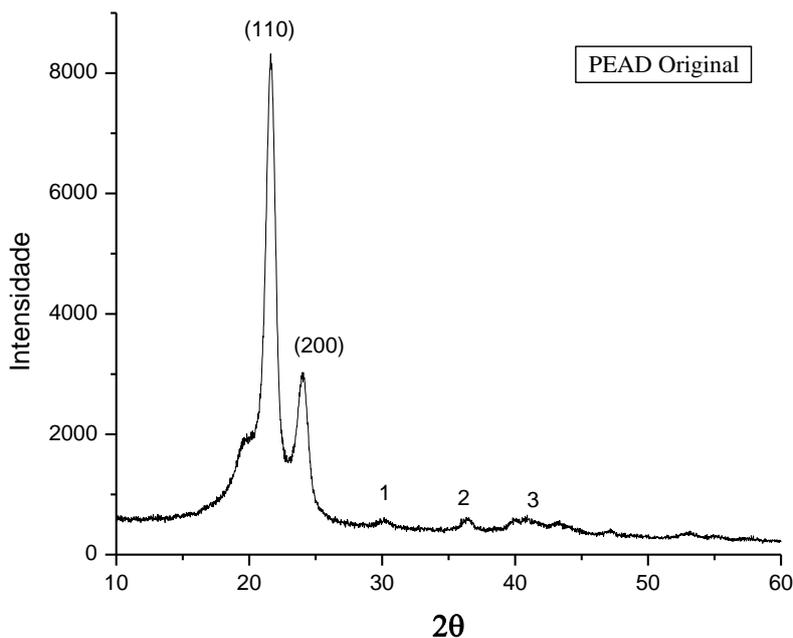


Figura 4.1. Difratograma do PEAD antes de ser processado.

Como pode-se observar o espectro de difração por raios X do PEAD sem processamento apresenta dois picos bastante intensos característicos deste material, juntamente com uma banda ou halo amorfo entre os ângulos 15° e 26° e outros picos menos intensos entre os ângulos 26° e 55°, como pode ser observado na Figura 4.1.

O pico de mais alta intensidade a $2\theta = 21,6^\circ$ corresponde ao plano (110) de maior empacotamento da estrutura ortorrômbica do PEAD; e o de média intensidade a $2\theta = 24,0^\circ$ corresponde ao plano (200). Entre os ângulos 26° e 55° ocorrem picos de muita baixa intensidade onde os mais representativos são: pico 1 a $2\theta = 30,1^\circ$ correspondente ao plano (210), o pico 2 a $2\theta = 36,5^\circ$ correspondente ao plano (020) e o pico 3 a $2\theta = 40,9^\circ$ correspondente ao plano (310), isto está de acordo com o expressado nos trabalhos de M. Gabriel [43] e M. Munaro [47].

A Figura 4.2 mostra a deconvolução dos picos cristalinos e halo amorfo na faixa de 15° a 25° empregando o programa Origin 8.0 com função Gaussiana. Esse procedimento foi necessário para o cálculo do grau de cristalinidade do PEAD sem processamento.

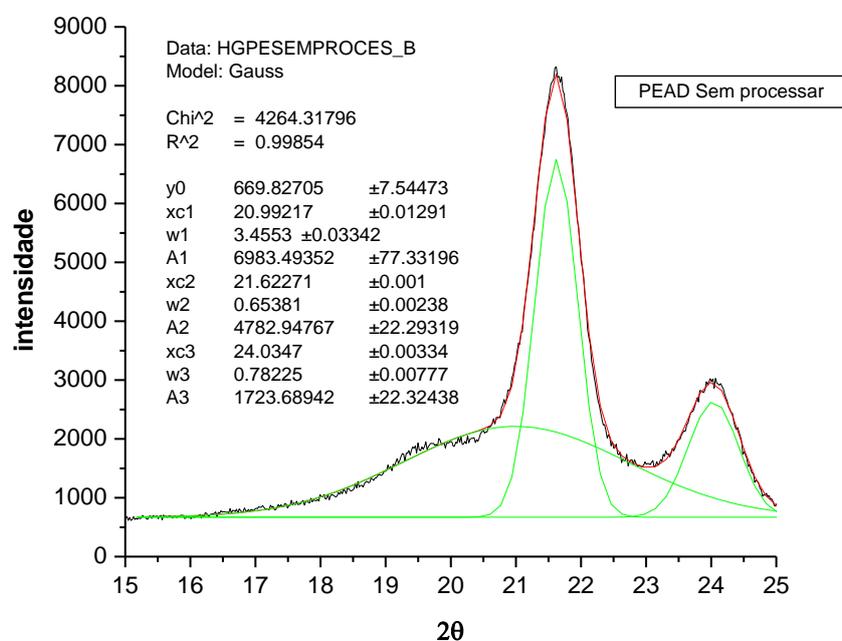


Figura 4.2. Deconvolução do difratograma do PEAD antes de ser processado.

Como pode-se observar na Figura 4.2, o gráfico relata um fator de correlação (R^2) de 0,998 que é um valor alto o que demonstra um bom ajuste da curva. Além disto também são mostrados os parâmetros correspondentes à *offset* das curvas (y_0), ângulos dos picos e do halo amorfo (x_i), largura a meia altura (w_i) e a área sob curva dos picos e do halo amorfo (A_i) que resultaram da deconvolução do difratograma necessário para o cálculo do grau de cristalinidade.

Após impressão foram também analisadas por DRX as amostras fabricadas a 220°C e 260°C na parte superficial e no interior do material. A Figura 4.3

mostra os difratogramas correspondentes para cada uma destas amostras na faixa 2θ : $10 - 60^\circ$. As curvas todas juntas são mostradas na Figura 4.4 na faixa 2θ de 15 até 25° . Nestes gráficos pode-se observar também o pico cristalino correspondente aos planos (110) e (200) além do halo amorfo. Todos os difratogramas tiveram picos de muita baixa intensidade na faixa de 2θ de 26 até 55° , que neste trabalho não foram considerados para o cálculo da cristalinidade por causa da dificuldade de fazer a deconvolução nestes picos de baixa intensidade.

Para conferir com os resultados de grau de cristalinidade do PEAD original não processado, também foi realizada a deconvolução dos picos e do halo amorfo nos difratogramas das amostras processadas na impressora, como mostrado na Figura 4.5.

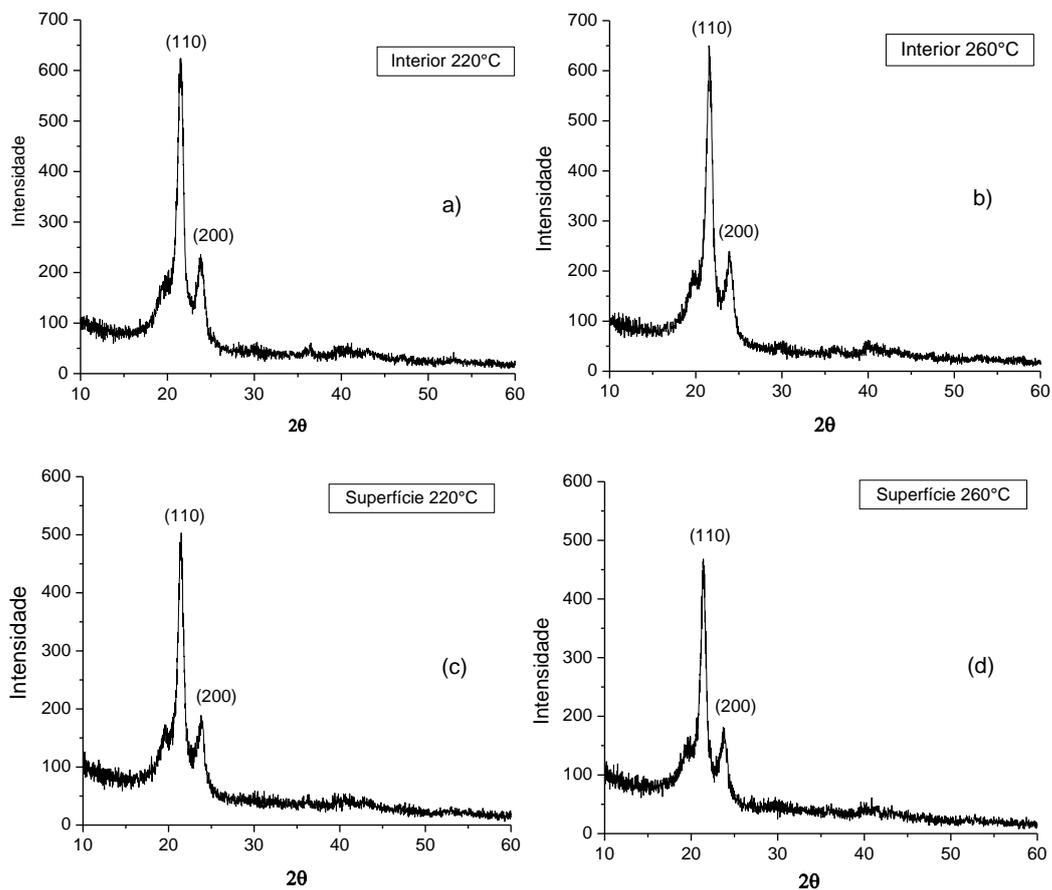


Figura 4.3. Difratograma do PEAD processado a 220°C (a: interior; c: superfície) e 260°C (b: interior; d: superfície)

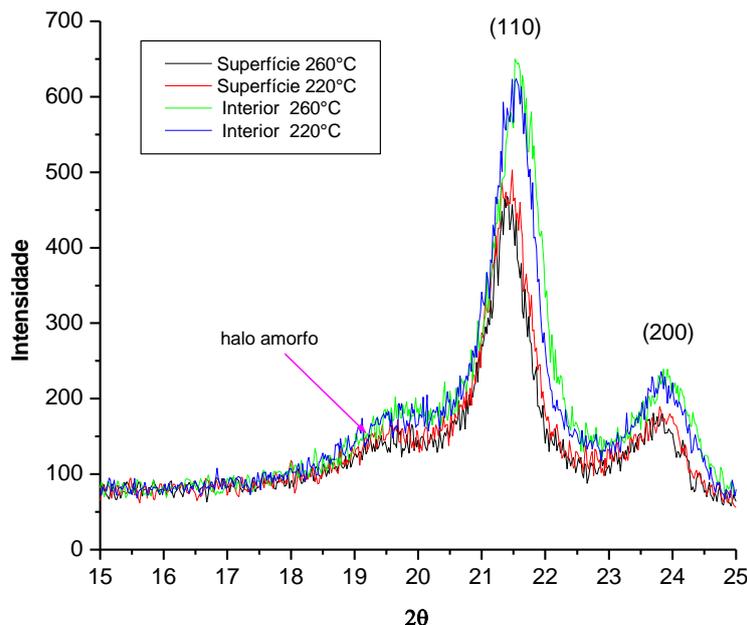


Figura 4.4. Difratoograma de todas as amostras impressas.

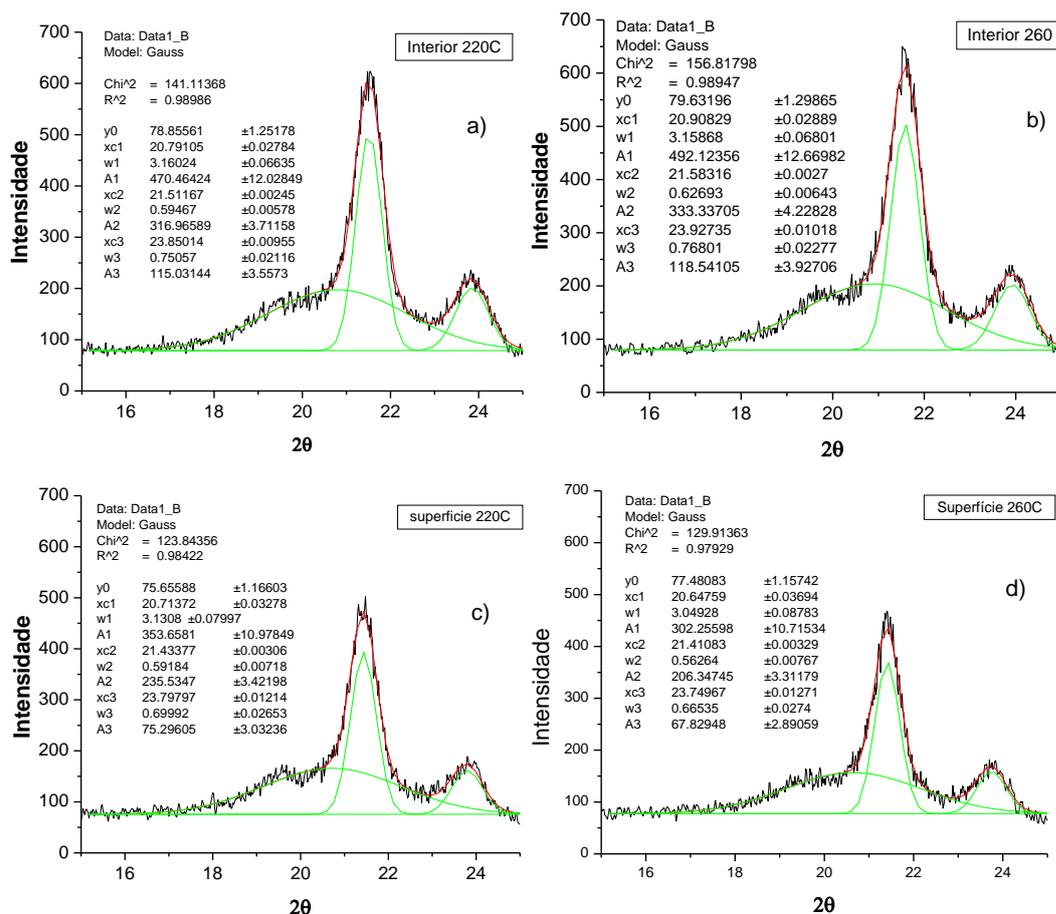


Figura 4.5. Deconvolução dos picos e halo amorfo dos difratogramas, das amostras processadas.

Como se pode observar na Figura 4.5, os gráficos também relatam uma correlação (R^2) alta, acima de 0,98, que demonstra um bom ajuste das curvas. Também são especificados os parâmetros correspondentes a *offset* das curvas (y_0), ângulos (x_i), a área sob curva dos picos e do halo amorfo (A_i) e largura a meia altura (w_i), resultantes da deconvolução do difratograma.

O grau de cristalinidade obtido pelo método DRX em todas as amostras foi determinado a partir das áreas dos picos e do halo amorfo segundo a equação 1 (pág. 46) e é mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Grau de cristalinidade das amostras impressas, obtido pelo método DRX.

Nº	Amostra	Grau de cristalinidade, %.
1	Sem processar	48,2
2	Interior 220°C	47,9
3	Interior 260°C	47,9
4	Superfície 220°C	46,7
5	Superfície 260°C	47,1

Dos difratogramas das amostras processadas pode-se observar que em geral os principais picos cristalinos que correspondem aos planos (110) e (200) não experimentam mudança considerável, e eles são mantidos quase no mesmo ângulo que no difratograma da amostra sem processar.

Segundo o método DRX, o grau de cristalinidade das amostras processadas diminui muito pouco até quase ser mantido aproximadamente constante quando comparado com o material sem processar. Pode-se observar também que entre as amostras processadas existem apenas uma leve mudança na intensidade dos picos cristalinos das amostras que correspondem à superfície do corpo de prova em relação à da região interior. Isto quer dizer que os picos cristalinos são poucos mais intensos na parte interior que na superfície e por consequência isto gera uma variação muito leve do grau de cristalinidade nessas duas regiões; sendo o grau de cristalinidade pouco maior no interior que na superfície. Isto poderia ser causado por um resfriamento mais lento no interior do corpo de prova impresso, que possibilita um melhor empacotamento das cadeias durante a cristalização do PEAD em relação à superfície onde ocorre um maior resfriamento e com isso há um tempo um pouco menor para a cristalização.

4.2. Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio foi realizado com o objetivo de caracterizar as amostras em questão e avaliar se os grupos funcionais permanecem sem alteração e se ocorrerem formação de novas ligações no PEAD após o processamento para impressão.

As bandas de absorção a 2915, 2847, 1472, 1462, 730 e 719 cm^{-1} são características da porção parafínica do PEAD e elas são identificadas na Figura 4.6, que mostra o espectro do PEAD original sem processamento, isto é concordante com o relatado por B. Da Fonseca [45].

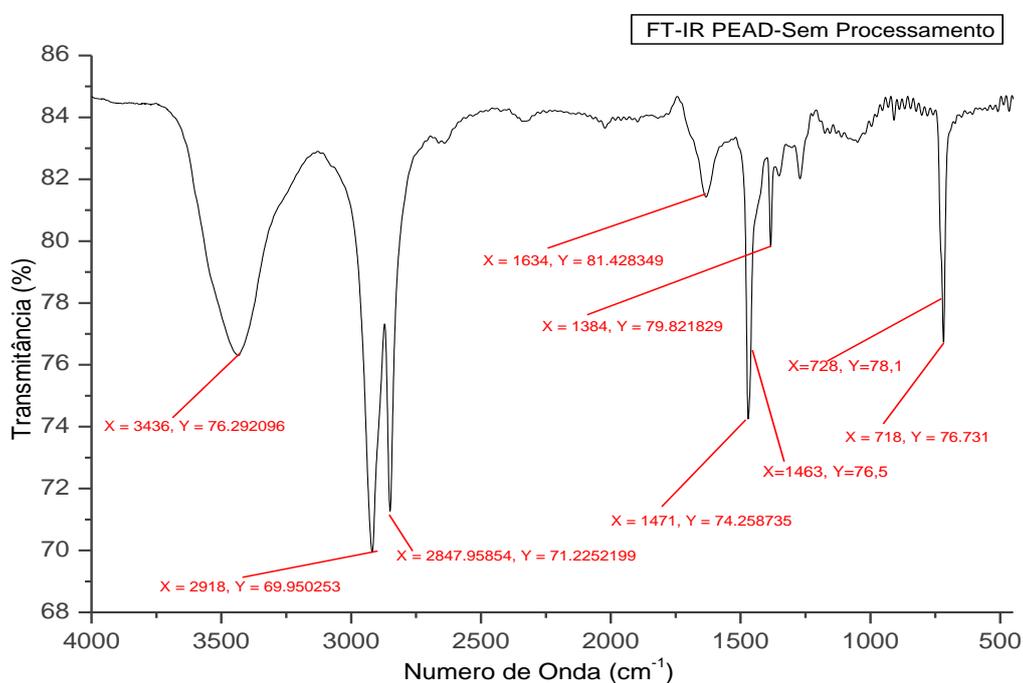


Figura 4.6. Espectro FTIR do PEAD original sem processamento.

Essas bandas de absorção características do polietileno são associadas aos três modos de vibração da ligação C – H do grupo metileno. Pode-se observar na Figura 4.6 que os valores dos números de onda se situam nas regiões espectrais que correspondem aos valores relatados na literatura [16, 45, 55]. Como o PEAD é composto quase completamente por grupos metilenos, seu espectro infravermelho deveria mostrar somente os alongamentos e deformações dos metilenos e, por isso, 4 picos agudos dominam o espectro mostrado na Figura 4.6, eles são: vibração tipo alongamento (*Stretching*) da ligação C–H do grupo CH_2 a 2918 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} ; vibração tipo flexão (*bending*) da ligação C–H do grupo

CH₂ a 1471 cm⁻¹; e vibração tipo torção (*rocking*) da ligação C–H do CH₂ a 718 cm⁻¹. Devido à cristalinidade do PEAD os picos 1471 cm⁻¹ e 719 cm⁻¹ são divididos em picos adicionais a 1463 cm⁻¹ e 728 cm⁻¹ tal como é relatado por R. Zbindem [58] e também por J. O'keefe [59].

Segundo I. Kayacan e Ö. Dogan [60] a banda de absorção do grupo funcional hidroxila OH que poderia estar presente no PEAD esta situada entre 3250 cm⁻¹ e 3580 cm⁻¹. Isto é confirmado no trabalho de A. Ulloa [61] que relata a presença dos grupos OH nessa faixa de número de onda o que foi atribuído à umidade do PEAD. J. Marck [55] relata que a banda de absorção a 1370 cm⁻¹ corresponde à vibração - *wag* do grupo CH₂ e nos trabalhos de L. Duque [46] e S. Illie e R. Setnescu [62] relata-se que bandas de absorção entre 1625 e 1770 cm⁻¹ correspondem ao grupo C=O. Esse mesmo comportamento está descrito na literatura [16] e concorda com a conclusão de A. Ulloa [61] que disse que essa banda corresponde à presença de grupos oxidados C=O possivelmente devido à oxidação das cadeias poliméricas quando extrudado na fabricação dos fios.

As amostras processadas a 220°C e 260°C foram avaliadas na parte superficial e no interior do material e os resultados dos espectros foram comparados todos juntos para determinar se houve alguma alteração na superfície ou no interior entre as amostras fabricadas em diferente temperatura, como está mostrado na Figura 4.7. Esses espectros também foram comparados em relação ao material original sem processamento.

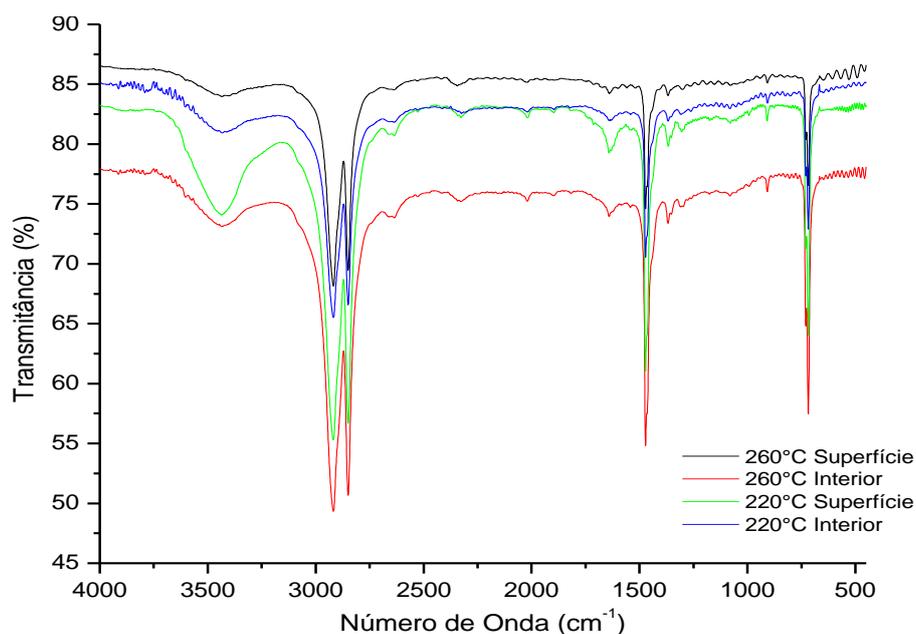


Figura 4.7. Espectros FTIR do PEAD processado a 220°C e 260°C.

Conferindo os espectros, pode-se ver que não existem grandes mudanças entre elas, pois as principais bandas de absorção a 2918 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} (*stretching*), a 1471 cm^{-1} (*bending*) e a 718 cm^{-1} (*rocking*) são mantidas no espectro das amostras processadas e sem processar.

Como se mostra na Figura 4.7, por efeito da temperatura de processamento, a umidade nas amostras impressas é reduzida em relação ao material original o que pode ser observado na região espectral que corresponde ao grupo funcional O – H que exibe um pico espectral menos intenso.

4.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Figura 4.8 mostra a curva de DSC para o PEAD original sem processar, indicando nela a transição de fusão, que é utilizada para determinar a temperatura e o calor de fusão. A fusão do material é caracterizada por um pico endotérmico pronunciado com um máximo de temperatura de $132,59\text{ °C}$ e um calor de fusão de $158,87\text{ J/g}$.

As curvas DSC das amostras processadas na impressora 3D são mostradas junto com a curva de DSC do PEAD original na Figura 4.9. Neste gráfico se pode observar que a temperatura de fusão encontrada para as amostras não apresentou variação considerável, ficando em torno de 133 °C , enquanto que o calor de fusão mudou muito pouco.

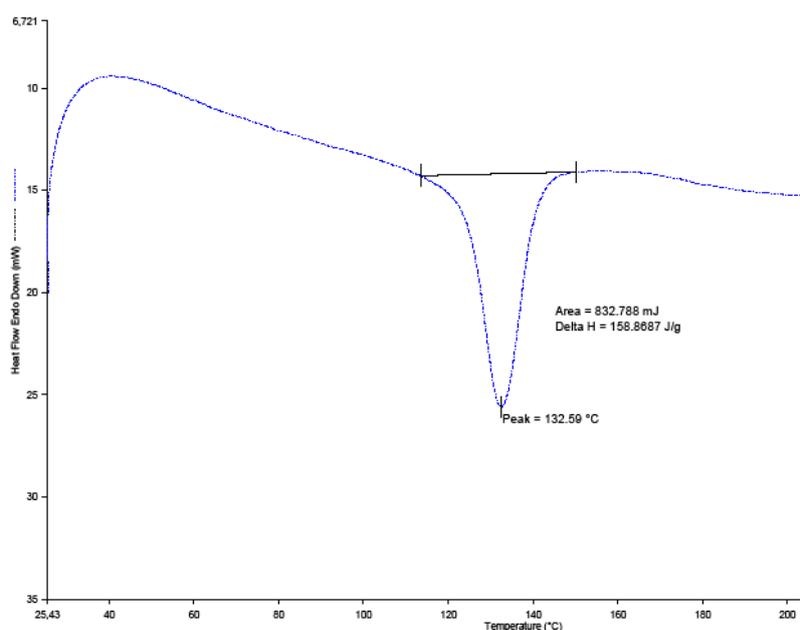


Figura 4.8. Curva DSC para o PEAD original sem processar.

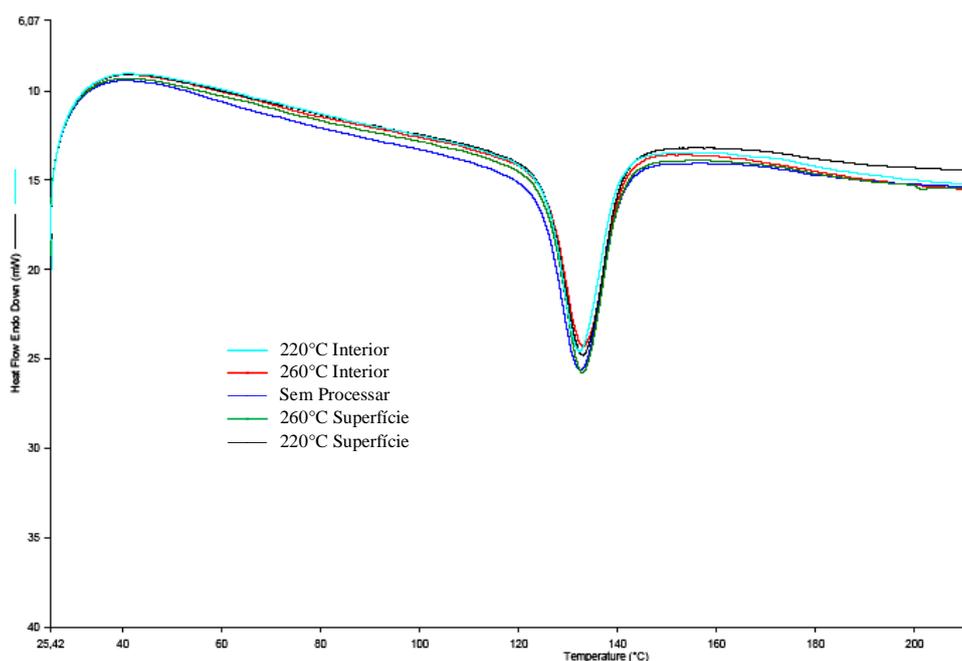


Figura 4.9. Curvas DSC das amostras processadas na impressora 3D.

O Grau de cristalinidade é calculado pela equação 2 (pág. 51) a partir do calor de fusão da amostra, $\Delta H_{fusão}$, e o calor de fusão para o polietileno 100% cristalino, $\Delta H_{fusão,c}$ considerado como 69 cal/g (288,9 J/g), [43, 47]. A Tabela 4.2 mostra o grau de cristalinidade em percentagem a partir do ensaio DSC para as amostras de PEAD.

Tabela 2.2 Temperatura e entalpia de fusão, e grau de cristalinidade das amostras de PEAD processadas e não processadas.

Amostras	$T_{fusão}, °C$	$\Delta H_{fusão}, J/g$	Grau de Cristalinidade, %
PEAD Sem processar	132,59	158,87	55,0
PEAD – 220°C Interior	132,54	169,49	58,7
PEAD – 220°C Superfície	133,15	163,13	56,5
PEAD – 260°C Interior	133,10	166,48	57,6
PEAD – 260°C Superfície	132,77	162,44	56,2

Segundo A. Peacock [13] a faixa de grau de cristalinidade para PEAD deveria cair entre 55 – 80 %. Para as amostras analisadas o grau de cristalinidade calculado segundo o método DSC caiu no limite inferior dessa faixa e diferente do calculado a partir da difração de raios X, que caiu fora da faixa (menor que o limite inferior). Este valor baixo da cristalinidade poderia ser explicado porque

existem no mercado diversos tipos – grades de PEAD com aditivos que poderiam gerar um grau de cristalinidade relativamente baixo. Além disso, neste trabalho foram retiradas amostras por moagem dos corpos de prova impressos, usando uma lima, que muito provavelmente gerou alguma destruição da cristalinidade das amostras; o que poderia ter diminuído o grau de cristalinidade como o referido no trabalho de M. Gabriel [43] que demonstrou que a moagem de alta energia alterou o grau de cristalinidade do polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAMM) que aconteceu por causa do aquecimento resultante da operação nas amostras.

Como se pode observar na Tabela 4.2, o grau de cristalinidade determinado segundo o método DSC aumenta levemente nas amostras de PEAD processadas em relação ao PEAD sem processar, sendo um pouco maior no interior do material, do que na parte superficial. Como foi explicado anteriormente, o grau de cristalinidade levemente maior no interior das amostras que na superfície pode ser devido ao resfriamento mais lento dentro do material, causando um melhor empacotamento molecular durante a cristalização do polímero.

M. C. Gabriel [43]; A. M. Baker [48] e C. Gieniewski e R. Roe [63] mostraram que há diferença entre a percentagem de cristalinidade calculada pelos métodos DSC e DRX. Isso acontece porque o DRX é realizado com temperatura próxima a ambiente e o DSC envolve mudanças conformacionais ocorridas devido ao aquecimento da amostra. De acordo com os resultados mostrados nos trabalhos citados e outros relacionados, essa diferença fica em torno de 1 a 10%.

O grau de cristalinidade obtido pelo método DRX neste trabalho resultou inferior ao obtido mediante o método DSC. Isto em parte é devido ao fato de que na deconvolução dos picos no DRX não foram considerados os picos menores, de baixa intensidade, na faixa 2θ de 26–55°, os quais não foram considerados para o cálculo do grau de cristalinidade.

4.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

O resultado desta análise térmica é mostrado sob a forma de um gráfico relacionando a massa residual com a temperatura. A Figura 4.10 mostra a curva termogravimétrica TG e termogravimétrica derivada DTG do PEAD original sem processar. Nessa curva pode-se observar que o material não apresenta mudança

em sua massa até a temperatura de 340 °C. A partir dessa temperatura, observa-se uma diminuição acentuada de sua massa inicial até por volta de 500°C. Nesse intervalo de temperatura, a amostra perde 98,3% de sua massa inicial, devido à decomposição/degradação do polímero. A temperatura de decomposição do polímero, medida no pico da curva DTG, é de 476,67°C o que indica a temperatura de máxima degradação. Uma temperatura de 385,24°C é indicativa da degradação a 1% de perda de massa. A partir de 500°C até aproximadamente 700°C, a curva TG exhibe um patamar, onde não há perda significativa de massa. O teor de resíduos estáveis a 688°C é de 1,7% que equivale a 0,09 mg da amostra utilizada.

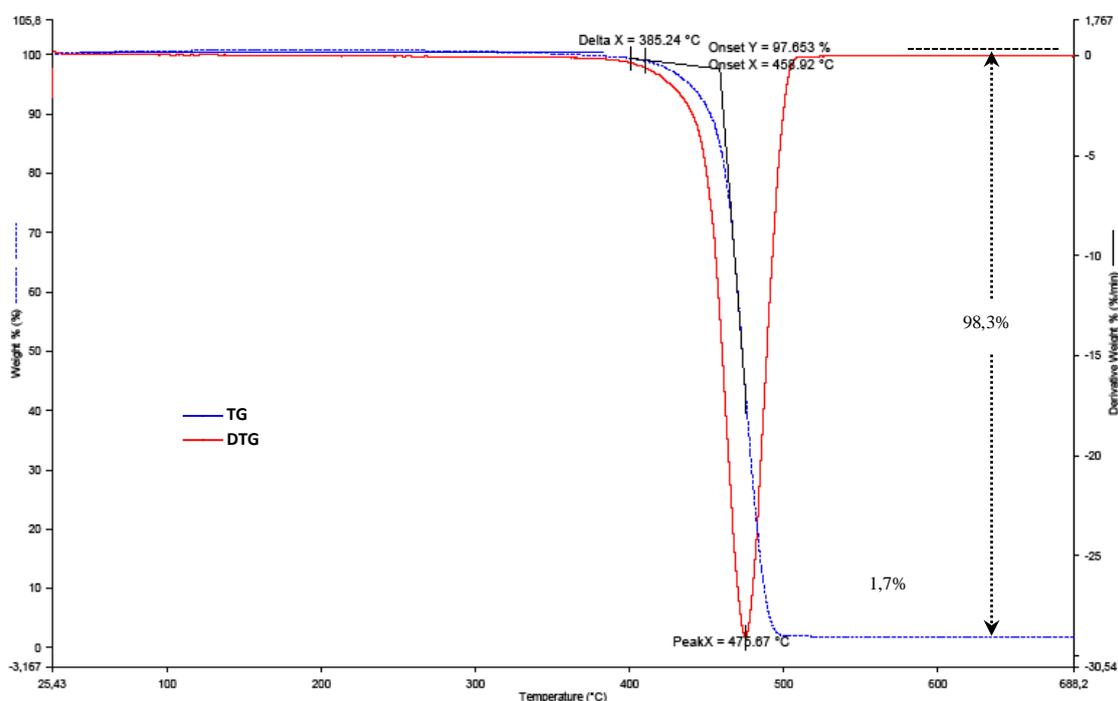


Figura 4.10. Curvas TG e DTG da amostra de PEAD original sem processamento.

Segundo L. Candian e A. Alves [64] a pequena porcentagem de resíduos que ficam nas amostras de PEAD pode corresponder à pigmentação inorgânica ou a um aditivo lubrificante.

A Figura 4.11 apresenta as curvas do PEAD processados e do PEAD sem processar. Como pode-se observar neste gráfico, as curvas TG das amostras do PEAD processado, exibem o mesmo comportamento que a curva TG da amostra do PEAD sem processar. Isto permite confirmar que não ocorrem variações significativas no comportamento da degradação térmica das amostras.

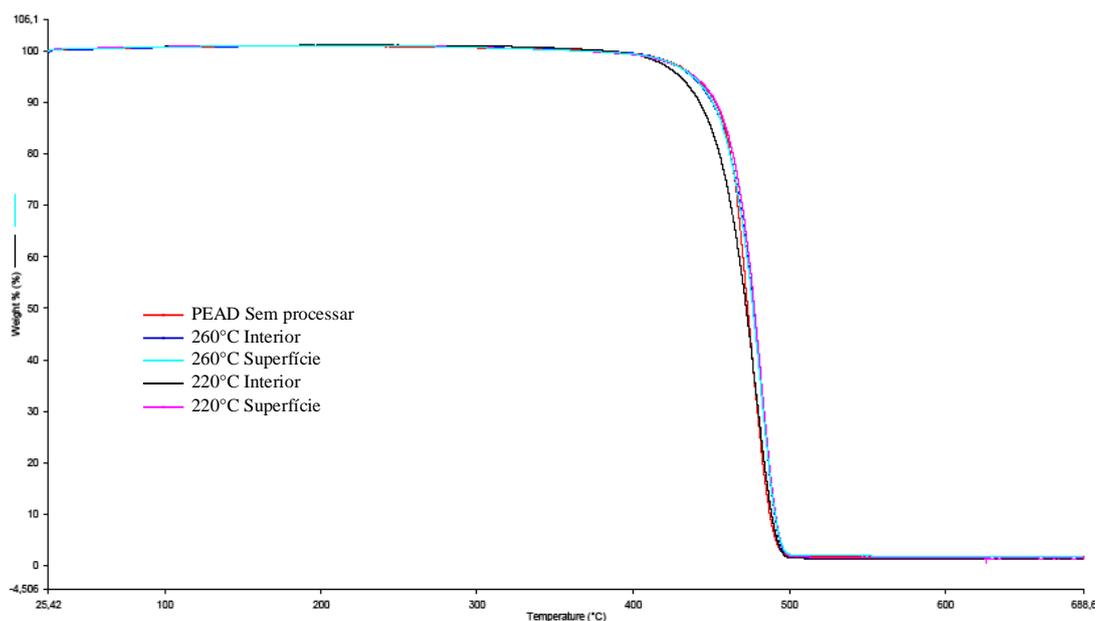


Figura 4.11. Curvas TG das amostras processadas e não processada.

A Tabela 4.3 mostra as características das curvas TG-DTG das amostras processadas e sem processar. Nesta tabela é observada a temperatura de degradação a 1% de perda de massa ($T_{1\%}$), temperatura de máxima degradação (T_{pico}), temperatura de início de perda de massa (T_{in-pm}), temperatura *onset* e perda total de massa em porcentagem.

Tabela 4.3. Informação obtida a partir das curvas TG-DTG das amostras estudadas.

Amostras	$T_{1\%}$ (°C)	T_{pico} (°C)	T_{in-pm} (°C)	T_{onset} (°C)	Perda total de massa (%)
PEAD Sem processar	385,2	475,7	340	459,2	98,3
PEAD 220°C Superfície	379,4	480,9	360	462,7	98,5
PEAD 220°C Interior	379,8	477,4	365	452,5	98,8
PEAD 260°C Superfície	383,8	480,2	370	459,8	98,1
PEAD 260°C Interior	387,3	480,8	365	461,3	98,4

Como se pode observar na Tabela 4.3, os resultados caem quase nos mesmos valores para as amostras sem processar que para o material original confirmando que as condições da impressão utilizada nesta pesquisa no causaram mudanças nos comportamento da degradação térmica das amostras impressas em relação ao material original.

4.5. Ensaio de Tração

Com o objetivo de avaliar o comportamento mecânico do material usado, foi realizado o ensaio mecânico de tração dos corpos de prova do PEAD processado, que foram comparados com os resultados do material sem processar.

Os corpos de prova foram ensaiados até ruptura e com a média dos resultados foi possível construir uma curva tensão versus deformação como mostrado na Figura 4.12 para a amostra do PEAD original antes do processamento. Os valores de carga máxima, limite de escoamento, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura são mostrados na tabela 4.4.

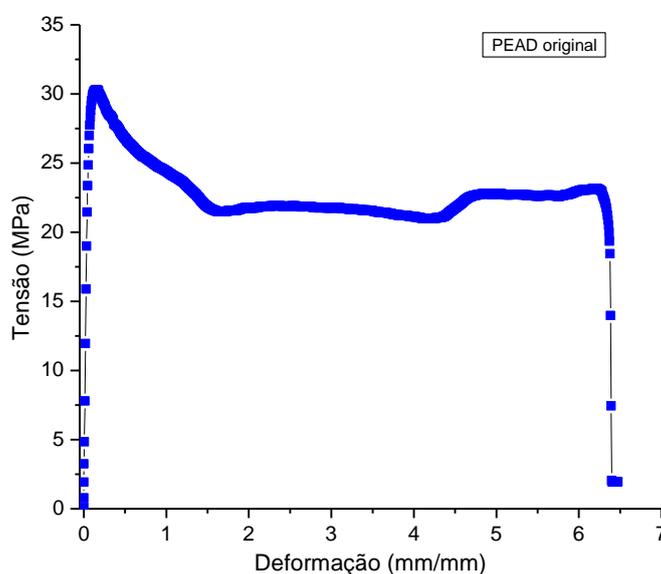


Figura 4.12. Curva tensão versus deformação para o PEAD sem processar.

Tabela 4.4. Propriedades do PEAD sem processar obtidos a partir do ensaio de tração.

Amostra	Carga máxima (N)	Limite escoamento (MPa)	Módulo elástico (MPa)	Deformação total (%)
PEAD original sem processar	169,8 ± 3,8	29,9 ± 1,1	602 ± 19,6	606 ± 41,8

Observou-se que o material sem processar suportou em torno a 30 MPa de tensão antes de deformar plasticamente, com uma rigidez, E igual a 602 MPa; além disso, demonstrou ter uma boa ductilidade alcançando uma deformação total de até 606 % até ruptura do material. Segundo J. Mark [55] o PEAD deveria ter um limite de escoamento na faixa de 20 – 40 MPa, um alongamento até ruptura na faixa de 100 – 1000 %, e um módulo de elasticidade na faixa de 700 – 1400 MPa.

Embora o valor do módulo elástico, E , da amostra sem processar tenha ficado fora da faixa estabelecida na literatura, isto pode ser explicado pela contribuição da rigidez do equipamento utilizado durante o ensaio de tração. Por isso foi necessário fazer uma correção deste valor. J. R. Guimarães e K. Chawla [65] discutiram a interação máquina – corpo de prova durante um ensaio de tração. Eles verificaram a aplicabilidade “do modelo das duas molas” à descrição do sistema máquina – corpo de prova, concluindo que é possível definir e determinar um coeficiente de rigidez para a máquina empregada. Para eliminar a contribuição elástica da máquina de ensaio, o valor do módulo de Young das amostras foi corrigido mediante um ajuste linear usando um procedimento resumido no Apêndice A. Este procedimento envolve o ensaio de tração com diferentes comprimentos do corpo de prova onde é observada mudança no valor do módulo; tendo corpos de prova com comprimentos úteis maiores, o módulo elástico aumenta por efeito da contribuição da rigidez da máquina de ensaio; mas se for suprimido esse efeito, o módulo fica aproximadamente constante como o esperado: independente do comprimento útil do corpo de prova. A Figura 4.13 mostra o valor corrigido do módulo de elasticidade para 807 MPa, que é um valor aceitável dentro da faixa que relata a literatura para este material. A Figura 4.13 mostra para comparação os dados corrigidos e sem corrigir para o PEAD sem processamento.

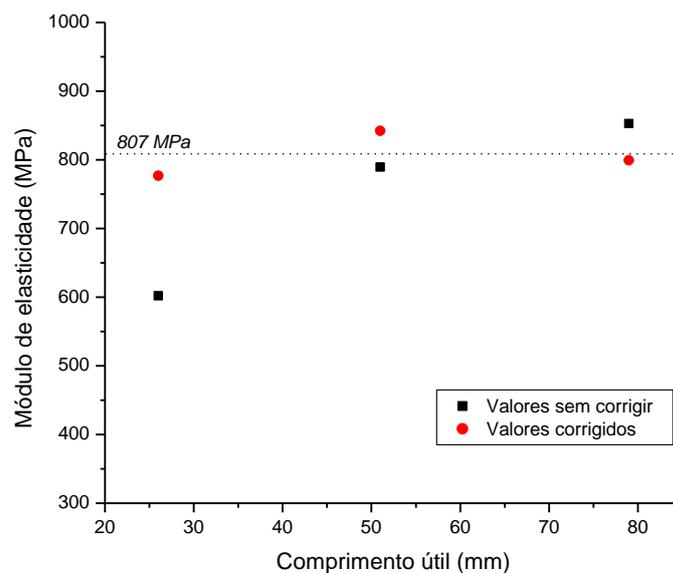


Figura 4.13. Valores do módulo elástico do PEAD sem processar, como função do comprimento do material ensaiado. O valor corrigido é o valor previsto pelo procedimento do Apêndice A.

As amostras processadas a 220°C, 240°C e 260°C exibiram as seguintes curvas a partir do ensaio de tração como mostrado nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16. As propriedades obtidas a partir dessas curvas são mostradas na tabela 4.5.

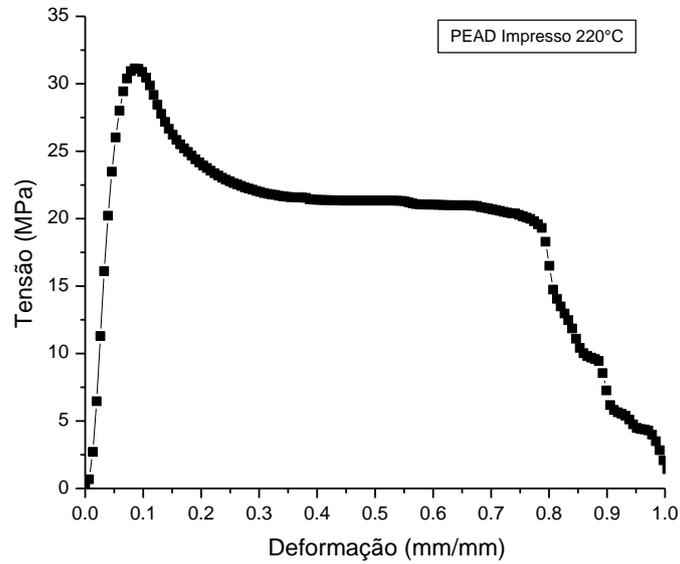


Figura 4.14. Curva tensão versus deformação para PEAD impresso a 220°C.

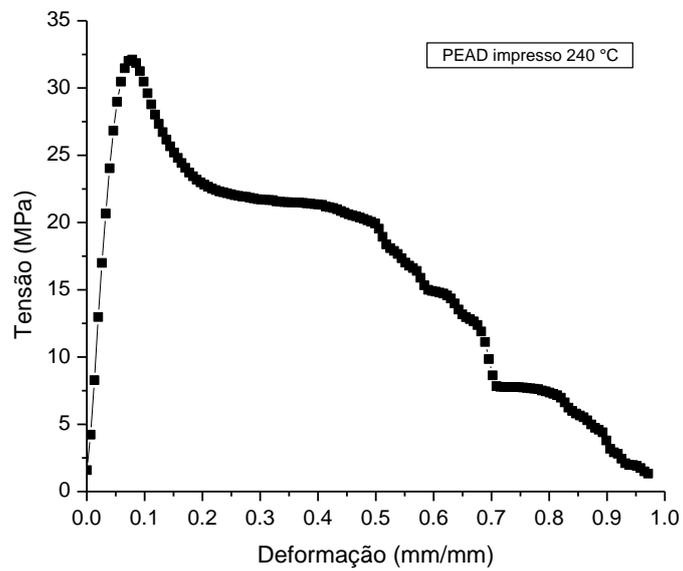


Figura 4.15. Curva tensão versus deformação para PEAD impresso a 240°C.

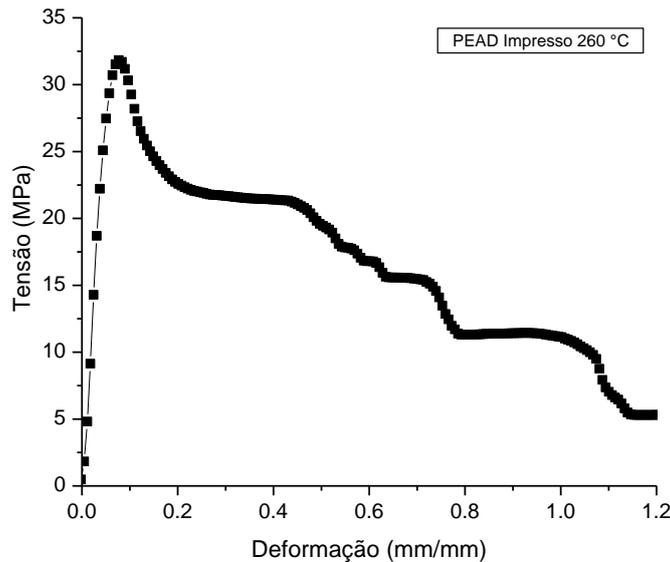


Figura 4.16. Curva tensão versus deformação para PEAD impresso a 260°C.

Tabela 4.5. Valores obtidos a partir das curvas tensão versus deformação para PEAD a diferentes temperaturas de impressão.

Amostra	Força Máxima (N)	Limite de escoamento (MPa)	Módulo elástico (MPa)
PEAD – 220°C	282 ± 3,1	31,1 ± 0,36	648 ± 56,2
PEAD – 240°C	297 ± 5,8	32,0 ± 0,32	669 ± 38,9
PEAD – 260°C	300 ± 11,7	32,5 ± 1,1	689 ± 25,2

O PEAD processado nas três temperaturas apresenta quase o mesmo valor de tensão de escoamento em torno a 32 MPa e um módulo de elasticidade variando na faixa de 649 - 684 MPa. Pela característica de construção dos corpos de prova em forma de camadas empilhadas e pela deposição dos cordões do polímero fundido para construção destas camadas, os corpos de prova ficaram com alguns espaços vazios no interior do material o que gerou um objeto não completamente sólido e disto resultou que a deformação até ruptura teve um comportamento diferente que o do material sem processar. Esse comportamento levou a uma queda progressiva e irregular da tensão suportada no material por causa da falta de material para manter a deformação plástica e oferecer resistência à ruptura. Por efeito desta queda na tensão, os corpos de prova a 220 e 240°C ofereceram menos resistência para serem rompidos que o corpo de prova a 260°C, pois como é observado, os corpos de prova fabricados a 220 e 240°C alcançaram uma deformação máxima de 1 mm/mm no ponto de ruptura do material, enquanto

o corpo de prova a 260°C alcançou um nível de deformação maior que 1 mm/mm oferecendo ainda uma pequena resistência para ser rompido. Talvez a explicação para esses comportamentos diferentes seja devida à menor viscosidade a 260°C quando comparada com 220°C e 240°C, que causou uma melhor distribuição do polímero fundido dentro do volume do corpo de prova que foi impresso.

A Figura 4.17 mostra as curvas tensão – deformação das amostras a 220, 240 e 260°C, onde se pode observar o comportamento irregular da deformação plástica até ruptura das amostras.

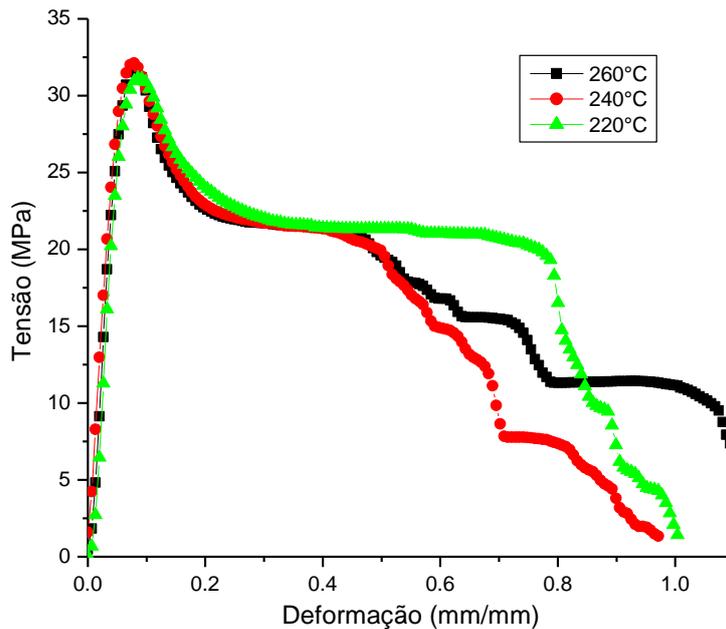


Figura 4.17. Curvas tensão versus deformação para as amostras de PEAD às três temperaturas de impressão.

O valor do módulo elástico para as amostras nas três temperaturas de impressão também precisou ser corrigido pela mesma razão que foi estabelecida para o material original. Quer dizer por ter um valor de “E” menor que o limite inferior relatado para este material, e pela necessidade de eliminar o efeito da rigidez da máquina de ensaio. Fazendo o ajuste do módulo “E” usando o mesmo modelo, ou seja, o “modelo das duas molas” detalhado no Apêndice A, foi encontrado um novo valor de “E” como mostrado na Tabela 4.6. Pode-se observar que o módulo de elasticidade das amostras às três temperaturas de impressão se manteve inalterável em relação ao material não processado, o que indica e confirma que não houve mudança estrutural significativa em relação ao material original. Esse resultado confere com os dados de cristalinidade DSC e DRX que

relatam uma alteração muito leve entre as temperaturas de processamento de 220°C e 260°C.

Mesmo tendo um valor constante da rigidez para as três temperaturas de processamento, os valores do módulo de elasticidade mostrados na Tabela 4.6, são apresentados com duas casas decimais com finalidade de mostrar que o módulo apenas é alterado muito levemente o que é possível ser observado colocando essas duas casas decimais.

Tabela 4.6. Módulo elástico corrigido para as amostras impressas a 220, 240 e 260°C.

Amostra	Módulo de elasticidade (MPa)
PEAD - 220°C	806,48 ± 19,4
PEAD - 240°C	806,52 ± 15,8
PEAD - 260°C	806,46 ± 16,9

4.6. Medidas da Contração

Os corpos de prova após terem sido impressos tiveram as suas dimensões ser medidas para determinar a mudança dimensional no comprimento, largura e espessura. A Tabela 4.7 mostra as dimensões finais dos corpos de prova impressos.

Tabela 4.7. Resultados das dimensões finais dos corpos de provas impressos nas temperaturas de 220, 240 e 260°C.

N° corpo de prova	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)
Amostras a Temperatura 220°C			
1	60,8	9,4	3,4
2	60,8	9,4	3,2
3	61,2	9,6	3,7
Média	60,9	9,5	3,4
Amostras a Temperatura 240 °C			
1	61,3	9,4	3,5
2	61,2	9,4	3,5
3	61,4	9,5	3,7
Média	61,3	9,4	3,6
Amostras a Temperatura 260 °C			
1	61,0	9,4	3,4
2	61,0	9,3	3,5
3	61,3	9,3	3,5
Média	61,1	9,3	3,5

Empregando a equação 4 (pág. 57), sabendo que as dimensões projetadas no computador são as seguintes:

$$C_{CAD}: 63,50 \text{ mm}$$

$$L_{CAD}: 9,90 \text{ mm}$$

$$E_{CAD}: 4,00 \text{ mm}$$

Obtemos os seguintes valores de contração, como mostrado na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Resultados da contração dos corpos de prova impressos a temperatura de 220, 240 e 260°C.

Temperatura (°C)	Mudança dimensional (%)		
	Comprimento	Largura	Espessura
220	- 4,05 ± 0,23	- 4,44 ± 0,12	- 14,25 ± 0,14
240	- 3,46 ± 0,10	- 4,75 ± 0,06	- 10,75 ± 0,12
260	- 3,78 ± 0,17	- 5,76 ± 0,06	- 13,25 ± 0,06

Segundo os resultados, os corpos de prova apresentam mudança dimensional negativa no comprimento (3,5% - 4,1%), largura (4,4 - 5,8%), e espessura (10,8 - 14,3%), ou seja, há contração nessas direções das amostras fabricadas nas três temperaturas de impressão. Isto ocorre porque o PEAD experimenta uma considerável cristalização durante o resfriamento e a solidificação, e a cristalização fornece um eficiente jeito de empacotamento das cadeias poliméricas gerando um aumento da densidade e conseqüentemente levando a uma contração maior por causa do resfriamento do polímero a partir do seu estado fundido. J. Brydson [66] relata que a contração na moldagem das poliolefinas cristalinas cai na faixa de 0,015 - 0,060 cm/cm (1,5 - 6,0% de contração), entanto os polímeros amorfos comumente têm valores entorno a 0,005 cm/cm (0,5% de contração). Neste trabalho os níveis de contração observados no comprimento e na largura dos corpos de prova estão dentro da faixa relatada, mas a contração na direção da espessura é maior, talvez pela contração das múltiplas camadas depositadas, tal que todas elas causam um efeito somatório levando a um alto nível de contração na espessura da amostra, e outro efeito seria o preenchimento dos espaços vazios porquanto na direção da espessura.

4.7. Medidas do índice de Fluidez (MFI)

A medida do índice de fluidez foi realizada visando determinar se houve alguma possível alteração da fluidez do material por causa da quebra de cadeias durante o processamento na impressora, o que daria maior fluidez ao material, ou pela formação de ligações duplas no polímero, que poderiam tornar mais rígido o material.

O índice de fluidez (MFI) para as amostras processadas e sem processamento na impressora foi determinado usando duas condições de ensaio de temperatura do plastômetro / carga aplicada / tempo de corte: 1) 190°C / 2,16 Kg / 240 seg., e 2) 190°C / 10,0 Kg / 120 seg. Para as amostras analisadas, o valor do MFI foi obtido diretamente do equipamento, usando a equação 3 do capítulo 2 (pág. 54). Esses valores foram utilizados para obter a sua média.

A tabela 4.9 mostra os resultados MFI com seus respectivos desvios padrões para as amostras estudadas nas duas condições de ensaio.

Tabela 4.9. Índice de Fluidez para amostras do PEAD sem processar e processadas.

Amostra	Índice de Fluidez, MFI (g/ 10 min)	
	190°C/2,16Kg/240 seg.	190°C/10,0Kg/120 seg.
Sem Processar	0,239 ± 0,002	4,545 ± 0,19
Processada – 220°C	0,258 ± 0,008	4,429 ± 0,17
Processada – 260°C	0,249 ± 0,009	4,505 ± 0,17

Segundo A. Peacock [13], o MFI do polietileno depende da sua característica molecular, principalmente do peso molecular médio, distribuição do peso molecular e características de ramificação. O MFI reflete as dimensões médias das moléculas e seu emaranhamento com outras. Segundo esse ponto de vista existem comercialmente muitos tipos de polietilenos, sendo que em cada um deles é possível variar o MFI por causa do método de fabricação, característica estrutural e morfológica, processamento, condição de trabalho à qual o material foi exposto previamente e também pela condição do ensaio, entre outras causas. A seguir são mostrados alguns valores MFI para PEAD relatados por alguns pesquisadores.

N. Guerra [67] obteve um MFI (190°C/2,16Kg) entre 0,33 e 0,42 g/10min em PEAD reciclado com densidade em torno a 0,765 g/cm³. S. Kodjie [49] conseguiu um MFI (190°C/2,16Kg) de 1,2 g/10 min em pellets de PEAD com densidade de 0,937 g/cm³. C. Rosales et al. [68] relataram um MFI (190°C/2,16 Kg) de 0,1 g/10 min para um PEAD de densidade 0,953 g/cm³, enquanto que J. Marini [69] relata um MFI (190°C/5,0 Kg) de 0,45 g/10 min no PEAD com densidade de 0,948 g/cm³.

O valor de MFI determinado e relatado neste trabalho para as diferentes amostras estudadas são aproximadamente iguais e não mostram mudança significativa entre os valores MFI das amostras processadas na impressora e no material original sem processar. Isto pode ser devido a não acontecer modificação significativa do tamanho molecular médio do polímero, o que demonstraria quase nenhuma influencia entre as condições do processamento em relação ao material inicial de PEAD.

5 Conclusões

Neste trabalho foram fabricadas peças de PEAD pelo processo de impressão FDM, com formato de corpos de prova para teste de tração, em três temperaturas de impressão: 220, 240, e 260 °C. As principais conclusões obtidas neste trabalho estão apresentadas a seguir:

- Foram avaliadas as propriedades mecânicas do PEAD impresso, encontrando-se que não houve alteração nenhuma do módulo de elasticidade e da tensão de escoamento nas peças fabricadas em relação ao material sem processar. Assim, as condições empregadas no processamento não afetaram consideravelmente as propriedades do material. Além disso, foi encontrado que não existe mudança das propriedades entre os corpos de prova fabricados nas três temperaturas de impressão. Nesta etapa foi necessário ajustar os valores do módulo elástico para as amostras processadas e sem processar, mediante “o modelo das duas molas” com a finalidade de eliminar o efeito da rigidez da máquina para ensaio de tração utilizado, encontrando-se um valor ajustado de rigidez concordante com os valores relatados na literatura.
- Da análise de tração foi encontrado que as peças impressas tiveram um comportamento irregular de deformação até ruptura, diferente ao do material sem processar. Esse comportamento foi devido à característica da impressão, que forma as diferentes camadas por empilhamento até construir a peça, gerando um objeto não completamente sólido.
- Neste trabalho, a espessura de camada de impressão utilizada foi a maior disponível na configuração da impressora, isso envolveu o menor tempo de impressão até completar a peça, e não foi possível estudar a influencia da espessura das camadas, sobre as propriedades mecânicas dos corpos de prova de polietileno. Esse estudo não foi

possível porque menores espessuras das camadas envolvia um maior tempo de impressão e por causa da contração não uniforme em tempos diferentes entre as diferentes camadas do polietileno impresso, obtiveram-se peças totalmente irregulares. Este problema foi observado particularmente no PEAD.

- Dos resultados de difração de raios X foi possível comparar os graus de cristalinidade das amostras impressas em relação às amostras não processadas, determinando-se que as amostras processadas apresentam uma leve diminuição da cristalinidade, porém estatisticamente constante quando comparada com a amostra original. Além disso, foi comprovado que as amostras processadas apresentam uma leve variação da cristalinidade na parte superficial em relação à parte interior do corpo de prova impresso; sendo pouco maior a cristalinidade no interior em relação à superfície. Isto poderia ser causado por uma velocidade de resfriamento mais lenta no interior que na superfície.
- Os resultados de calorimetria diferencial de varredura mostram que a cristalinidade é levemente maior nas amostras processadas em relação ao material sem processar. Estes resultados também mostram a mesma tendência da cristalinidade que os resultados obtidos do DRX quando comparados às regiões internas e superficiais das amostras impressas.
- Foi identificado que existe uma diferença entre o grau de cristalinidade calculado a partir da análise DRX do que calculado a partir do método DSC, ficando uma diferença entre 4 e 10% que é razoavelmente aceitável segundo os dados relatados na literatura.
- A partir da comparação entre as amostras processadas e não processadas, mediante a caracterização por espectroscopia infravermelha FTIR, comprovou-se que apenas existiu uma redução da umidade contida nas amostras processadas e que não existiu alteração nenhuma nos outros grupos funcionais, nem formação de ligações novas no PEAD processado. Ou seja, não ocorreu alteração estrutural devido ao processamento.

- A caracterização por análise termogravimétrica permitiu confirmar que não houve variações significativas no comportamento da degradação térmica entre as amostras de PEAD processadas em relação ao mesmo material sem processar.
- Os corpos de prova impressos apresentaram níveis de contração significativos na direção do comprimento e da largura, e um nível de contração alto na direção da espessura do corpo de prova. Esta contração alta na espessura foi causada por um efeito somatório da contração das múltiplas camadas de polímero fundido depositadas para fabricar a peça por impressão FDM.
- Finalmente, o ensaio de fluidez comprovou que não existiram mudanças significativas no índice de fluidez por efeito das condições do processo de impressão. As amostras processadas e sem processar exibiram aproximadamente o mesmo valor de índice de fluidez, o que significa que não ocorreu formação de cadeias mais rígidas ou quebra de cadeias consideráveis no PEAD quando processado pelo método de impressão FDM.

5.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

Como trabalhos futuros sugerem-se:

- Empregar outra versão do software Axon utilizado para fatiar a geometria do protótipo a ser impresso, que permita configurar a vazão e a velocidade de deposição do polímero fundido a fim de reduzir o tempo de impressão e controlar o alto nível de contração dos corpos de prova.
- Fazer o mesmo estudo desta pesquisa, utilizando uma versão mais atualizada do Axon para tentar mudar a configuração da estratégia de preenchimento das camadas de impressão, da direção de construção dos corpos de prova, e da densidade de construção, pois isto envolve um tempo de formação de cada camada e da terminação da peça, diferente em relação ao considerado neste trabalho. Isto poderia influenciar no resfriamento das diferentes camadas e talvez alterar as

propriedades do PEAD, permitindo saber se existem outros parâmetros de impressão que podem aumentar a diferença no grau da cristalinidade entre o material processado e sem processar.

- Adaptar o equipamento para manter a bandeja de impressão a uma temperatura maior do que a temperatura ambiente, com a finalidade de reduzir a contração e o descolamento que ocorre muito comumente com o PEAD durante a impressão. Isto permitirá construir a peça com espessuras de camadas mais finas, envolvendo mudança do tempo de fabricação da peça e também possíveis alterações estruturais.
- Tentar controlar o resfriamento das múltiplas camadas depositadas até completar a geometria total da peça, colocando uma fonte extra de aquecimento regulado em torno à bandeja de impressão. Isto poderia regular a contração e diminuir a velocidade de resfriamento, gerando uma maior cristalinidade do PEAD e obtendo melhores propriedades mecânicas.
- Pode-se utilizar a tecnologia de impressão por FDM para estudar as propriedades de peças do PEAD reforçados com nanofibras ou empregando outros materiais de interesse.

- [1] WEINBERG, M. 3DP, Intellectual Property and the Fight over the Next Great Disruptive Techonology, 2010. Disponível em: www.publicknowledge.org/files/docs/3DPrintingPaperPublicKnowledge.pdf. Acesso em: 05 jan. 2013.
- [2] COMPUTER SCIENCE COORPORATION. **3D Printing and the Future of Manufacturing**. Technology program of Computer Science Cooperation. Leading edge forum. New York. 2012.
- [3] PAIVA, F. O papel da Impressora 3D. **Jornal Diario do Nordeste**, Fortaleza-Ceará, Brasil, n. Pág. 2, Quinta feira 13 Dezembro 2012.
- [4] SCOTT, J.; GUPTA, N.; WEBER, C. **Additive Manufacturing: Status and Opportunities**. IDA - Science and Technology Policy Institute. USA. 2012.
- [5] MORTARA, B. Impressao Digital 3D: uma nova revolucao industrial, **Normatização Revista Desktop**, p. 26-29. Brasil. 2012. Disponível em: www.pratadacasa.com.br/Artigos%20Bruno%20Mortara/2012/DTP_125_2012/Impressao%203D.pdf. Acesso em: 25 jan. 2013.
- [6] CAMPBELL, T.; WILLIAMS, C. Could 3DP Change the World? Technologies, Potencial and Implications of Additive Manufacturing. **Strategic Foresight Report**, Atlantic Council, USA. 2011. Disponível em: www.acus.org/files/publication_pdfs/403/101711_ACUS_3DPrinting.PDF. Acesso em: 09 jan. 2013.
- [7] SALMORIA, G. V. et al. **Prototipagem rápida por impressao 3D com resinas fotocuráveis: uma análise sobre as tecnologias disponíveis no mercado nacional**. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, p.360-367. Santa Catarina. 2007.
- [8] Dimension 3D Printers Stratasy Inc. **Enhancing the Design process with 3D Printing**. Product Paper. USA. 2009. Disponível em: files.asme.org/MEMagazine/PaperLibrary/28959.pdf. Acesso: 22 jan. 2013.

- [9] RAULINO, B. **Manufatura aditiva: Desenvolvimento de uma máquina de prototipagem rápida baseada na tecnologia de modelagem por fusão e deposição FDM**. Trabalho de graduação, Universidade de Brasília. 2011.
- [10] FOGGIATTO, J. **O uso da prototipagem rápida na área médico-odontológica**. DAMEC/CITEC Tecnologia e Humanismo, Vol 1, p60-68. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, p. 60-68. 2006.
- [11] BRYDSON, J. A. **Plastics Materials**. Seventh edition. ed. Butterworth-Heinemann. London, England:, v. 1, 1999.
- [12] HUDGIN, D. E. **Handbook of Polymer Synthesis: Plastics Engineering**. Second Edition. ed. Marcel Dekker, Clemson-South Carolina, USA. 2005.
- [13] PEACOCK, A. J. **Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications**. Marcel Dekker, Inc. Exxon Chemical Company, USA. 2000.
- [14] CHENG, J. **Mechanical and Chemical Properties of High Density polyethylene: Effects of Microstructure on Creep Characteristics**. Thesis for degree of Doctor in Philosophy in Chemical Engineering, University of Waterloo, Canada. 2008.
- [15] ZHOU, H. **Structure-Property relationships: Model studies on melt extruded uniaxially oriented high density polyethylene films having well defined morphologies**. Dissertation for degree of Doctor of Philosophy in Materials Engineering Science, Virginia Institute. Blacksburg, USA. 1997.
- [16] BILLMEYER JR., F. **Textbook of polymer Science**. Wiley-Interscience, Second Edition. New York, USA. 1971.
- [17] CHANG' GROUP. **Polymer Thermal Transitions: Crystallization**. Polymer Research Center, National Chiao Tung University. Republic of China. 2000.
- [18] COUTINHO, F. **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações**. *Polímero: Ciência e Tecnologia*. Vol.13, nº1, p.1-13. Rio de Janeiro. 2003.
- [19] KRESSER, T. **Polyethylene**. Reinhold Plastics Applications series. Reinhold Publishing Corporation, New York. USA. 1957.
- [20] MILES, D.; BRISTON, J. **Tecnologia dos Polímeros**. Editora Polígono S.A. Universidade do São Paulo. Brasil 1975.
- [21] ELIAS, H. **An Introduction to Polymer Science**. ed. VCH Verlagsgesellschaft

- mbH. Federal Republic of Germany. 1997.
- [22] GHOSH, P. **Fundamental of Science of Polymers: Thermal transitions in Polymers**. Polymer Study Centre. Kolkata, India. 2006.
- [23] AZEREDO, A. **Estudo e avaliação de diferentes nucleantes na morfologia e nas propriedades do polipropileno**. Dissertação de mestrado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.
- [24] KELLER, A. **Macromolecular Science: Physical Chemistry**. MTP International Review of Science, Series One, Vol. 8. USA.1972.
- [25] RAFF, R.; AHMAD, A. **Dependence of properties on spherulite size in crystalline polymers**. Washington State University. Northwest Science, Vol.44, n°3, p.184-205. USA. 1970.
- [26] OGORKIEWICZ, R. **Thermoplastics: Properties and Design**. A. Wiley - Interscience Publication, John Wiley & Sons. London, Great Britain. 1974.
- [27] WALTERS, P. et al. **3D Printing in colour: Technical Evaluation and Creative Applications**. Impact 6 International Print Marking Conference. Bristol, United kingdom. 2009.
- [28] WOLFF, J.; FORGGIATTO, J. **Procedimentos para aplicação da prototipagem rápida na área da saúde**. 6° Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, p.225-233. Caixas do Sul, Brasil. 2011.
- [29] D'ALMEIDA, W. **Optimização estrutural de prototipos fabricados pela tecnologia FDM utilizando método dos elementos finitos**. Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica, USP. São Carlos. 2007.
- [30] NOVAKOVA, L.; KURIC, I. **Basic and Advanced Materials for Fused Deposition Modeling- Rapid Prototyping Technology**. Technical University of Kosice, Manuf. and Ind. Eng, p.24-27. Slovak Republic. 2012.
- [31] SUNG-HOON, A. et al. **Anisotropic material properties of fused deposition modelling ABS**. RP-Emerald, Vol.8, n°4, p. 248-257. Korea. 2002.
- [32] KRUTH, J. et. al. **Progress in Additive Manufacturing and Rapid Prototyping**. Keynote papers, Annals of CIRP v.47/2, p.525-540 USA. 1998.
- [33] FORGGIATTO, J. et al. **Moldes de ABS construídos pelo processo de modelagem por fusão e deposição para injeção de PP e PEBD**. Polímeros:

- Ciência e Tecnologia, Vol 14, n° 5, p. 349-353. Brasil. 2004.
- [34] ZEIN, I. et al. **FDM of novel scaffold architectures for tissue engineering applications**. Biomaterials - Elsevier, p. 1169-1185. Singapore. 2002.
- [35] MONZÓN, M. et al. **Process and material behavior modeling for a new design of micro-additive fused deposition**. Int. Journal Advanced Manufacturing Technology - Springer - Verlag. London. 2013.
- [36] SHOFNER, M. et al. **Nanofiber-Reinforced Polymers Prepared by Fused Deposition Modeling**. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 89, p.3081-3090. Wiley Periodicals, Inc. Texas, USA. 2003.
- [37] BAGSIK, A.; SCHÖPPNER, V. **Mechanical properties of FDM parts manufactured with ULTEM*9085**. University of Paderborn. Germany. 2011.
- [38] ZHANG, Y. **Mechanical property of fused deposition parts**. Thesis of Master of Science in Mechanical, Lehigh University. USA. 2002.
- [39] BANSAL, R. **Improving dimensional accuracy of FDM parts using response surface methodology**. Thesis of Mech. Eng, NITR. Rourkela. 2011.
- [40] MAGALHÃES, L.; VOLPATO, N.; LUERSEN, M. **Mechanical Behavior of Sandwich Configuration in FDM Parts**. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Science and Engineering. Editorial Manager. Brazil. 2013.
- [41] SCHULTZ, J. **Polymer Materials Science**. Prentice Hall. USA. 1974.
- [42] MULLA, S.; PHALE, P.; SARAF, M. **Use of ray diffraction technique for polymer characterization and studying the effect of optical accessories**. ARAI, AdMet paper N° OM 006. India. 2012.
- [43] GABRIEL, M. **Estudo do processamento de PEUAMM e PE-glicol por moagem de alta energia**. Dissertacao mestrado - UEPG. Ponta Grossa. 2010.
- [44] SAMI, A.; DAVID, E.; FRÉCHETTE, M. **Procedure for evaluating the crystallinity from X-RD scans of HDPE and LDPE/SiO₂ composites**. Annual Report Conference on Electrical Insulation Phenomena. Canadá. 2010.
- [45] DA FONSECA, B. **Reciclagem mecânica de PEAD obtido a partir de sacolas plásticas**. Dissertação mestrado - EP/UFRJ. Rio de Janeiro. 2011.
- [46] DUQUE, L. **Cualificación por FTIR del polietileno producido en ECOPEPETROL S.A.** Tesis en Quím. Industrial, U. de Pereira. Colombia. 2010.

- [47] MUNARO, M. **Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico.** Tese de Doutorado-Engenharia e Ciência de Materiais, UFP. Curitiba. 2007.
- [48] BAKER, A.; WINDLE, A. **The effects of branching and fibre drawing on the crystal structure of polyethylene.** Polymer Elsevier Science, p. 651-665. Cambridge, United Kingdom,. 2000.
- [49] KODJIE, S. et al. **Morphology and crystallization behavior of HDPE/CNT nanocomposite.**Journal Macromolecular Science-TFG, p.231-243. USA.2006.
- [50] TAGER, A. **Physical Chemistry of Polymers.** Mir Publishers, second edition. Russia. 1978.
- [51] GOMES, T.; VISCONTE, L.; PACHECO, E. **Substituição da fibra de vidro por fibra bananeira em compósitos de PEAD: Avaliação mecânica e térmica.** Polímeros, Vol.23, nº2, p.206-211, UFRJ. Rio de Janeiro,. 2013.
- [52] SEBASTIÃO, V.; CANEVAROLO, J. **Técnicas de caracterização de polímeros.** Editorial Artliber. São Paulo. 2004.
- [53] BROWN, R. **Handbook of Polymer Testing.** Rapra Polymer Testing Series - Rapra Technology. United Kingdom:2002.
- [54] ASTM D638-03. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.** USA. 2003.
- [55] MARK, J. **Physical Properties of Polymers Handbook.** Springer Science-business media LLC, second edition, USA 2007.
- [56] BOREALIS AG. Polyethylene BL2571: Product safety informat. sheet, 2009. Disponível em: <http://catalog.ides.com/Datasheet.aspx?I=79718&E=80610>. Acesso em: 14 abr. 2013.
- [57] ASTM D1238-04. **Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion.** USA. 2004.
- [58] ZBINDEN, R. **Infrared Spectroscopy of High Polymer.** Academic Press, Inc. Second Printing, USA. 1969.
- [59] O'KEEFE, J. Identification of Polymer by IR Spectroscopy. Publication Rubber World 2004. Disponível em: www.thefreelibrary.com/identification_of_polymer_by_IR_spectroscopy.

Acesso em: 20 ago. 2013.

- [60] KAYACAN, I.; DOGAN, Ö. **Pyrolysis of LDPE and HDPE. Part. II: Analysis of Liquid Products Using FTIR and NMR Spectroscopy.** Energy Sources, Part A, p.392-400. Taylor & Francis Group. Turkey,. 2008.
- [61] ULLOA, A. **Envelhecimento físico-químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo.** Dissertação de mestrado-DEMa - PUC. Rio de Janeiro. 2007.
- [62] ILLIE, S. **Radiation Induced Aging Effects in Polymeric Cable Insulators at CERN. Compilation of the DSC and ATR-FTIR data on irradiated CERN cables.** European Organization for Nuclear Research. VSC. 2009.
- [63] ROE, R.; GIENIEWSKI, C. **Small-Angle X-RD Study of Chlorinated Polyethylene Crystallized from Melt.** Macromolecules-Bell Lab. Vol. 6, nº2, p. 212-217. New Jersey. 1973.
- [64] CANDIAN, L.; ALVES, A. **Estudo do PEAD reciclado para uso em elementos estruturais.** Cadernos de Engenharia de Estruturas, v.11, nº51, p. 1-16, USP. São Carlos. 2009.
- [65] GUIMARÃES, J.; CHAWLA, K. **Características de rigidez de máquina universal para ensaio de tração.** METALURGIA-ABM, v.34, nº249, p. 549-552. São Paulo. 1978.
- [66] BRYDSON, J. **Plastic Materials.** Butterworth-Heinemann, Seventh edition. England. 1999.
- [67] GUERRA, N. **Estudio de las propiedades mecánicas y reológicas del PEAD y antioxidante en base de fosfitos durante cinco ciclos de inyección.** Tesis en Química Industrial, Escuela Superior Politécnica del Litoral. Ecuador. 2007.
- [68] ROSALES, C. et al. **Estudio de mezclas ternarias de poliamida - 6 con polietilenos.** Grupo de Polímeros UCV, vol.22, nº4, p.13-23.Venezuela. 2007.
- [69] MARINI, J. **Desenvolvimento e caracterização de filmes tubulares de nanocompósitos de polietileno da alta densidade - copolímero etileno com acetato de vinilo - argila organofílica.** Dissertação de mestrado em ciência e engenharia dos materiais-UFSC. São Carlos. 2008.

Apêndice A

A.1 Correção da contribuição elástica da máquina de ensaio.

A deformação elástica das garras e da estrutura do equipamento de ensaio pode resultar em dados enganosos quando alguns materiais são ensaiados. Extensômetros mecânicos ou elétricos não podem ser usados para estas amostras finas. Portanto, deveria ser feita a correção do módulo caso contrario pode-se encontrar uma dependência do modulo elástico, E , com o comprimento útil da amostra ensaiada. A correção usada neste trabalho foi descrito anteriormente pelo J.R. Guimarães e K. Chawla [66]

A rigidez, K_S , do sistema formado pela amostra de ensaio e pela maquina de ensaio é dado pela equação A.1:

$$\frac{1}{K_S} = \frac{1}{K_m} + \frac{1}{E} \cdot \frac{L_0}{A_0} \dots \dots \text{equação (A.1)}$$

Onde K_m é a rigidez da máquina de ensaio e E , L_0 e A_0 , é o módulo de elasticidade, o comprimento útil, e a seção transversal da amostra de ensaio respectivamente. O valor de K_S é obtido a partir da parte linear da curva carga *versus* alongamento e assim, é diretamente relacionado ao módulo de elasticidade não corrigido. Ou seja, $K_S = P/\Delta l$, onde P e Δl são elementos de um par de coordenadas sobre a parte linear da curva carga – alongamento. O gráfico deste valor com a relação L_0 / A_0 , quando variado o comprimento útil dos corpos de prova mantendo a seção transversal constante, permitirá obter E e K_m .

A exatidão desta aproximação pode ser estabelecida pela aderência dos pontos experimentais para uma linha reta. A Figura A.1 mostra o gráfico obtido usando o método anteriormente detalhado. O coeficiente de correlação conseguido foi de 0,9957. Os valores obtidos para K_m e para E foram:

$$K_m = 546,4 \text{ MPa}$$

$$E = 807 \text{ MPa.}$$

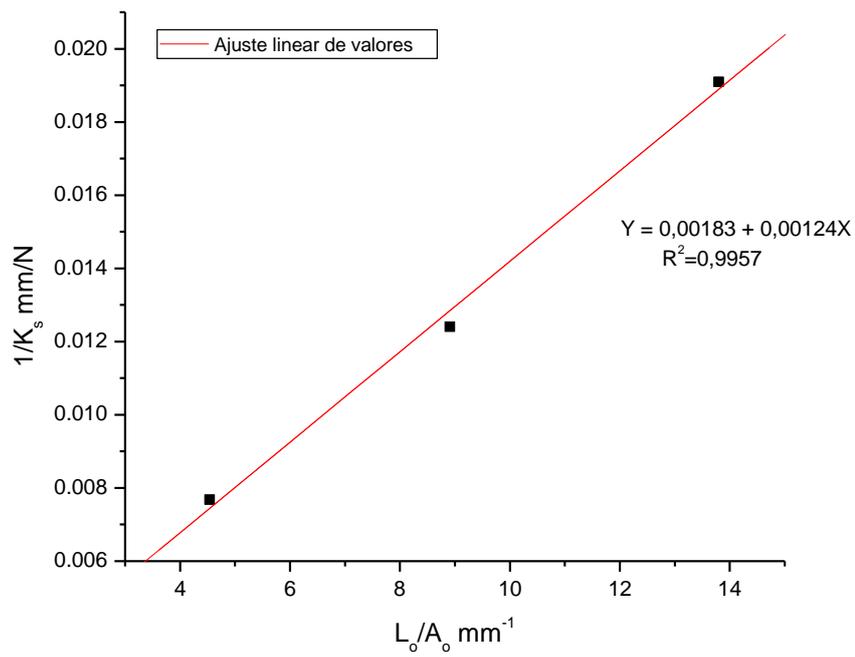


Figura A.1. Ajuste dos pontos de dados experimentais à equação A.1.