



BIOBLENDAS DE PHBV/PLA COMO MATERIAL DE ALIMENTAÇÃO PARA
IMPRESSÃO 3D

Flávia Rocha Drummond

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-graduação em
Engenharia Metalúrgica e de Materiais,
COPPE, da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos
requisitos necessários à obtenção do
título de Mestre em Engenharia
Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Rossana Mara da Silva
Moreira Thiré

Rio de Janeiro

Mai de 2018

BIOBLENDAS DE PHBV/PLA COMO MATERIAL DE ALIMENTAÇÃO PARA
IMPRESSÃO 3D

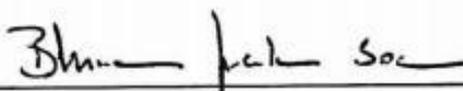
Flávia Rocha Drummond

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

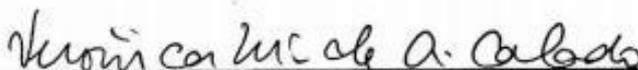
Examinada por:



Prof^a. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.



Prof^a. Bluma Guenther Soares, D.Sc.



Prof^a. Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MAIO DE 2018

Drummond, Flávia Rocha

Bioblendas de PHBV/PLA como material de alimentação para impressão 3D/ Flávia Rocha Drummond. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

VIII, 91 p. 29,7 cm.

Orientadora: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 84 – 91.

1. Blendas. 2. Impressão 3D. 3. Planejamento fatorial.
4. PHBV. 5. PLA. I. Thiré, Rossana Mara da Silva Moreira. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha orientadora Rossana Thiré, que me apoiou e me deu todo o suporte necessário para que esta dissertação fosse realizada, além de ter me incentivado a entrar no mestrado. Toda a experiência e os conhecimentos adquiridos nesta trajetória foram válidos e agregadores.

Agradeço às professoras Bluma Soares e Verônica Calado por aceitarem em fazer parte da banca e contribuir com críticas e sugestões para este trabalho.

Aos meus pais, Cláudia Rocha e Carlos Drummond, por sempre acreditarem em mim e por terem me dado todo o suporte em todos os sentidos para eu ter chegado até aqui. Ao meu irmão, Caio Drummond, e minha avó, Luci Araújo, por também sempre estarem presentes na minha vida.

Aos amigos que fiz no laboratório, obrigada por todas as trocas acadêmicas e de vida que tivemos ao longo desses anos juntos. Aprendi muito com cada um de vocês: Paulo Henrique Cardoso, Marianna Pinto, Bruna Teixeira, Aline Carlos, Marcella da Conceição, Taís Lemos, Javier Anaya, Jean Araújo, Dahynalribarren, Matheus Berlandi e Arthur Wilson.

Gostaria de agradecer à minha amiga Ingrid, por estar presente em todos os momentos da minha vida desde o ensino médio, dando suporte e amizade.

Agradeço também à professora Verônica Calado e à técnica Rosana e por ter realizado as análises de TGA no Laboratório de Termoanálises e de Reologia (LABTeR) na Escola de Química, UFRJ; ao professor Marcos Lopes e à aluna de doutorado Angela do Laboratório de Catálises para Polimerização, Reciclagem e Polímeros Biodegradáveis (LCPRB) no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA), UFRJ, por ter realizado as análises de DSC; ao técnico David e à Rachel do Centro de Caracterização de Nanotecnologia (CENANO), Instituto Nacional de Tecnologia (INT), por terem feito as análises de MEV e ao Marcelo do Laboratório de Tecnologia de Materiais Poliméricos no Instituto Nacional de Tecnologia (INT) pelos ensaios de flexão.

Por fim, um agradecimento muito especial ao meu companheiro e melhor amigo, Luis Fernando Iglésias, por toda paciência e incentivo em todos esses 8 anos que estamos juntos e, principalmente, por estar presente nessa e em todas as etapas da minha vida.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

BIOBLENDAS DE PHBV/PLA COMO MATERIAL DE ALIMENTAÇÃO PARA IMPRESSÃO 3D

Flávia Rocha Drummond

Maio/2018

Orientadora: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho se baseou em um dos elementos da quarta revolução industrial, que é a impressão em 3D, alinhado com a crescente demanda por soluções mais ecológicas para os polímeros convencionais, utilizando como material de alimentação da impressora de deposição de material fundido (FDM) filamentos de bioblendas de PHBV/PLA desenvolvidos no trabalho, com auxílio de planejamento fatorial 2^4 , que traz a vantagem de redução de experimentos com embasamento estatístico, reduzindo o tempo de pesquisa e de recursos. Foi analisada a influência da composição da blenda, do uso de triacetina como plastificante, além dos parâmetros de impressão: velocidade e espessura de camada, sobre as propriedades mecânicas obtidas por ensaio de flexão e sobre a repetibilidade da peça impressa, avaliada pela acurácia dimensional relativa. Os resultados obtidos pelo planejamento foram relacionados com primeira parte do trabalho, que consistiu em analisar a cristalinidade secundária do material e o grau de compatibilidade dos polímeros nas blendas desenvolvidas. Foi visto que todas as blendas foram incompatíveis. A bioblenda 25/75 PHBV/PLA impressa com os níveis mínimos propostos pelo planejamento fatorial apresentou maior resistência mecânica e maior estabilidade térmica possivelmente devido à maior compatibilidade, verificada por análises de FTIR e DSC, apresentando grande potencial para ser usada como material de alimentação para FDM.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

BIOBLEND S OF PHBV/PLA USED AS FEEDSTOCK FOR 3D PRINTING

Flávia Rocha Drummond

May/2018

Advisor: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Department: Metallurgical and Material Engineering

This work was based on one of the elements of the 4th industrial revolution: 3D printing. Besides, it is in agreement with the growth demand for greener solution to the conventional polymers: it was used bioblends of PHBV/PLA fabricated in this work as filament for the fused deposition molding (FDM). A complete 2^4 factorial design was performed to reduce the number of experiments with a statistical basement, reducing the time of research and the use of resources. It was evaluated the influence of the blend composition, the triacetin content as plasticizer, in addition to printing parameters: velocity and layer thickness on the flexural mechanical properties and on repeatability analyzed by relative dimensional accuracy. The results obtained by the factorial design were related to the first section of the work, which analyzed the secondary crystallinity and the compatibility degree between the polymers in the developed bioblends. It was seen that all the blends were immiscible. The bioblend 25/75 PHBV/PLA printed with the minimum levels proposed by the factorial design presented the greatest mechanical resistance and the greatest thermal stability, probably due to the good compatibility verified by FTIR and DSC analysis. This bioblend presented considerable potential to be used as feedstock for FDM.

Sumário

Agradecimentos.....	iv
1 Introdução.....	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Biopolímeros.....	3
2.1.1 Polihidroxicanoato (PHA).....	4
2.1.2 Poli(ácido lático) – PLA.....	9
2.1.3 Blendas poliméricas.....	12
2.2 Impressão 3D	14
2.2.1 Deposição de material fundido (FDM).....	18
2.3 Planejamento de Experimentos: Planejamento Fatorial.....	21
3 Objetivo	23
3.1 Objetivos específicos.....	23
4 Materiais e Métodos	24
4.1 Materiais.....	24
4.2 Método de Fabricação	24
4.2.1 Planejamento de experimentos	24
4.2.2 Extrusão	26
4.2.3 Impressão.....	27
4.3 Caracterização	28
4.3.1 Difração de raios-X (DRX).....	28
4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .	30
4.3.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	30
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	31
4.3.5 Análise termogravimétrica (TGA).....	32
4.3.6 Teste de flexão em três pontos.....	32
4.3.7 Acurácia dimensional relativa	33

4.4	Resumo das análises realizadas	33
5	Resultados e Discussões – Parte I	35
5.1	Difração de Raios-X (DRX).....	35
5.2	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	41
5.3	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	48
5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
5.5	Análise Termogravimétrica (TGA).....	53
5.6	Conclusões Parciais	55
6	Resultados e Discussões – Parte II	56
6.1	Teste de Flexão em 3 pontos	58
6.1.1	Resposta: Módulo de Elasticidade de flexão (E).....	58
6.1.2	Resposta: Resistência Máxima de Flexão (R)	64
6.1.3	Curvas do ensaio de flexão em 3 pontos.....	69
6.2	Acurácia dimensional relativa	70
6.2.1	Resposta Acurácia dimensional relativa da largura (AL).....	71
6.2.2	Resposta Acurácia dimensional relativa da altura (AA).....	76
6.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	78
6.4	Considerações Parciais	80
7	Conclusões.....	81
8	Sugestões para trabalhos futuros	83
9	Referências Bibliográficas	84

1 Introdução

Este trabalho se baseou em um dos elementos da quarta revolução industrial, que é a impressão em 3D, que traz inúmeras vantagens em relação à manufatura convencional, como, por exemplo, projetos personalizados complexos em curto tempo comparado a todo processo envolvido em manufatura convencional, menor geração de resíduos, dispensa o uso de moldes, entre outros (ATTARAN, 2017, GIBSON *et al.*, 2015). Entretanto, muito ainda é discutido em relação aos parâmetros utilizados de impressão e a baixa quantidade de materiais disponíveis para esta técnica de manufatura (ALAFAG6HANI *et al.*, 2017, NGO *et al.*, 2018).

A produção mundial de plásticos aumenta a cada ano – em 2015 foram produzidos 322 milhões de toneladas, ao passo que, em 2016, foram 335 milhões de toneladas, segundo a Plastics Europe (2017). Depois do seu uso inicial, cerca de 60% do total de resíduos sólidos plásticos produzidos são descartados em aterros em todo o mundo. Esses resíduos plásticos convencionais não são biodegradáveis, apresentam potenciais riscos a animais aquáticos e terrestres e ocasionam aumento da poluição ambiental (KUNWAR *et al.*, 2016).

Alinhado com a crescente demanda por soluções mais ecológicas para os polímeros convencionais e levando-se em conta que o Brasil possui uma grande área de plantação e grande biodiversidade para explorar de maneira sustentável o uso de biomassa para diversos fins, como para produção de biopolímeros (DURÃES, 2008), foram desenvolvidos neste trabalho filamentos de bioblendas de poli(3-hidroxicaprolato-co-3-hidroxiacetato)/poli(ácido lático) (PHBV/PLA) como material de alimentação para impressora de deposição de material fundido (FDM). Ambos os polímeros são de fonte renovável, o que diminui a dependência da sociedade do uso do petróleo, que, apesar de não mais ser considerada uma fonte que se esgotará em pouco tempo, sua exploração acarreta em danos irreversíveis para o meio ambiente e para os locais de exploração (GOLDENSTEIN & AZEVEDO, 2006, MARIANO, 2007), e são biodegradáveis.

O PHBV apresenta algumas limitações, como cristalização secundária e alta fragilidade (YANG *et al.*, 2017). Foi escolhido fazer a blenda de PHBV com outro biopolímero, o PLA, para manter a biodegradabilidade do material e analisar sua influência na cristalização secundária do PHBV e nas propriedades mecânicas. Outra abordagem que este trabalho apresentou foi o uso de plastificante também biodegradável, a triacetina, para contornar a baixa alongação (ARIAS *et al.*, 2013). Foi

estudada a influência do teor de PHBV e de plastificante nas blendas na miscibilidade entre os polímeros e na cristalização secundária.

Com auxílio de planejamento fatorial 2^4 , que traz a vantagem de redução de experimentos com embasamento estatístico, reduzindo o tempo de pesquisa e de recursos, foi analisada a influência da composição da blenda, do uso de triacetina como plastificante, além dos parâmetros de impressão: velocidade e espessura de camada, sobre as propriedades mecânicas obtidas por ensaio de flexão e sobre a repetibilidade da peça impressa, avaliada pela acurácia dimensional relativa. Os resultados obtidos pelo planejamento foram relacionados com a primeira parte do trabalho, que consistiu em analisar a cristalinidade secundária do material e o grau de compatibilidade dos polímeros nas blendas desenvolvidas.

Este trabalho apresentou as principais características obtidas para cada composição de blenda estudada relacionada com os parâmetros de impressão utilizados e o teor de plastificante.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Biopolímeros

Biopolímero é um termo utilizado para definir dois diferentes tipos de polímeros: os provenientes de fontes renováveis (biobaseados) e os biodegradáveis. Polímeros biobaseados referem-se àqueles que são derivados integral, ou parcialmente, de fonte renovável. De acordo com sua origem, estes polímeros podem ser divididos em três grupos:

- Polímeros extraídos diretamente de biomassa;
- Polímeros sintetizados a partir de monômeros obtidos de biomassas;
- Polímeros produzidos por micro-organismos.

O primeiro grupo inclui os polímeros com base em polissacarídeos (amido e celulose, por exemplo) e proteínas, como glúten de trigo, proteína da soja e gelatina. O segundo grupo refere-se a uma grande variedade de materiais, como o poli(ácido láctico) (PLA), que é produzido a partir do ácido láctico obtido pela fermentação de, por exemplo, cana de açúcar, e bio-polietileno (PE verde ou Bio-PE) obtido pela polimerização do etileno produzido a partir do bioetanol. No terceiro tipo encaixam-se os biopolímeros produzidos diretamente por micro-organismos, como os polihidroxialcanoatos (PHA) (BALAGUER, 2016).

Os polímeros biodegradáveis são aqueles que degradam pela ação de micro-organismos de ocorrência natural, convertendo o material em substâncias naturais, como água, dióxido de carbono e biomassa.

Assim, os biopolímeros podem ser biobaseados, biodegradáveis ou ambos. A Figura 1 esquematiza os diferentes tipos de polímeros com alguns exemplos, sendo o círculo pintado referente ao grupo o qual este presente estudo utilizou, de polímeros biobaseados e biodegradáveis.

A incorporação de aditivos é uma maneira de modificar algumas propriedades do polímero a fim de atingir melhores processamentos ou de obter melhores comportamentos mecânicos e térmicos. No caso dos polímeros biodegradáveis, é preferível que esses aditivos sejam biodegradáveis também. Outras abordagens também incluem o uso de agentes nucleantes e compatibilizantes – para acelerar o processo de cristalização e refinar a morfologia – e estabilizadores térmicos, também conhecidos como antioxidantes – podem prevenir vários efeitos como oxidação, cisão

de cadeia e recombinação descontrolada que pode ocorrer durante o processamento (BRUNEL *et al.*, 2014). Alguns exemplos de aditivos naturais e/ou biodegradáveis são plastificantes, como citrato, polióis, triacetina, esteramidas oligoméricas, entre outros (VIEIRA *et al.*, 2011).

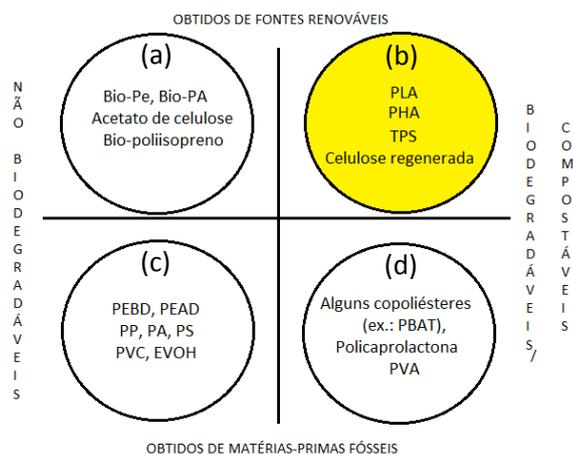


Figura 1: Classes de polímeros com alguns exemplos.(a) Bio-PE – bio-polietileno; bio-PA – bio-poliamida. (b) PLA – poli(ácido láctico); PHA – polihidroxialcanoato; TPS – amido termoplástico. (c) PEBD – polietileno de baixa densidade; PEAD – polietileno de alta densidade; PP – polipropileno; PA – poliamida; PS – poliestireno; PVC – policloreto de vinila; EVOH – etileno-vinil álcool. (d) PBAT – poli(butilenodipato-co-tereftalado); PVA – acetato de polivinila (Adaptado de BALAGUER(2016)).

É importante ressaltar que existe uma terceira definição que também pode aparecer para biopolímeros: os polímeros aplicados na área da saúde sem levar em conta se são de origem renovável e/ou biodegradáveis (CANEVAROLO JR., 2010).

2.1.1 Polihidroxialcanoato (PHA)

O polihidroxialcanoato (PHA) é uma família de biopoliésteres produzidos por numerosas bactérias a partir de fontes renováveis, como carboidratos, lipídeos, alcoóis ou ácidos orgânicos, normalmente em condições não favoráveis de crescimento devido ao desequilíbrio no fornecimento de nutrientes. Em geral, a acumulação de PHA é favorecida pela disponibilidade da fonte de carbono adequada e pela limitação do suprimento de nitrogênio, fosfato ou oxigênio dissolvido ou alguns microcomponentes como enxofre, potássio, estanho, ferro ou magnésio (KOLLER *et al.*, 2010).

O PHA é acumulado em grânulos citoplasmáticos como carbono intracelular e reserva de energia, com diâmetros que variam em torno de 0,2 a 0,7 μm . Cada grânulo consiste de, pelo menos, milhares de cadeias poliméricas. É possível visualizar esses grânulos por microscopia de contraste de fase, devido a sua alta refratividade, ou com a utilização de corantes como *Sudan Black B* e *Nilered* (KOLLER *et al.*, 2010, URTUVIA *et al.*, 2014).

Dependendo do micro-organismo, da fonte de carbono e das condições de cultura, diferentes homopolímeros, copolímeros e uma combinação destes podem ser sintetizados, sendo 150 o número de monômeros diferentes de PHA já reportados (URTUVIA *et al.*, 2014).

Inicialmente, os PHAs foram aplicados em artigos do dia a dia e em embalagens de diversas funções, como frascos de xampu (Wella AG), sacolas plásticas, produtos de higiene feminina, vestuário médico cirúrgico, tapetes e estofados (P&G, Biomers, Metabolix e diversas outras empresas). Atualmente, o PHA é cada vez mais utilizado na área da medicina, além das aplicações em embalagens para cosmético, plastificante, tratamento de água, embalagens em geral, entre outras. Algumas aplicações potenciais estendem-se a biocombustíveis na forma do éster metílico de hidroxialcanoato (3HAME), liberação controlada de fármacos, aditivos alimentares saudáveis e fármacos terapêuticos na forma de monômeros de PHA (DIETRICH *et al.*, 2017).

Apesar de o PHA ser comercializado como bioplástico ecologicamente correto com menos emissão de CO_2 , sustentável, biodegradável e independente de fontes de petróleo, uma das dificuldades de utilizá-lo para aplicações de baixo valor agregado, como embalagens, é seu alto custo de produção. Uma das razões seria a disponibilidade em larga escala de gás de xisto, o que leva à grande possibilidade do preço do petróleo não aumentar drasticamente, tornando os polímeros convencionais de fonte de petróleo mais atrativos economicamente. Ademais, estes biopolímeros apresentam maior dificuldade de processamento em relação aos polímeros convencionais (WANG *et al.*, 2014).

Felizmente, avanços recentes em sistemas e biologia sintética, além de pesquisadores do mundo inteiro estarem buscando otimizar todos os diferentes aspectos relacionados à cadeia produtiva de biopolímeros, permitem a construção de uma grande e consolidada produção de PHA que satisfaça às demandas de tecnologia necessárias para reduzir o custo da produção de PHA, tornando este polímero mais competitivo. O que é importante agora é a disponibilidade dos tomadores de decisão – tanto da política quanto dos ramos industriais relevantes – de utilizar essa nova

categoria de materiais biocompatíveis e biodegradáveis (KOLLER *et al.*, 2016, WANG *et al.*, 2014).

Os polímeros mais comuns da família do PHA são os de cadeias curtas (PHA_{SCL}), que possuem de 3 a 5 átomos de carbono. A Figura 2 apresenta a estrutura química genérica do PHA_{SCL} – onde **n** é o número de CH₂ presente na cadeia principal e **R** é o grupo lateral – e a Tabela 1, as fórmulas estruturais dos monômeros de PHA_{SCL} obtidos variando-se **n** e **R**. Estes biopolímeros são rígidos, frágeis e possuem um elevado grau de cristalinidade. PHA com cadeias de tamanhos intermediários (PHA_{MCL}) contêm de 6 a 14 átomos de carbono e são flexíveis, apresentam baixa cristalinidade, baixa resistência à tração e alto ponto de fusão (URTUVIA *et al.*, 2014).

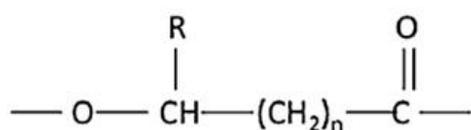


Figura 2: Fórmula estrutural genérica do PHA.

Tabela 1: Fórmula estrutural dos monômeros de PHA de cadeia curta (Adaptado de URTUVIA *et al.*(2014)).

R	n	PHA _{SCL}
H	1	3-hidroxiopropionato (3HP)
CH ₃	1	3-hidroxiбутiranato (3HB)
CH ₂ CH ₃	1	3-hidroxi valerato (3HV)
H	2	4-hidroxi butirato (4HB)
H	3	5-hidroxi valerato (5HV)

A variação do tamanho do grupo lateral **R** e da cadeia **n** que conferem as diferentes propriedades aos PHAs formados, sem interferir em uma de suas principais propriedades: a biodegradabilidade (URTUVIA *et al.*, 2014). A biodegradação do PHA ocorre tanto em condição aeróbica quanto anaeróbica, sendo que a primeira resulta em dióxido de carbono e água e a segunda em dióxido de carbono e metano (BUGNICOURT *et al.*, 2014). O tempo necessário para biodegradação total foi estudado por BUCCI *et al.* (2007), que reportaram que o PHB foi degradado em 90 dias em sistema anaeróbico, e por WENG *et al.* (2010), que viram que a biodegradação do PHBV contendo 3% mol de (3HV) ocorreu em 12 semanas em condições de compostagem.

Dentre os monômeros citados acima, o (3HB) e o (3HV) são os mais estudados. O (3HB) dá origem ao polímero poli(3-hidroxi-*butirato*) (PHB) e os dois monômeros – (3HB) e (3HV) – dão origem ao copolímero poli(3-hidroxi-*butirato-co-3-hidroxi-*valerato**) (PHBV) (BUGNICOURT *et al.*, 2014, DIETRICH *et al.*, 2017, VROMAN & TIGHZERT, 2009).

O PHB, representado na Figura 3, é um dos mais estudados e caracterizados da família do PHA. Sua descoberta é datada de 1926, por Maurice Lemoigne (URTUVIA *et al.*, 2014), enquanto tentava descobrir a causa da acidificação de uma suspensão aquosa contendo a bactéria *Bacillus megaterium*. Somente no final dos anos 50 que houve a redescoberta dos PHAs, quando uma série de pesquisas independentes mostrou que o acúmulo de PHB funcionava como reserva de carbono e energia para micro-organismos (LUVIZETTO, 2007).

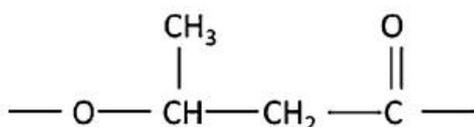


Figura 3: Fórmula estrutural do PHB.

Uma característica importante do PHB é sua alta cristalinidade, em torno de 60-70%, o que o torna frágil. Além disso, apresenta cristalização secundária da fase amorfa, que ocorre durante o armazenamento em temperatura ambiente. Assim, propriedades mecânicas mudam com o tempo. Desta maneira, há um grande interesse em pesquisar plastificantes e agentes nucleantes capazes de reduzir o processo de recristalização e melhorar a flexibilidade (BUGNICOURT *et al.*, 2014).

A janela de processamento do PHB é outro problema. A temperatura de degradação (em torno de 245°C) é muito próxima da temperatura de fusão (em torno de 170°C) (MACEDO *et al.*, 2010), o que pode acarretar em degradação térmica do material na região de fusão durante o processamento. Para contornar esta adversidade, pode-se adicionar plastificante, lubrificante ou combinar o PHB com outros polímeros biodegradáveis e/ou cargas (BUGNICOURT *et al.*, 2014, VROMAN & TIGHZERT, 2009).

2.1.1.1 Poli(3-hidroxi-*butirato-co-3-hidroxi-*valerato**) (PHBV)

O PHBV foi manufaturado pela primeira vez em 1983 pela ICI. Originalmente, foi destinado a substituir as poliolefinas de fonte fóssil em recipientes plásticos, filmes

e garrafas. Também foi observada uma utilização potencial para artigos de plástico que não podiam ser facilmente separados de outros materiais, por exemplo, fraldas e toalhas sanitárias. Em 1990, a fabricação de garrafas moldadas por sopro usando Biopol® (Monsanto Co.) para embalagem de xampu foi iniciada na Alemanha pela Wella AG, Darmstadt (AMASS *et al.*, 1998).

O copolímero PHBV (Figura 4) é obtido adicionando-se o monômero (3HV) ao PHB e apresenta algumas vantagens em relação ao PHB. Algumas delas são:

- Aumento da janela de processamento, uma vez que a temperatura de fusão diminui;
- Aumento da taxa de degradação, sendo que a cinética de degradação depende da estrutura do polímero e da cristalinidade, além das condições de processamento, como consequência (VROMAN & TIGHZERT, 2009).

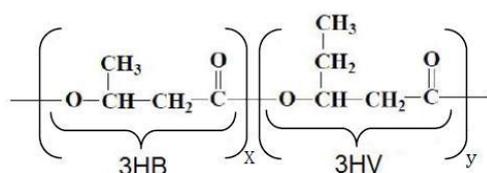


Figura 4: Representação da estrutura química do PHBV.

Contudo, o PHBV com baixo teor de (3HV), assim como o PHB, também sofre cristalização secundária, que ocorre quando a cristalização é incompleta durante o processamento (normalmente devido ao resfriamento rápido) e também devido à temperatura de transição vítrea ser abaixo da temperatura ambiente (YANG *et al.*, 2017).

O PHBV com baixo teor de (3HV), assim como o PHB, normalmente cristaliza na forma α – célula unitária ortorrômbica com conformação em hélice esquerda 2_1 . Existe outra forma cristalina do PHBV com baixo teor de (3HV) e do PHB, a forma β , que adota uma conformação zigzag planar (YANG *et al.*, 2017). Segundo FURUHASHI *et al.* (2004), uma maior quantidade da forma β foi relacionada com o aumento da ductilidade do PHB.

É importante ressaltar que as propriedades do PHBV também variam com a porcentagem de (3HV) adicionado ao PHB, como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades mecânicas e térmicas a 25°C do copolímero PHBV em função da porcentagem em mol de (3HV) e do polipropileno isotático (i-PP) (Adaptado de AVELLA *et al.* (2000)).

% mol de 3HV	Temperatura de fusão (°C)	Temperatura de transição vítrea (°C)	Limite de resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)
0	175	9	45	4	3,8
11	157	2	38	5	3,7
20	114	-5	26	27	1,9
34	97	-9	18	970	1,2
i-PP	174	-17	30	10	1,5

Percebe-se que o aumento da porcentagem em mol de (3HV) acarreta em uma diminuição da temperatura de fusão, que é uma vantagem em relação ao PHB, pois aumenta a janela de processamento do PHBV. A temperatura de transição vítrea, o limite de resistência à tração e o módulo de elasticidade também diminuem com o aumento de (3HV), o que pode ser uma desvantagem, dependendo da aplicação. Entretanto, o alongamento na ruptura aumenta com o aumento de (3HV), tornando o material mais flexível. Pôde-se observar também que o i-PP apresenta suas propriedades bem próximas aos PHBVs apresentados na Tabela 2.

2.1.2 Poli(ácido láctico) – PLA

O PLA é um biopoliéster alifático, termoplástico, biocompatível, biodegradável, compostável e reciclável, cujo monômero encontra-se na Figura 5, derivado de fontes renováveis, como açúcar, milho, batata e cana de açúcar (DUBEY *et al.*, 2017).

A descoberta do PLA data de 1932, pelo pesquisador Carothers da empresa Dupont, que obteve o poli(ácido láctico) de baixa massa molar por policondensação a partir do ácido láctico (DUBEY *et al.*, 2017).

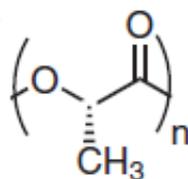


Figura 5: Representação da estrutura química do PLA.

Apesar de ser um biopolímero muito estudado nos últimos anos, uma limitação do uso do PLA é seu alto valor. Mesmo sendo um biopolímero produzido em escala mundial, seu preço ainda é pouco competitivo comparado aos polímeros mais comuns (CASTRO-AGUIRRE *et al.*, 2016).

O PLA, assim como o PHBV, vem sendo aplicado na área médica, como implante para regeneração óssea, por exemplo (TEIXEIRA *et al.*, 2018), em forma de fibras, como no caso da fralda de uso único da Biovation®, em diversas embalagens (iogurte, xampu, frutas, garrafa de água, etc.), entre outras aplicações (CASTRO-AGUIRRE *et al.*, 2016).

Sua unidade básica constitucional é o ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropiônico), que pode ser produzido por fermentação bacteriana de carbono ou por síntese química, sendo a fermentação o processo mais utilizado industrialmente. O ácido láctico é o mais simples dos ácidos hidroxílicos e apresenta átomos de carbono assimétricos, o que lhe confere duas configurações oticamente ativas – ou dois estereoisômeros – devido a sua quiralidade (Figura 6): L(+) e D(-), ácido-L-láctico e ácido-D-láctico, respectivamente.

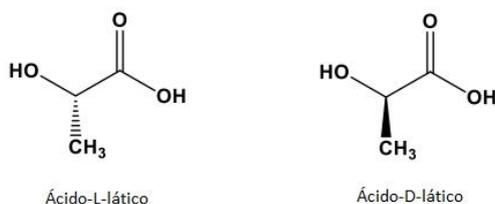


Figura 6: Estrutura química dos estereoisômeros do ácido láctico.

Em geral, existem três métodos de obtenção do PLA a partir do monômero ácido láctico (Figura 7): polimerização por condensação direta (policondensação), condensação de desidratação azeotrópica e polimerização por formação de lactídeo (AURAS *et al.*, 2004, CASTRO-AGUIRRE *et al.*, 2016, SAEIDLOU *et al.*, 2012).

O método mais utilizado na indústria para obtenção de PLA é a polimerização por formação de lactídeo, processo de patente de Cargill-Dow. Inclusive, a NatureWorks LLC, que é a maior produtora de PLA de alta massa molar, também utiliza este método citado acima (CASTRO-AGUIRRE *et al.*, 2016).

Portanto, PLA não se refere a um único material, mas a uma família de materiais com uma gama de propriedades devido à natureza quiral do ácido láctico (SAEIDLOU *et al.*, 2012).

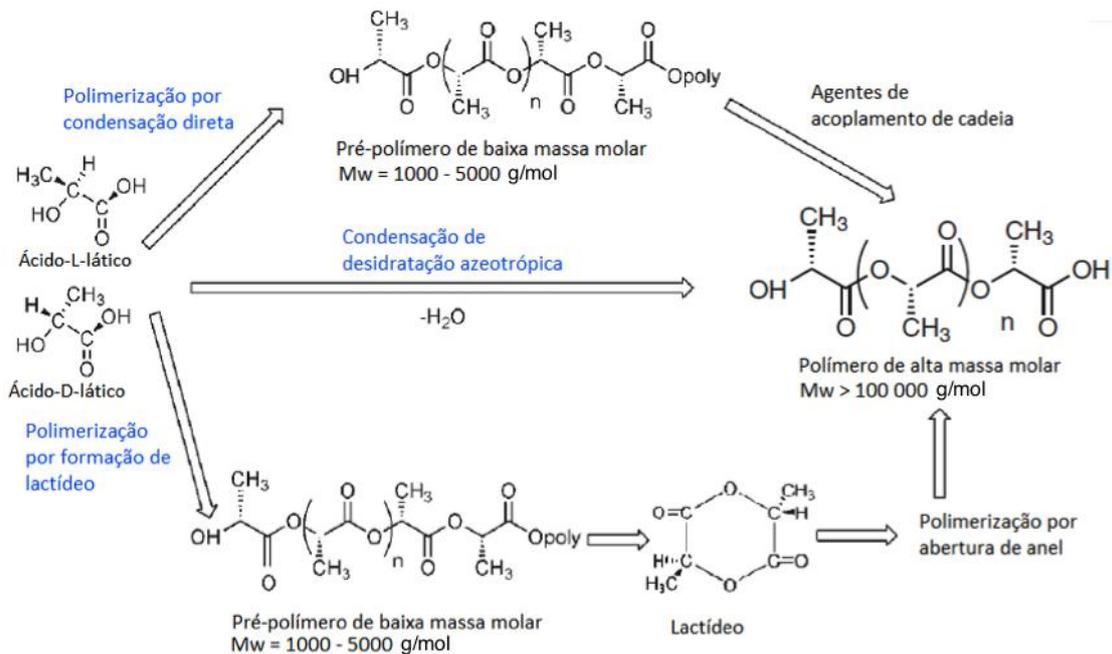


Figura 7: Métodos de obtenção de PLA (Adaptado de AURAS *et al.* (2004), HARTMANN (1998)).

Em geral, a aplicação e a cristalização do PLA dependem da estrutura e da composição das cadeias e, em particular, da razão dos enantiômeros L e D de ácido láctico, sendo que a estrutura estereoquímica pode ser modificada pela copolimerização de mistura de diferentes isômeros de lactídeo (L-, D-, meso-lactídeo).

Os polímeros obtidos são amorfos ou semicristalinos, com temperatura de fusão que varia entre 130 e 185°C (GROOT *et al.*, 2010).

O PLA pode cristalizar em três diferentes estruturas cristalinas (forma α , β e γ), dependendo das condições de preparo. A mais comum é a forma α (conformação em forma de hélice 10_3 empacotada em unidade celular ortorrômbica), que ocorre a partir do estado fundido ou a partir de uma solução (AURAS *et al.*, 2004, PAN & INOUE, 2009, SAEIDLOU *et al.*, 2012). Existe também uma forma α' que é ligeiramente diferente da forma α e cristaliza abaixo de 120°C . A conformação de cadeia e o sistema cristalino da forma α' é similar a da estrutura α , com empacotamento de cadeias menos ordenado (SAEIDLOU *et al.*, 2012). Estudos sugerem que a forma α' é formada a temperaturas de cristalização inferiores a 90°C , enquanto que quando a cristalização ocorre entre 100 e 120°C , a forma α e α' coexistem (KAWAI *et al.*, 2007).

O comportamento de cristalização do PLA é relevante no que diz respeito às propriedades térmica, mecânica e de barreira. COCCA *et al.* (2011) investigaram a relação das formas α e α' dos cristais de PLA e relacionaram com a propriedades mecânicas de tração. Foi visto que o maior valor de módulo de elasticidade foi

registrado para o PLA contendo a forma α , que é uma estrutura mais ordenada comparada com a forma α' . Entretanto, a elongação na ruptura do PLA rico em forma α foi menor do que para o PLA rico em forma α' . Os autores sugeriram que a desordem conformacional da forma α' pode influenciar o mecanismo de deformação do PLA afetando o modo como a fase amorfa transmite a carga da tração para os cristais e acomodando a tensão transmitida.

O PLA também apresenta algumas limitações. Assim como o PHBV, o PLA é um material frágil. O uso de plastificante, como o triacetato de glicerina (triacetina), foi estudado por LJUNGBERG & WESSLÉN (2002) por ser não-tóxico e miscível com o PLA. Os autores viram que a triacetina foi efetiva como plastificante até 25% m/m, uma vez que a T_g diminuiu com o aumento do teor de triacetina.

ARIAS *et al.* (2013) também avaliaram a triacetina como plastificante para o PLA contendo 5% de D-isômero. Foi visto que a adição de 10% m/m de plastificante aumentou aproximadamente 20 vezes o valor de elongação no teste de tração (passando de aproximadamente 7% para aproximadamente 165%), ao passo que a resistência à tração diminuiu cerca de 26% (de 54 MPa para 40 MPa) com a adição de 10% m/m de triacetina.

2.1.3 Blendas poliméricas

O desenvolvimento de blendas é um método eficaz que permite a obtenção de novos materiais com propriedades melhores. De forma geral, a mistura com outro polímero pode diminuir o preço de um plástico de alto custo, melhorar a processabilidade de um plástico com alta temperatura de escoamento ou sensível ao calor, ou ainda, aumentar a resistência ao impacto de um plástico quebradiço, por exemplo (CANEVAROLO JR., 2010, KONING *et al.*, 1998).

Normalmente, esta estratégia é mais simples de implementar e menos custosa do que desenvolver novos monômeros e/ou técnicas de polimerização.

A blenda polimérica, ou mistura polimérica, é caracterizada por uma mistura física de dois ou mais polímeros, na qual não ocorre reação química intencional entre os mesmos. Majoritariamente, a interação molecular do tipo secundária (intermolecular) ocorre entre as cadeias poliméricas. Uma blenda pode ser miscível, imiscível ou compatível.

A miscibilidade de blendas poliméricas é uma característica termodinâmica em que duas macromoléculas misturam-se ao grau molecular, ocasionando em uma fase homogênea – ao menos em escala nanométrica, senão, a nível molecular – com comportamento físico-químico intermediário ao de cada polímero individualmente.

Esse tipo de blenda exhibe apenas uma temperatura de transição vítrea (T_g), que é entre as T_g s dos componentes da blenda com relação à composição da mistura.

Blendas compatíveis, ou parcialmente miscíveis, são aquelas na qual o polímero em menor fração volumétrica é dissolvido no outro que está em maior quantidade. Este tipo de blenda exhibe uma morfologia de fase fina e propriedades satisfatórias. Ambas as fases da blenda – uma fase de polímero 1 e a outra fase de polímero 2 – são homogêneas e têm sua própria T_g . Ambas T_g s são deslocadas do seu valor do componente puro em direção à T_g do outro componente da blenda.

Todavia, a maioria dos pares poliméricos forma blenda imiscível com morfologia de fase grosseira, interface muito delimitada e pouca adesão entre as fases da blenda, sendo que cada uma das fases exhibe a T_g do componente puro. Essas blendas podem, por meio de aditivos ou modificações, originar blendas compatíveis com propriedades úteis (CANEVAROLO JR., 2010, KONING *et al.*, 1998).

Os polímeros imiscíveis apresentam diferentes morfologias de mistura. Quando um dos polímeros está em quantidade muito maior que o outro, a morfologia nodular é frequentemente observada – a fase minoritária é dispersa em forma de inclusões esféricas na matriz constituída pelo polímero em maior quantidade. Se a fração volumétrica do polímero minoritário é aumentada, pode-se obter uma estrutura co-contínua composta de duas fases interpenetradas. Além desses dois tipos de morfologia, existem também as estruturas fibrilar e lamelar (PÖTSCHKE & PAUL, 2003).

2.1.3.1 Blendas de PHBV/PLA na literatura

Uma das possibilidades de melhorar algumas propriedades do PHBV é a mistura deste com outro polímero. Muitos autores vêm estudando blendas de PHBV (ou PHB) com PLA (AMOR *et al.*, 2018, GERARD, 2013, ZHANG & THOMAS, 2011).

A blenda de PHBV/PLA vem se mostrando como uma oportunidade de melhorar as propriedades mecânicas do PHBV, como aumento da alongação e da resistência máxima obtida por ensaio de tração, assim como permanecer com a característica de biodegradabilidade do material (GERARD, 2013).

A blenda de PHBV (ou PHB)/PLA é, em geral, imiscível quando ambos os polímeros apresentam alta massa molar (BLÜMM & OWEN, 1995, KOYAMA & DOI, 1997). O PLA com massa molar menor que 20.000 g/mol é, em geral, miscível com PHB (AMOR *et al.*, 2018).

As blendas também apresentam maior compatibilidade quando fabricadas a partir do estado fundido quando comparadas com as fabricadas por *casting*, a qual os

autores atribuíram a uma possível reação de transesterificação entre o PHB e o PLA em alta temperatura (ZHANG *et al.*, 1996).

A adição de plastificantes em blendas de PHBV/PLA tem sido abordada para melhorar propriedades mecânicas e/ou processabilidade. Quando o plastificante tem boa miscibilidade com os componentes da blenda, a blenda pode apresentar maior compatibilidade entre seus componentes (AMOR *et al.*, 2018, ARMENTANO *et al.*, 2015).

Foi observado que 30% (m/m) oligômero de PLA (OLA) foi um bom plastificante para blendas PLA/PHBV 55/15 empregadas como embalagens na área de alimentos, uma vez que propiciou aumento da ductilidade e redução da temperatura de transição vítrea em comparação aos componentes puros (ARMENTANO *et al.*, 2015). Os autores utilizaram OLA comercial com massa molar numérica média de 957 g/mol. AMOR *et al.* (2018) demonstraram o efeito sinérgico de uma pequena quantidade do oligômero de PLA (0,1 – 1% m/m). Neste caso, OLA com massa molar igual a 5.000 g/mol foi obtido a partir da hidrólise do PLA a 100°C e pH 7,0. A compatibilidade da blenda PLA/PHBV com massa constante de PHBV = 10% foi demonstrada a partir do aumento da adesão interfacial entre os componentes, ligeiro decréscimo da temperatura de transição vítrea e aumento do alongamento na ruptura.

2.2 Impressão 3D

Impressão 3D é o termo popular para manufatura aditiva, que inicialmente era conhecida como prototipagem rápida (GIBSON *et al.*, 2015). O termo prototipagem rápida, segundo a norma ISO/ASTM 52900, refere-se somente à aplicação da manufatura aditiva com a finalidade de fabricar protótipos com redução do tempo de manufatura (ISO/ASTM 52900, 2015). Logo, a tecnologia foi chamada de manufatura aditiva (MA) ou impressão 3D ao longo do texto.

Apesar de ser difícil definir a origem da impressão 3D, nos anos 1950 e 1960 houve algumas atividades que poderiam ser o início do desenvolvimento da tecnologia. Com a evolução das tecnologias associadas no início dos anos 1980, como computadores e lasers, algumas patentes foram preenchidas paralelamente em 1984 no Japão, na França e nos Estados Unidos, descrevendo um conceito similar de fabricação de objetos em 3D por adição seletiva de camada sobre camada. Entretanto, o marco do surgimento da tecnologia de manufatura aditiva é considerado com a emissão da patente de Charles W. Hull em 1984 (HULL, 1986), que comumente é reconhecida como a mais influente, uma vez que deu origem à 3D Systems, que foi a

primeira companhia a comercializar o equipamento de estereolitografia (GIBSON *et al.*, 2015).

Hoje, impressoras 3D já são comercializadas a preços mais acessíveis quando comparados aos do início do desenvolvimento da tecnologia. Podem-se encontrar impressoras 3D a menos de US\$1.000, conhecida como *home 3D printer* (impressora 3D caseira), que são mais simples, a até US\$250.000, como no caso da Objet500 Connex da Stratasys, que pode imprimir mais de 100 materiais (até 14 simultaneamente) (BERMAN, 2012, RAYNA & STRIUKOVA, 2016).

Segundo a norma ISO/ASTM 52900, a definição de manufatura aditiva é: processo de junção de materiais para fazer peças a partir de dados de um modelo 3D, geralmente camada sobre camada, em oposição às metodologias de manufatura subtrativa e formativa (ISO/ASTM 52900, 2015).

O processo genérico da MA é exibido na Figura 8. São seis etapas até a impressão do objeto (GIBSON, 2015, GROSS *et al.*, 2014):

- 1) Criação do modelo CAD (*computer-aided design*) pelo *software*: descreve completamente a geometria externa do objeto, que deve ser um sólido 3D ou uma representação da superfície;
- 2) Conversão do arquivo CAD para STL: aproximadamente todas as máquinas de MA aceita o formato de arquivo STL, que se tornou padrão. O arquivo descreve a superfície externa do modelo CAD original e forma a base de cálculo para o fatiamento;
- 3) Fatiamento camada por camada do modelo: o arquivo STL é convertido em um arquivo G (G-code) via *software* fatiador. Esse arquivo é composto pelo objeto 3D dividido em uma sequência bidimensional de seções transversais horizontais, que permite a impressão do objeto em dimensão tridimensional camada por camada;
- 4) Definição dos parâmetros de impressão pelo *software* da impressora: como velocidade da impressão, espessura da camada, limitações do material, etc.;
- 5) Impressão: processo basicamente automatizado – a máquina pode imprimir sem supervisão. Apenas um monitoramento superficial é necessário para assegurar que nenhum erro ocorreu durante a impressão;
- 6) Pós processamento: em caso de necessidade, pode-se lixar, cortar, remover suporte (caso haja).

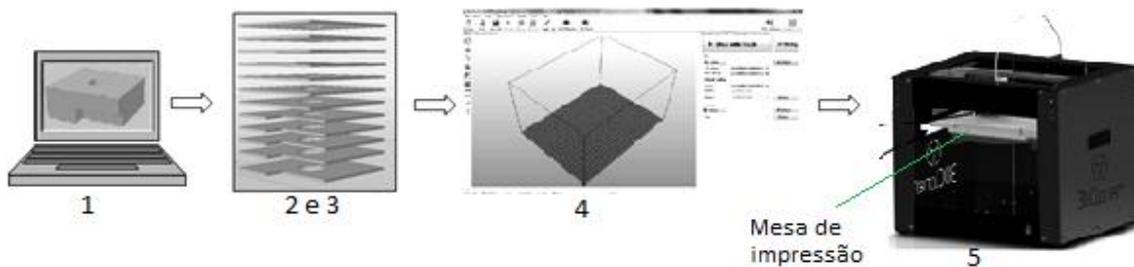


Figura 8: Processo genérico de manufatura aditiva (MA).

A MA apresenta algumas vantagens em relação às outras técnicas de produção já existentes, como (ATTARAN, 2017, GIBSON *et al.*, 2015):

- Projetos personalizados em curto tempo, levando em consideração todo o processo de desenvolvimento do produto, e não somente o tempo de impressão da peça, e também devido à redução de etapas de processo;
- Manufatura sob demanda. Torna possível ter peças impressas em locais remotos por distribuidores locais e por prestadores de serviço. Desta forma, a entrega de produtos não é mais uma restrição, resultando em diminuição da cadeia de suprimento e economia com transporte e estoque;
- Descentralização da manufatura, reduzindo a necessidade de logística, uma vez que os projetos podem ser transferidos digitalmente;
- Diminuição do impacto ambiental com a manufatura do produto perto da destinação final, assim como diminui o tempo entre a produção e a venda;
- Fácil modificação de projetos, facilitando a projeção e a inovação sem penalidades de tempo ou de custo. Isso é importante quando se considera que mais que 60% dos projetos submetidos para fabricação são modificados durante a produção, o que pode levar ao aumento do custo e do atraso na entrega do produto. MA permite que engenheiros testem múltiplas iterações simultaneamente com um custo adicional mínimo;
- Geração mínima de resíduos, uma vez que o processo utiliza somente o material necessário (salvo quando é necessário suporte para impressão da peça);
- Dispensa o uso de moldes.

Todavia, como todas as técnicas, a MA também tem algumas desvantagens, como (ATTARAN, 2017, NGO *et al.*, 2018):

- Tamanho do objeto fabricado restrito à cabine de impressão. Apesar de existirem impressoras grandes, estas devem ser alojadas em lugares grande o suficiente para acomodá-las. No caso de não possuir uma impressora grande, o produto pode ser manufaturado em segmentos, porém ainda seria necessário um tempo adicional de montagem;
- Tempo de fabricação lento comparado às técnicas de produção em massa. A menos que os tempos de fabricação das impressoras sejam melhorados quando grandes quantidades são exigidas, a manufatura convencional será o mecanismo preferido para produção em massa;
- Custo do equipamento de impressão, apesar disso não ser mais realidade em um futuro próximo com o aumento do desenvolvimento técnico, acoplado com o crescimento de MA entrando nas indústrias, o preço de impressoras 3D diminuirá.
- Custo do material requerido para impressão também são caros. O filamento polimérico pode variar entre US\$25 e US\$45 o kg. Algumas companhias de MA querem forçar a diminuição do preço do filamento, criando competição no mercado. É esperado que tanto o preço do equipamento, quanto do filamento, diminua nos próximos anos;
- Material disponível limitado;
- Qualidade inconsistente das peças fabricadas. As propriedades mecânicas não estão sendo caracterizadas devidamente levando-se em conta que os parâmetros de impressão afetam as propriedades finais da peça;
- Falta de regulamentações em torno da MA. O caso do design de uma arma disponível na internet, em 2013, trouxe a questão da importância da regulamentação e intervenção governamental para restringir quem pode utilizar uma impressora 3D e o que pode ser impresso.

Há uma variedade de aplicações da MA, que aumenta à medida que o processo se desenvolve e melhora. Inicialmente, a MA foi usada para criar protótipos de produtos que estavam em desenvolvimento, por isso a nomenclatura “prototipagem rápida” mencionada no início do capítulo (GIBSON *et al.*, 2015). Alguns outros exemplos são:

- Área da saúde – manufatura de arcabouços para regeneração tecidual (TEIXEIRA *et al.*, 2018);
- Setor alimentício – produção de objetos de chocolate (LANARO *et al.*, 2017);

- Setor aeroespacial – cerca de 70 peças que fazem parte da *Mars Rover* (sonda da NASA) foram construídas por impressão 3D com materiais poliméricos (NGO *et al.*, 2018).

Ademais, estima-se que mais de 20% do mercado da MA seja para produção de componentes de peças para as indústrias aeroespaciais e automotivas (ATTARAN, 2017).

Existem diversas técnicas de manufatura aditiva disponíveis para diferentes tipos de materiais. As mais usuais são estereolitografia (*stereolithography* – SLA), impressão de jato de tinta (*inkjet printing*), sinterização seletiva a laser (*selective laser sintering* – SLS), deposição de material fundido (*fused deposition modeling* – FDM) e manufatura de objeto por laminação (*laminated object manufacturing* – LOM), etc.. Os materiais de alimentação usados podem ser poliméricos, metálicos, cerâmicos e compósitos (GIBSON *et al.*, 2015, GROSS *et al.*, 2014).

2.2.1 Deposição de material fundido (FDM)

A técnica de deposição de material fundido (*fused deposition modeling* – FDM) é a mais comum dentre as tecnologias de MA.

FDM consiste em fundir o material, que é introduzido em uma câmara em forma de filamento. Esse filamento é empurrado por dois cilindros de pressão para a cabeça de impressão aquecida (com temperatura controlada), sendo esse empuxo o gerador da pressão para extrusão do material pelo bico de extrusão da cabeça de impressão, como mostrado na Figura 9 (GIBSON *et al.*, 2015, GROSS *et al.*, 2014). À medida que a cabeça de impressão traça o desenho de cada camada transversal definida horizontalmente no eixo x-y, o material fundido é extrudado através do bico e solidificado na área desejada na plataforma de impressão. Essa plataforma é móvel no eixo z, então, conforme as camadas são depositadas, a plataforma é deslocada verticalmente para baixo e a camada seguinte é depositada. Essas etapas são repetidas até a formação do objeto 3D ser formado. Normalmente, o contorno da peça é depositado antes da parte interna da estrutura em cada camada (plano 2D) (GROSS *et al.*, 2014).

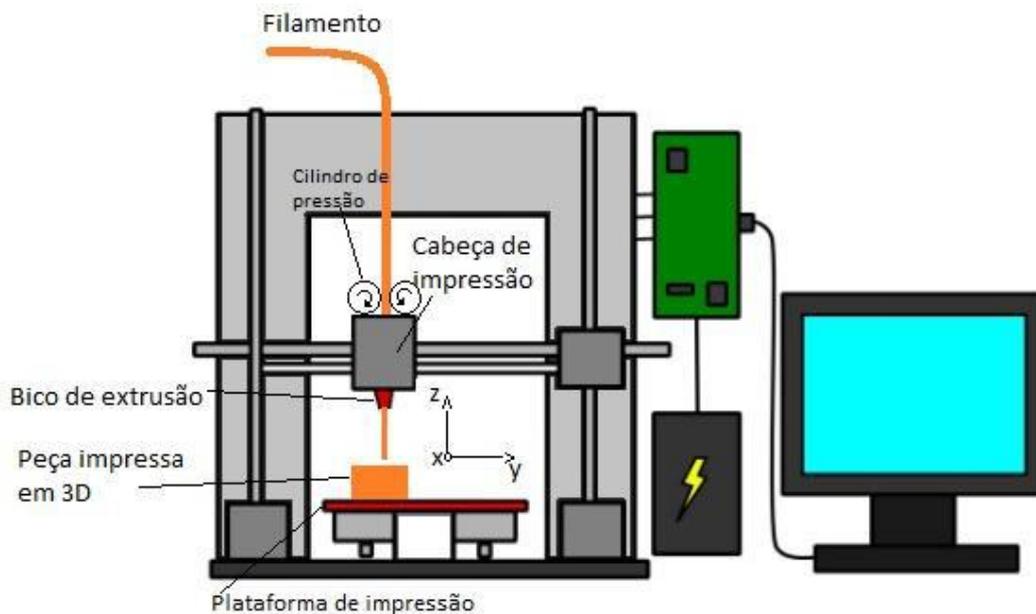


Figura 9: Esquema de uma impressora 3D de FDM

(<<https://gronkwena.wordpress.com/2013/04/18/3d-printer-basics>>, Acesso em: 20/04/2018).

Os materiais mais empregados em FDM são copolímero de acrilonitrila butadieno estireno (ABS) e poli(ácido láctico) (PLA) (ALAFAGHANI *et al.*, 2017, DAWOUD *et al.*, 2016, GIBSON *et al.*, 2015).

A grande quantidade de parâmetros de processamento mostra-se como um desafio para a manufatura de peças com aplicações funcionais. Alguns parâmetros que podem variar são: temperatura de extrusão, espessura de camada, padrão de preenchimento, direção de impressão, velocidade de impressão, porcentagem de preenchimento, entre outros (ALAFAGHANI *et al.*, 2017).

A Tabela 3 apresenta alguns dos parâmetros de impressão e suas influências na peça obtida de acordo com o manual do *softwer* Slic3r® (HODGSON, 2018).

Alguns pesquisadores vêm analisando a influência dos parâmetros de impressão nas propriedades mecânicas dos materiais impressos (SALAZAR-MARTÍN *et al.*, 2018, ALAFAGHANI *et al.*, 2017).

ALAFAGHANI *et al.* (2017) estudaram a influência de alguns desses parâmetros de impressão nas propriedades mecânicas e na acurácia dimensional para peças produzidas com o PLA. Foi visto que a impressão do corpo de prova para ensaio de tração (Figura 10) na direção z resultou em maiores valores de módulo de elasticidade e resistência à tração. Uma maior porcentagem de preenchimento também influenciou no aumento das propriedades mecânicas. No entanto, a faixa da velocidade de impressão analisada (70 a 170 mm/s), nem o padrão de preenchimento,

influenciaram na resposta mecânica. A espessura de camada impressa também foi avaliada, mas não foi conclusiva sua relação com as propriedades mecânicas.

Tabela 3: Influência de alguns parâmetros de impressão (HODGSON, 2018).

Parâmetro de impressão	de	Efeito
Espessura da 1ª camada		Menor espessura da 1ª camada proporciona maior fluxo e, conseqüentemente, mais calor, fazendo com que o filamento adira mais à plataforma de impressão. É recomendado que a primeira camada corresponda com o diâmetro do bico de impressão, isto é, 0,35mm de espessura para um bico de 0,35mm.
Espessura de camada		Menor espessura de camada deve resultar em peças esteticamente melhores, com camadas menos visíveis. Entretanto, para uma peça que precise de desempenho mecânico, por exemplo, não precisaria de uma alta resolução e acabamento, como uma de apresentação.
Densidade de preenchimento		Para a maioria dos casos não é recomendado o preenchimento de 100%, pois seria demandado muito material e tempo.
Padrão de preenchimento		Depende do tipo de modelo, da resistência estrutural, velocidade de impressão e do gosto pessoal. Quanto mais exótico o padrão de preenchimento, normalmente mais lento e desnecessariamente complexo para a maioria dos casos. O padrão <i>honeycomb</i> propicia maior resistência, mas é mais lento do que o retilíneo ou linear.

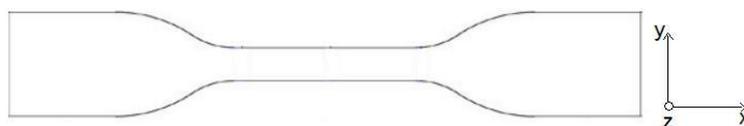


Figura 10: Corpo de prova para ensaio de tração usado por ALAFAGHANI *et al.* (2017).

2.3 Planejamento de Experimentos: Planejamento Fatorial

O planejamento de experimentos consiste em estabelecer um conjunto de ensaios baseados em critérios científicos e estatísticos a fim de determinar quais variáveis são relevantes em um estudo. A partir dos resultados obtidos, técnicas estatísticas devem ser utilizadas com o objetivo de avaliar a dependência da resposta dos experimentos com as variáveis analisadas. A utilização dessa ferramenta possibilita eficiência e economia no processo experimental e o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos sucede em objetividade científica nas conclusões. Para que o planejamento seja eficiente, deve-se escolher o melhor modelo e estimar de forma apropriada os parâmetros do modelo escolhido (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

Para o presente trabalho, o modelo de planejamento fatorial foi escolhido por ser uma técnica na qual todas as variáveis em todos os níveis (valores que a variável pode assumir) são combinadas. Desta forma, analisam-se quais das variáveis e suas interações são importantes de acordo com as mudanças nas respostas obtidas em um determinado sistema. Ademais, o planejamento fatorial tem como vantagem fornecer informações com significância estatística comprovada, normalmente com 95% de confiança.

O desenvolvimento de um planejamento fatorial é feito com base na escolha criteriosa das variáveis e dos seus níveis, que possivelmente influenciam o sistema estudado. Esta escolha é dependente do conhecimento prévio da literatura ou do próprio pesquisador, sendo possível também ser dependente de limitações impostas pelos instrumentos utilizados.

A organização dos experimentos planejados é feita em uma matriz ou plano fatorial, onde todas as combinações possíveis entre as variáveis são dispostas na ordem de ensaio. Um dos princípios básicos de um planejamento é a aleatoriedade desses ensaios, de modo a garantir a distribuição equânime de todos os fatores não considerados e evitar erros sistemáticos ocasionados por instrumentos descalibrados, aferições errôneas, efeitos ambientais, entre outros. A matriz, então, é composta por colunas das variáveis investigadas (variável dependente) e por linhas das diferentes combinações entre os níveis codificados das variáveis.

Em planejamentos mais simples, no máximo dois níveis – correspondentes aos valores limites dos fatores no sistema – são assumidos para cada variável: alto (codificado com o sinal +) e baixo (codificado com o sinal -). Todavia, podem-se empregar no planejamento três níveis ao invés de dois, onde o terceiro nível é um valor entre os limites superior e inferior (codificado com o número 0).

Para o planejamento fatorial em dois níveis, a representação é dada por 2^k , onde 2 é relativo ao número de níveis e k , ao número de variáveis. O número de ensaios na condição 2^k é $2 \times 2 \dots \times 2$ k vezes. No caso de três níveis, sua representação é dada por 3^k e o número de ensaios é $3 \times 3 \dots \times 3$ k vezes (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

3 Objetivo

Este trabalho teve como objetivo desenvolver filamentos de bioblendas de PHBV/PLA para uso na impressão 3D por deposição de material fundido (FDM) com o intuito de ampliar a gama de aplicação comercial do PHBV. A adição do PLA ao PHBV foi utilizada como uma forma de aumentar a flexibilidade do PHBV, uma vez que este é muito rígido para aplicação na impressão 3D.

3.1 Objetivos específicos

- Estudar cristalização secundária do PHBV e do PLA na blenda;
- Estudar o grau de miscibilidade dos polímeros nas condições propostas;
- Avaliar o efeito estatístico dos parâmetros velocidade de impressão, espessura de camada, composição da blenda e porcentagem de plastificante, com auxílio de planejamento de experimentos, nas respostas do ensaio de flexão e na acurácia da peça impressa.

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Os polímeros utilizados foram PHBV em forma de pó – Biocycle 2000 (lote 109) – fornecido pela PHB Industrial S.A. (São Paulo, Brasil) e PLA em forma de *pellets* – INGENO 2003-D (lote YE2428B122) fabricado pela NatureWorks LLC. O plastificante foi a triacetina 99% da Aldrich (lote MKBR5987V).

Os dados sobre o PHBV e o PLA utilizados encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4: Dados do PHBV e do PLA.

Material	Composição (% 3HV)	Composição		Massa Molar	Grau de Cristalinidade (%)
		(% isômero D-ácido lático)	Temperatura de fusão (°C)	Ponderal Média Mw (g/mol)	
PHBV*	4,1	-	173,5	394.984	53,8
PLA**	-	4,0	145-170	223.742***	35,0

*Fornecido pela PHB Industrial S.A.; **KARAMANLIOGLU & ROBSON (2013);

***Obtido por cromatografia de permeação em gel (GPC) pela autora.

4.2 Método de Fabricação

4.2.1 Planejamento de experimentos

Foi avaliada a influência de quatro fatores (variáveis): razão de composição da blenda (B), porcentagem de plastificante em relação à massa total da blenda (P), velocidade de impressão em mm/s (V) e espessura de camada impressa em mm (EC).

Os resultados avaliados foram a resistência mecânica (R) e o módulo de elasticidade (E) medidos pelo ensaio de flexão e a acurácia dimensional relativa das peças produzidas para o ensaio de flexão – dimensões da largura (AL) e da altura (AA) da peça impressa em relação à da peça projetada.

A estratégia consistiu na utilização de um plano completo 2^4 + ponto central (PC) com 2 réplicas no ponto central, totalizando 19 ensaios. O ponto central com as 2 réplicas foram feitas para calcular o erro e avaliar a curvatura, não afetando as estimativas usuais dos efeitos.

A Tabela 5 apresenta os níveis (valores) assumidos para as variáveis.

Tabela 5: Níveis e códigos – entre parênteses – dos fatores estudados no planejamento fatorial $2^4 + PC$.

Níveis	B	P	V	EC
Baixo (-1)	0,3	0	40	0,10
Médio (0)	1,7	5	60	0,25
Alto (1)	3,0	10	80	0,35

As razões de composição foram feitas dividindo-se a quantidade de PHBV na blenda pela de PLA. A Tabela 6 abaixo mostra a composição de cada blenda de acordo com a razão.

Tabela 6: Composição das blendas de acordo com a Razão de composição.

Razão de composição	Blenda (PHBV/PLA)
0,3	25/75
1,7	63/37
3,0	75/25

As combinações entre os níveis foram realizadas no *Statistica* e estão apresentadas na Tabela 7 de forma aleatória, na ordem em que as impressões foram realizadas. As extrusões das blendas também foram feitas de forma aleatória para as cinco composições estabelecidas. A ordem aleatória de experimento é usada para garantir a distribuição equânime de todos os fatores não considerados, como, por exemplo, evitar erros sistemáticos ocasionados por instrumentos descalibrados, aferições errôneas, método de observações, efeitos ambientais, entre outros fatores externos (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

Tabela 7: Composições das amostras a serem fabricadas obtidas pelo planejamento fatorial $2^4 + 3$ PC em ordem aleatória, com os níveis e seus respectivos códigos entre parênteses.

Corridas	B	P (% m/m)	V (mm/s)	EC (mm)
3	0,3 (-1)	10 (1)	40 (-1)	0,10 (-1)
13	0,3 (-1)	0(-1)	40 (1)	0,35 (1)
6	3,0(1)	0(-1)	80 (1)	0,10 (-1)
1	0,3 (-1)	0(-1)	40 (-1)	0,10 (-1)
2	3,0(1)	0(-1)	40 (-1)	0,10 (-1)
19 (PC)	1,7 (0)	5(0)	60 (0)	0,25 (0)
14	3,0(1)	0(-1)	80 (1)	0,35 (1)
9	0,3 (-1)	0(-1)	40 (-1)	0,35 (1)
10	3,0(1)	0(-1)	40 (-1)	0,35 (1)
11	0,3 (-1)	10 (1)	40 (-1)	0,35 (1)
7	0,3 (-1)	10 (1)	80 (1)	0,10 (-1)
15	0,3 (-1)	10 (1)	80 (1)	0,35 (1)
8	3,0(1)	10 (1)	80 (1)	0,10 (-1)
16	3,0(1)	10 (1)	80 (1)	0,35 (1)
18 (PC)	1,7 (0)	5(0)	60 (0)	0,25 (0)
17 (PC)	1,7 (0)	5(0)	60 (0)	0,25 (0)
4	3,0(1)	10 (1)	40 (-1)	0,10 (-1)
5	0,3 (-1)	0(-1)	80 (1)	0,10 (-1)
12	3,0(1)	10 (1)	40 (-1)	0,35 (1)

4.2.2 Extrusão

O PHBV e o PLA foram misturados manualmente antes de serem colocados em estufa a 100°C por 1 hora. Para as blendas que continham plastificante, este foi adicionado à blenda após a etapa de secagem e misturado manualmente antes da extrusão. A extrusão foi realizada em extrusora monorroscas modelo AX 16:26 da AX Plásticos com 3 zonas de temperatura, que foram usadas a 170°C, 180°C e 190°C e matriz com diâmetro de 1,75 mm. A velocidade de rotação da rosca foi mantida entre 20 e 35 rpm e, do bobinador, entre 25 e 38 Hz com o intuito de produzir os filamentos com diâmetro entre 1,5 e 1,8 mm para posterior utilização como material de alimentação da impressora 3D de deposição por material fundido (FDM). O resfriamento do material extrudado foi feito em água a aproximadamente 25°C.

Além das blendas estabelecidas pela Tabela 7, também foram fabricados filamentos de PHBV e de PLA puros a fim de comparação. Para o PLA puro os mesmos parâmetros de extrusão das blendas foram utilizados. No caso do PHBV, somente o perfil de temperatura foi alterado para 140°C, 150°C e 160°C. A ordem de extrusão foi feita de forma aleatória.

Os materiais foram nomeados de acordo com a Tabela 8 abaixo:

Tabela 8: Nomenclatura dos materiais extrudados.

Blenda PHBV/PLA	Plastificante (% em relação à massa total da blenda)	Nomenclatura
0/100	0	PLA
100/0	0	PHBV
25/75	0	25PHBV
25/75	10	25PHBVp
75/25	0	75PHBV
75/25	10	75PHBVp
63/37	5	63PHBVp

4.2.3 Impressão

4.2.3.1 Modelo CAD

Os modelos computacionais tridimensionais foram produzidos utilizando o *software* SolidWorks®. Para cada teste foi feito um modelo.

4.2.3.2 Criação do G-code

Os parâmetros foram definidos com base nos perfis padrões disponibilizados pelo *software* Slic3r®, que acompanha a impressora 3D Cloner, e utilizado para gerar o g-code. Para a impressão das peças, os seguintes parâmetros foram fixados:

- Temperatura de extrusão de 220°C;
- Densidade de preenchimento de 99% para os corpos de prova de ensaio de flexão e de acurácia dimensional, e de 60% para as outras análises;
- Padrão de preenchimento de 45°;
- Espessura da primeira camada: 0,35mm;
- Padrão de preenchimento: linha.

4.2.3.3 Fabricação das peças por FDM

As amostras foram fabricadas pela técnica FDM em uma impressora 3D Cloner ST (Microbrás, Brasil). Os parâmetros variados foram a velocidade de impressão e a espessura de camada. As Figura 11 e Figura 12 exibem os corpos de prova utilizados para cada análise feita.

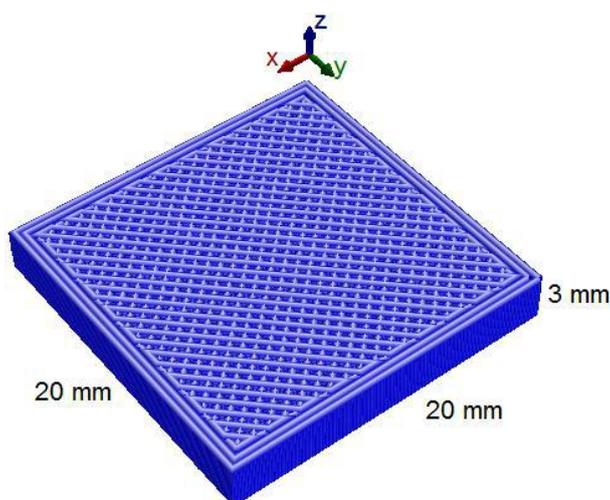


Figura 11: Corpo de prova com dimensão 20 x 20 x 3 mm, impresso na direção z, para as análises de DRX, FTIR, DSC, TGA e MEV.

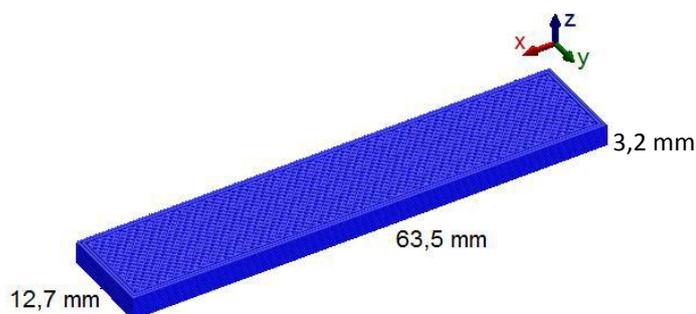


Figura 12: Corpo de prova com dimensões 63,5 x 12,7 x 3,2 mm, impressos na direção z, para ensaio de flexão, análise de acurácia dimensional relativa e microscopia óptica.

4.3 Caracterização

4.3.1 Difração de raios-X (DRX)

A difração de Raios X foi realizada em um difratômetro XRD-6000 (SHIMADZU), operado com tensão de 30 kV, corrente de 30 mA e fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). Uma varredura contínua com 2θ entre 5° e 35° foi realizada a uma velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$.

Os corpos de prova foram fabricados por FDM nas diferentes composições de blendas e plastificante especificados pelo planejamento de experimentos, além do PLA e do PHBV puro, fixando os parâmetros de impressão no nível mínimo: velocidade de impressão a 40 mm/s e espessura de camada a 0,1 mm.

As amostras foram mantidas em sacos hermeticamente fechados em temperatura ambiente e analisadas no dia da fabricação, com 7 dias de estoque e com 21 dias, a fim de acompanhar o padrão de cristalinidade, verificar se ocorreu cristalização secundária do PHBV e do PLA na blanda, determinar o grau de cristalinidade do material e a distância interplanar (d_{hkl}) dos cristais de PHBV.

O grau de cristalinidade (X_c) das amostras foi calculado pelo método de separação simples de área, segundo a Equação 1 (CAROLINO, 2017):

Equação 1:

$$X_c = \frac{A_c}{(A_c + A_a)} * 100$$

onde, A_c é a área integrada dos picos de difração e A_a é a área integrada sob o alo amorfo, como mostrado na Figura 13.

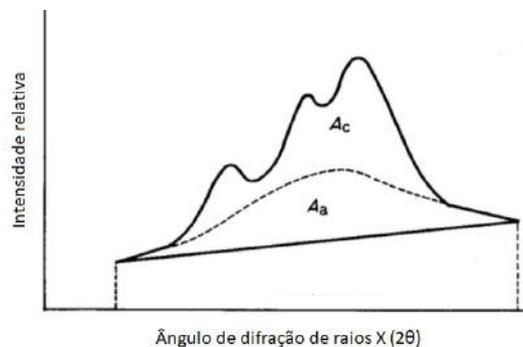


Figura 13: Separação das áreas cristalinas e não cristalinas em difratograma genérico (Adaptado de CAROLINO (2017)).

A distância interplanar (d_{hkl}) dos planos (020) (110) e (002) do PHBV foi calculada pela Lei de Bragg (Equação 2:).

Equação 2:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta)$$

onde n é a ordem de reflexão (qualquer número inteiro), λ é o comprimento de onda da fonte ($\lambda_{Cu} = 1,542\text{\AA}$) e θ é o ângulo do feixe difratado (obtido no difratograma) (CANEVAROLO JR., 2017).

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro foi obtido utilizando um Spectrum 100 (PerkinElmer) com cristal de ZnSe e acessório de reflectância total atenuada (ATR) entre 2000 e 550 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra. Os corpos de prova foram produzidos via FDM nos níveis mínimos de velocidade de impressão e de espessura de camada ($V = 40 \text{ mm/s}$ e $EC = 0,1 \text{ mm/s}$) com dimensões de 20 x 20 x 3 mm com a dimensão 20 x 20 no plano xy (representado na Figura 11).

As amostras foram mantidas em sacos hermeticamente fechados em temperatura ambiente e analisadas com 0, 7 e 21 dias de estoque à temperatura ambiente com o intuito de analisar a mudança da cristalinidade do material.

4.3.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises de DSC foram realizadas na máquina Hitachi – DSC 7020 Thermal Analysis system no Laboratório de Catálises para Polimerização, Reciclagem e Polímeros Biodegradáveis (LCPRB) no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA), UFRJ. A análise foi feita segundo a norma ASTM D3418-15 para verificar as temperaturas de transição das amostras produzidas via FDM nos níveis mínimos de velocidade de impressão (40 mm/s) e de espessura de camada (0,1 mm) com menos de 7 dias de estoque. Foram impressas duas camadas (do código gerado para a análise de DRX) de cada amostra e essas foram cortadas com alicate em pedaços de aproximadamente 1,7 x 0,64 x 2,7 mm com aproximadamente 10 mg. As amostras analisadas foram o PHBV, PLA, 25PHBV e 75PHBV.

As análises consistiram em dois ciclos de aquecimento e resfriamento sob atmosfera de N_2 a uma taxa de 50 mL/min, como segue. No primeiro ciclo de aquecimento, as amostras foram aquecidas de 25°C até 210°C a uma taxa de 10°C/min, mantendo a 210°C por 5 minutos. Em seguida, um resfriamento a uma taxa de 10°C/min até -40°C foi feito e foi mantido a -40°C por 5 minutos. O segundo ciclo de aquecimento foi conduzido de -40°C até 210°C a 10°C/min.

A primeira curva fornece informações referentes ao material na sua condição real pós-processamento e a curva do segundo ciclo de aquecimento, ao material com

a história térmica apagada. Foi possível obter a temperatura de cristalização (T_c) no aquecimento, a temperatura de fusão (T_f) e a temperatura de transição vítrea (T_g), assim como a entalpia de fusão (ΔH_f) e de cristalização (ΔH_c) no aquecimento do material.

O grau de cristalinidade (X_c) foi calculado no primeiro aquecimento, para analisar o material pós-processamento, considerando a entalpia de fusão da amostra (ΔH_f), a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino (ΔH_f^0), a entalpia de cristalização no aquecimento (ΔH_c) – se houver – e a fração mássica do polímero em questão (W_{PHBV} ou W_{PLA}) presente na amostra, segundo a Equação 3 (se houve cristalização no primeiro aquecimento) ou Equação 4 (se não houve cristalização no primeiro aquecimento):

Equação 3:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{W \times \Delta H_f^0} \times 100$$

Equação 4:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{W \times \Delta H_f^0} \times 100$$

A entalpia de fusão do PHBV 100% cristalino foi considerada igual ao do PHB 100% cristalino, 146 J/g, uma vez que na proporção de (3HV) do PHBV usado neste trabalho (4%), as cadeias de (3HV) não interferem na formação dos cristais de (3HB) (CHENG & SUN, 2009). Para o PLA, a entalpia de fusão é dada por 93 J/g (ABDELWAHAB *et al.*, 2012).

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das blendas 25PHBVp, 75PHBV e 75PHBVp produzidas por FDM (nos níveis mínimos de impressão) foram analisadas com 7 dias de estoque em microscópio eletrônico de varredura Tescan VEGA3 (República Tcheca) a uma voltagem de aceleração de 15 Kv, do programa de engenharia metalúrgica e de materiais (PEMM/COPPE/UFRJ). As peças foram fraturadas em nitrogênio líquido e metalizadas no dia da análise.

A morfologia das blendas 25PHBV e 63PHBVp e o padrão de impressão das blendas 25PHBV, 25PHBVp, 75PHBV, 75PHBVp e 63PHBVp produzidas por FDM (nos níveis mínimos de impressão) e estocadas já fraturadas e metalizadas por 7

meses foram analisados em uma Inspect 550 – FEY Company, a uma voltagem de aceleração de 10 kV, do Centro de Caracterização de Nanotecnologia (CENANO) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

4.3.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A fim de avaliar a estabilidade térmica das amostras PHBV, PLA, 25PHBV e 75PHBV fabricadas por FDM, a medida de variação de massa em função da temperatura foi acompanhada em uma Perkin Elmer Pyris1 Thermogravimetric Analyzer no Laboratório de Termoanálises e de Reologia (LABTeR) na Escola de Química, UFRJ. O analisador termogravimétrico foi mantido sob atmosfera de nitrogênio (N₂) com vazão de 20 mL/min e foi feito um aquecimento de 23°C até 800°C a 10°C/min.

Os corpos de prova foram fabricados nos níveis mínimos de velocidade de impressão (40 mm/s) e de espessura de camada (0,1 mm/s). Foram impressas duas camadas do código do corpo de prova usado para o DRX, que foram cortadas com alicate em pedaços de aproximadamente 1,7 x 0,64 x 2,7 mm. As amostras foram mantidas por mais de 21 dias em estoque à temperatura ambiente. Aproximadamente 5 mg das amostras foram analisadas.

4.3.6 Teste de flexão em três pontos

O teste de flexão em três pontos foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Materiais Poliméricos no Instituto Nacional de Tecnologia (INT) em máquina universal EMIC, modelo DL 3000, utilizando célula de carga de 1 kN.

O ensaio foi realizado para avaliação da influência dos parâmetros de composição da blenda PHBV/PLA e da porcentagem de plastificante, além dos parâmetros de impressão (velocidade de impressão e espessura de camada) planejados nas propriedades de flexão das peças fabricadas por FDM.

O ensaio seguiu a norma ASTM D790-17 – “*Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*”. Foram fabricados dois corpos de prova por impressão, nas condições descritas na matriz gerada no planejamento de experimento, e estocados por mais de 21 dias em sacos plásticos hermeticamente fechados. Além dos corpos de prova do planejamento, também foram fabricados para o teste corpos de prova de PLA puro, nas condições mínima e máxima dos parâmetros de impressão, e de PHBV nas condições máximas.

O procedimento A e o tipo II da norma foram adotados para este trabalho. A velocidade de avanço do travessão foi de 1,5 mm/min, com distância entre os apoios de 54,4 mm, temperatura de $23 \pm 5^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 0,5 \%$. O módulo de elasticidade de flexão e a tensão máxima de flexão foram calculados de acordo com a norma ASTM D790-17 e avaliados estatisticamente pelo programa *Statistica*.

4.3.7 Acurácia dimensional relativa

Os corpos de prova impressos para o ensaio de flexão foram usados para analisar a acurácia dimensional antes do ensaio. As dimensões medidas foram a largura e a altura, que foram projetadas no modelo virtual com 12,7 e 3,2 mm, respectivamente. Foram medidos em três pontos diferentes para cada dimensão da peça e foi feita a média. A acurácia dimensional relativa para cada dimensão foi calculada segundo a Equação 5:

Equação 5:

$$Ac = \frac{M_i - M_p}{M_p}$$

onde M_i é a medida da dimensão da peça impressa e M_p é a medida da dimensão da peça projetada, tanto para a altura (AA) quanto para a largura (AL).

4.4 Resumo das análises realizadas

A Tabela 9 apresenta o resumo das análises realizadas de acordo com as amostras, dias de estocagem das blendas e nível dos parâmetros de impressão utilizados – sendo (-1) o nível mínimo, (1) o nível máximo e todos os níveis incluem o mínimo, máximo e o ponto central (0).

Tabela 9: Resumo das análises realizadas.

Análises\ Amostras	Parte I					Parte II		
	DRX	FTIR	DSC	MEV	TGA	Flexão	Acurácia	MEV
PHBV	X	X	X		X	X	X	
PLA	X	X	X		X	X	X	
25PHBV	X	X	X	X	X	X	X	X
25PHBVp	X	X		X		X	X	X
75PHBV	X	X	X	X	X	X	X	X
75PHBVp	X	X		X		X	X	X
63PHBVp	X	X		X		X	X	X
Nível dos parâmetros de impressão	(-1)	(-1)	(-1)	(-1)	(-1)	Todos	Todos	(-1)
Estocagem das blendas (dias)	0, 7 e 21	0, 7 e 21	<7	7	>21	>21	21	>21

5 Resultados e Discussões – Parte I

Primeiramente, o estudo da cristalização secundária foi feito com o intuito de definir quantos dias seriam necessários para estocar as blendas antes de realizar os ensaios mecânicos previstos no planejamento fatorial. Desta forma, com esse estudo, esperou-se definir em quantos dias a cristalização secundária cessaria e estudar a miscibilidade e propriedade térmica das amostras impressas com níveis mínimos de impressão ($v = 40 \text{ mm/s}$ e $EC = 0,1 \text{ mm}$).

5.1 Difração de Raios-X (DRX)

O padrão de difração de raios X das peças produzidas via FDM com os níveis mínimos de impressão ($V=40 \text{ mm/s}$ e $EC=0,1 \text{ mm/s}$) estão apresentadas nas Figura 14 e Figura 15. Foi escolhido analisar até 21 dias de estoque, pois o difratograma apresentou mudanças com 7 dias e, com 21 dias, não apresentou mudanças significativas. Somente o PHBV foi avaliado no dia da fabricação e após 40 dias de estoque e o PLA foi avaliado no dia da fabricação e com aproximadamente 5 meses de estoque.

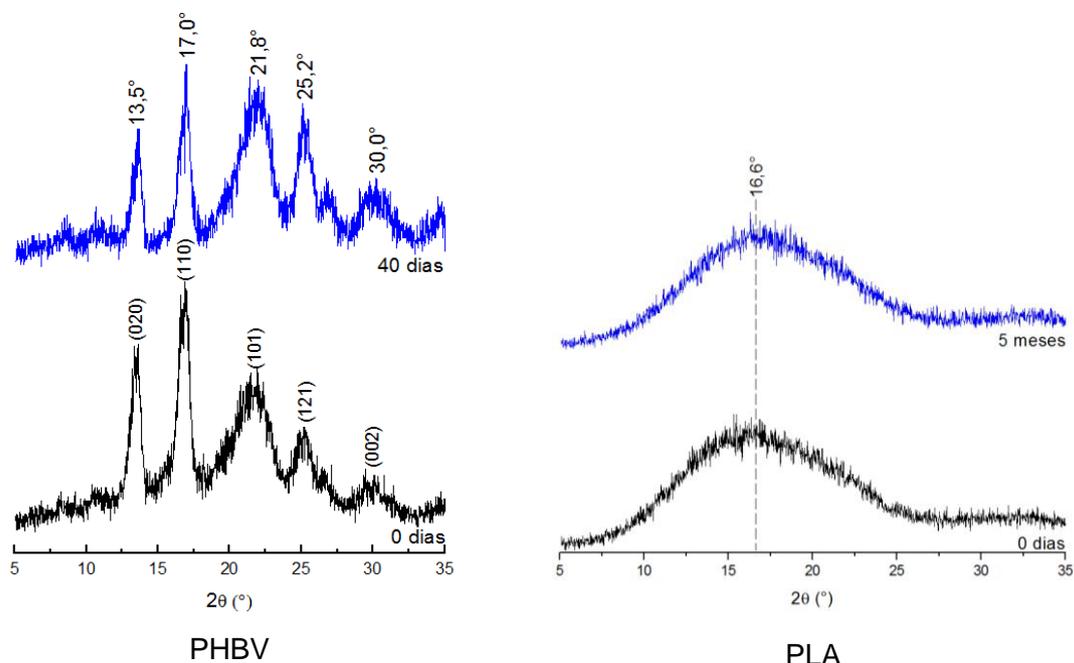


Figura 14: Difratograma de Raios-X das amostras de PHBV e de PLA sem plastificante em função do tempo de estocagem em temperatura ambiente.

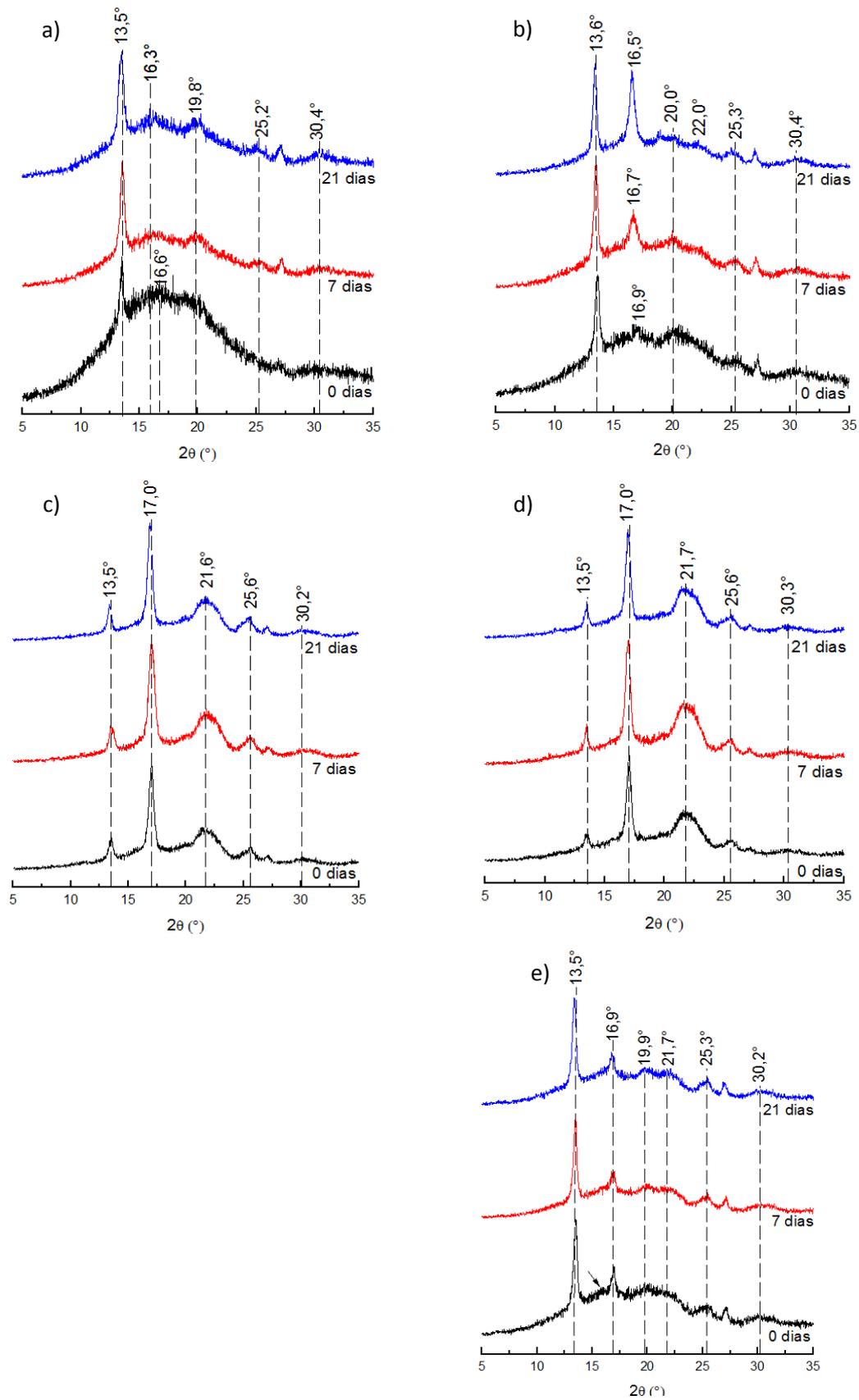


Figura 15: Difratoograma de Raios-X das blendas: a)25PHBV; b)25PHBVp; c)75PHBV;d)75PHBVp; e)63PHBVp em função do tempo de estocagem em temperatura ambiente.

A Tabela 10 apresenta as distâncias interplanares (d_{hkl}) medidas a partir dos ângulos do feixe difratado correspondentes aos planos cristalográficos (020), (110) e (002) do PHBV e o grau de cristalinidade (X_c) de todas as amostras com 0, 7 e 21 dias de estoque.

Tabela 10: Distâncias interplanares dos planos (020), (110) e (002) e grau de cristalinidade (X_c) do PHBV com 0 e 40 dias de estoque e das blendas com 0, 7 e 21 dias de estoque em temperatura ambiente.

Amostras	Grau de Cristalinidade, X_c (%)	d_{hkl} (Å)		
		(020)	(110)	(002)
PHBV_0dias	51,3	6,56	5,22	3,04
PHBV_40dias	86,3	6,51	5,22	3,04
25PHBV_0dias	6,9	6,56	-*	-
25PHBV_7 dias	15,8	6,51	-*	2,94
25PHBV_dia21	15,3	6,56	-*	2,94
25PHBVp_0dias	13,1	6,51	-*	-
25PHBVp_7dias	17,6	6,56	-*	2,92
25PHBVp_21dias	23,3	6,56	-*	2,93
75PHBV_0dias	38,1	6,51	5,22	2,96
75PHBV_7dias	42,3	6,51	5,22	2,94
75PHBV_21dias	45,8	6,61	5,25	2,94
75PHBVp_0dias	34,2	6,56	5,22	2,96
75PHBVp_7dias	38,3	6,56	5,25	2,95
75PHBVp_21dias	36,0	6,56	5,25	2,95
63PHBVp_0dias	18,7	6,56	5,25	2,94
63PHBVp_7dias	24,8	6,61	5,28	2,93
63PHBVp_21dias	23,3	6,61	5,28	2,93

*Planos possivelmente referentes aos cristais do PLA.

O difratograma do PLA no dia da fabricação apresentou uma estrutura predominantemente amorfa, com um halo amorfo centrado em aproximadamente $2\theta = 16,6^\circ$. A resolução do DRX não detecta ordenação local, por isso, provavelmente, exibiu um halo amorfo para o PLA, mesmo este tendo algum grau de ordenação. Mais

a frente também será discutida a cristalinidade dos materiais por FTIR, que é sensível ao ambiente molecular local (NA *et al.*, 2011). ZHANG & THOMAS (2011) também encontraram um halo amorfo no difratograma do PLA processado por moldagem por compressão e resfriado rapidamente. No caso deste trabalho, o material impresso via FDM passou pelo bico de extrusão a 220°C e foi resfriado à temperatura ambiente ao entrar em contato com o ar e em seguida com a plataforma de impressão sem aquecimento. Devido ao pequeno diâmetro do filamento extrudado, pode-se considerar que o PLA sofreu um resfriamento rápido. Mesmo após 5 meses de estoque à temperatura ambiente, o difratograma do PLA continuou apresentando um halo amorfo centrado em $2\theta \sim 16,6^\circ$, indicando que possivelmente não ocorreu cristalização secundária.

O perfil de difração do PHBV, que contém 4% de (3HV), cristaliza na estrutura cristalina do PHB, que apresenta célula unitária ortorrômbica e conformação helicoidal de cadeia (BLUHM *et al.*, 1986, KUNIOKA *et al.*, 1989). Os planos cristalográficos (hkl) principais do PHBV analisados no dia da fabricação (020), (110), (101), (121) e (002) referentes aos picos de difração $2\theta = 13,5^\circ, 17,0^\circ, 21,8^\circ, 25,2^\circ$ e $30,0^\circ$, respectivamente (OLIVEIRA *et al.*, 2006), estão indicados na Figura 15. Após estocagem de 40 dias, pôde-se observar que o PHBV não apresentou mudança no seu padrão de difração, o que demonstra que a estrutura cristalina não mudou com o tempo, apesar de ter aumentado cerca de 68% seu grau de cristalinidade. Entretanto, a intensidade relativa dos picos de difração variou, sinalizando possivelmente uma reorganização das cadeias poliméricas da parte amorfa que formaram novas células unitárias nas direções referentes aos respectivos picos de difração. O mesmo pode-se dizer das blendas que apresentaram variações das intensidades relativas de seus picos.

Analisando os difratogramas do dia da fabricação das blendas (0 dia), pôde-se observar que as blendas com maior teor de PHBV (75PHBV e 75PHBVp) exibiram padrões de difração semelhantes ao PHBV, enquanto que as com maior teor de PLA (25PHBV e 25PHBVp) exibiram um perfil de difração com halo amorfo mais evidente, similar ao PLA. A blenda 63PHBVp exibiu o padrão de difração semelhante ao PHBV e também foi possível visualizar o halo amorfo do PLA.

As intensidades relativas dos picos principais das blendas variaram de acordo com o teor de PLA, o que pode ser um indício de que houve mudança da quantidade de cristais nas direções mencionadas devido à presença do PLA.

Pôde-se observar no difratograma do 25PHBV com 0 dia a existência de um pico de baixa intensidade em $2\theta \sim 16,6^\circ$ sobreposto ao halo amorfo. Possivelmente, este pico pode estar relacionado à cristalização na forma α ou α' do PLA referente ao

plano (200) e/ou (110), pois, segundo KAWAI *et al.* (2007), o PLA cristaliza na forma α quando o pico de difração ocorre em $2\theta=16,7^\circ$ (célula cristalina ortorrômbica) ou α' quando ocorre em $2\theta=16,5^\circ$ (célula cristalina hexagonal). Como o difratograma apresentou muito ruído e o pico possui baixa intensidade, não foi possível identificar com exatidão seu ângulo de difração. Com o estoque de 7 e 21 dias, notou-se que o halo amorfo diminuiu – ou seja, o grau de cristalinidade aumentou, como pode ser verificado na Tabela 10 – e os picos em $2\theta = 19,8^\circ$, $25,2^\circ$ e $30,4^\circ$ foram sobressaltados no difratograma. Os picos em $2\theta = 25,2^\circ$ e $30,4^\circ$ possivelmente estão relacionados aos cristais da forma α do PHBV (célula unitária ortorrômbica com conformação em hélice esquerda 2₁) e o pico em $2\theta = 19,8^\circ$ provavelmente também está relacionado ao PHBV, mas à forma β (conformação zigzag planar) (YANG *et al.*, 2017). O pico de baixa intensidade em $2\theta \sim 16,3^\circ$, visto com 7 e 21 dias de estoque, possivelmente está relacionado à forma α' do PLA (KAWAI *et al.*, 2007). O tempo de estocagem contribuiu para o crescimento de cristais do PHBV e a presença de PHBV possivelmente agiu como agente nucleante, contribuindo para a cristalização do PLA. Também se pôde verificar que a presença de PLA influenciou o crescimento de cristais de PHBV em uma direção que o PHBV puro não apresentou, visto pelo pico de difração $2\theta = 19,8^\circ$ referente à forma β , que não ocorre no PHBV puro.

A blenda com 25% de PHBV e plastificante (25PHBVp) exibiu um halo amorfo com 0 dias de estocagem menor do que na blenda sem plastificante (25PHBV). Possivelmente, o plastificante facilitou a movimentação das cadeias poliméricas para formação dos cristais durante a etapa de processamento, o que pode ser verificado pelo grau de cristalinidade (Tabela 10), que para o 25PHBVp foi 13,1% e para o 25PHBV foi 6,9%. Com 7 dias de estoque, o grau de cristalinidade do 25PHBVp aumentou 34% em relação ao com 0 dia e mais 32% em relação ao com 7 dias, ao passo que o grau de cristalinidade do 25PHBV com 7 dias aumentou 130% em relação ao com 0 dias e manteve-se constante com 21 dias. Esse resultado indica que é provável que o plastificante tenha atuado em um primeiro momento facilitando a cristalização quase completa do PHBV já nos primeiros dias de estocagem. O pico em $2\theta=16,9^\circ$ do 25PHBVp com 0 dias possivelmente refere-se ao plano (110) do PHBV. Com o estoque de 7 e 21 dias, provavelmente este pico ficou sobreposto pelo pico de difração do PLA. Com o tempo de estocagem, a presença do plastificante facilitou a cristalização do PLA, aumentando a intensidade deste pico de difração. Na blenda 25PHBVp também pôde-se observar o pico em $2\theta = 20,0^\circ$ referente à forma β do PHBV, indicando que a presença do PLA com plastificante também influenciou a cristalização do PHBV nessa conformação.

A blenda com 75% de PHBV (75PHBV) exibiu o mesmo padrão de difração do PHBV puro com um grau de cristalinidade menor (38,1%), provavelmente devido à presença do PLA, que pode ter dificultado a formação dos cristais de PHBV. Analisando este difratograma não foi possível visualizar os picos de difração referentes aos cristais de PLA encontrados nas blendas 25PHBV e 25PHBVp. O grau de cristalinidade do 75PHBV aumentou apenas 11% com 7 dias de estoque e com 21 dias aumentou 8% em relação ao com 7 dias, indicando que a cristalização foi praticamente completa logo nos primeiros dias de estocagem. O padrão de difração também se manteve constante com a estocagem.

A adição de plastificante na blenda com 75% de PHBV (75PHBVp) não facilitou a cristalização como na blenda com 25% de PHBV e o padrão de difração exibido para todos os dias de estocagem foi o mesmo observado para o 75PHBV, ou seja, o mesmo do PHBV puro. O grau de cristalinidade do 75PHBVp foi 10% menor (34,2%) do que o da blenda sem plastificante (75PHBV) e, assim como na blenda sem plastificante, permaneceu praticamente constante durante a estocagem.

Pelos resultados obtidos, o plastificante provavelmente teve maior interação com as cadeias de PLA, pois a blenda com maior teor de PLA com plastificante (25PHBVp) apresentou maior cristalização em relação a sem plastificante (25PHBV), além de ter apresentado um aumento da cristalinidade com 7 e com 21 dias e, além disso, a blenda com maior teor de PHBV com plastificante (75PHBVp) obteve um grau de cristalinidade inferior à blenda sem plastificante.

A blenda com 63% de PHBV com plastificante (63PHBVp) com 0 dias de estoque apresentou baixo grau de cristalinidade (18,7%) comparado às blendas com 75% de PHBV com plastificante (34,2%). O padrão de difração da blenda para todos os dias analisados foi semelhante ao do PHBV com o surgimento do pico em $2\theta=19,9^\circ$ provavelmente referente à forma β do PHBV, como ocorreu na blenda com 25% de PHBV. O grau de cristalinidade da blenda 63PHBVp com 7 dias de estoque aumentou 33% e com 21 dias apresentou estabilidade de cristalização. Nesse caso, o menor teor de plastificante (5% m/m) pode ter contribuído para a menor movimentação das cadeias e, conseqüentemente, apresentou menor grau de cristalinidade.

As medidas do espaçamento $d_{(020)}$ e $d_{(110)}$ foram as mesmas para as blendas e para o PHBV, indicando que todas as blendas apresentaram mesma distância interplanar entre os planos (020) e (110) que o PHBV, que permaneceu constante mesmo com estoque de 21 dias para as blendas e 40 dias para o PHBV (com exceção das blendas com 25% de PHBV que não foi possível ver os picos de difração referentes ao plano (110)).

A distância entre os planos (002) (d_{002}) também foi a mesma para todas as amostras mesmo depois da estocagem, com exceção das blendas com menor teor de PHBV, cujos picos referentes ao plano (002) foram vistos somente após 7 dias de estoque. Isso pode ser um indício da cristalização secundária do PHBV, com a formação de novas células unitárias crescendo na direção [002]. KUNIOKA e colaboradores (1989) encontraram os mesmos valores de d_{hkl} apresentados neste trabalho para o PHBV com 0 a 37% de (3HV), confirmando seus resultados.

5.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As Figura 16 e Figura 17 apresentam os espectros de FTIR da região de 2000-550 cm^{-1} do PLA e do PHBV puros, respectivamente, e as Figura 18, Figura 19 e Figura 20, das blendas. Todas as amostras foram produzidas via FDM nos níveis mínimos de impressão ($V= 40 \text{ mm/s}$ e $EC = 0,1\text{mm/s}$). As amostras foram analisadas nas mesmas condições do item 5.1.

As Tabela 11 e Tabela 12 resumam as principais bandas de vibração relacionadas ao tipo de estiramento das ligações presentes no PHBV e no PLA, respectivamente.

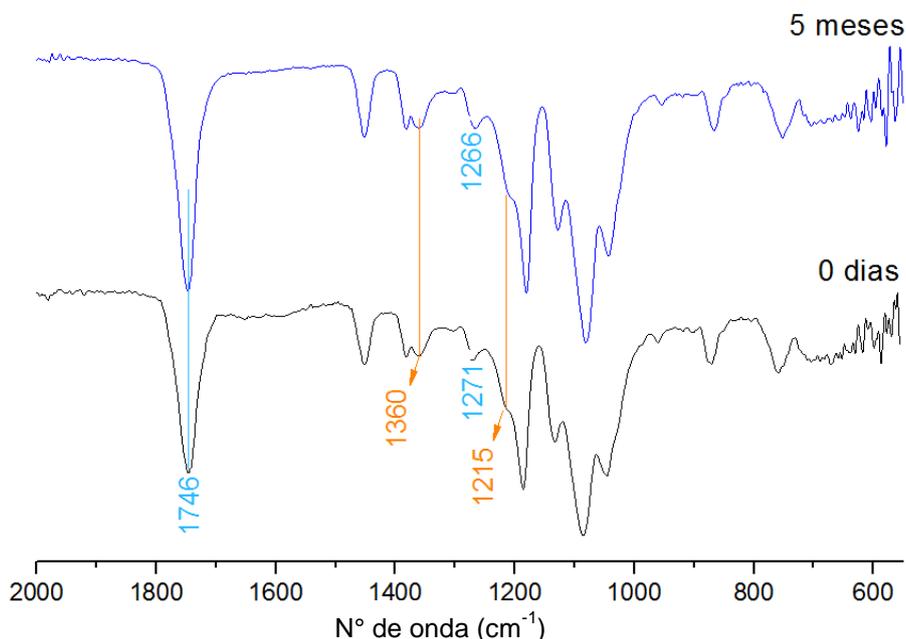


Figura 16: Espectro de FTIR de 2000-550 cm^{-1} do PLA puro em função do tempo de estocagem à temperatura ambiente.

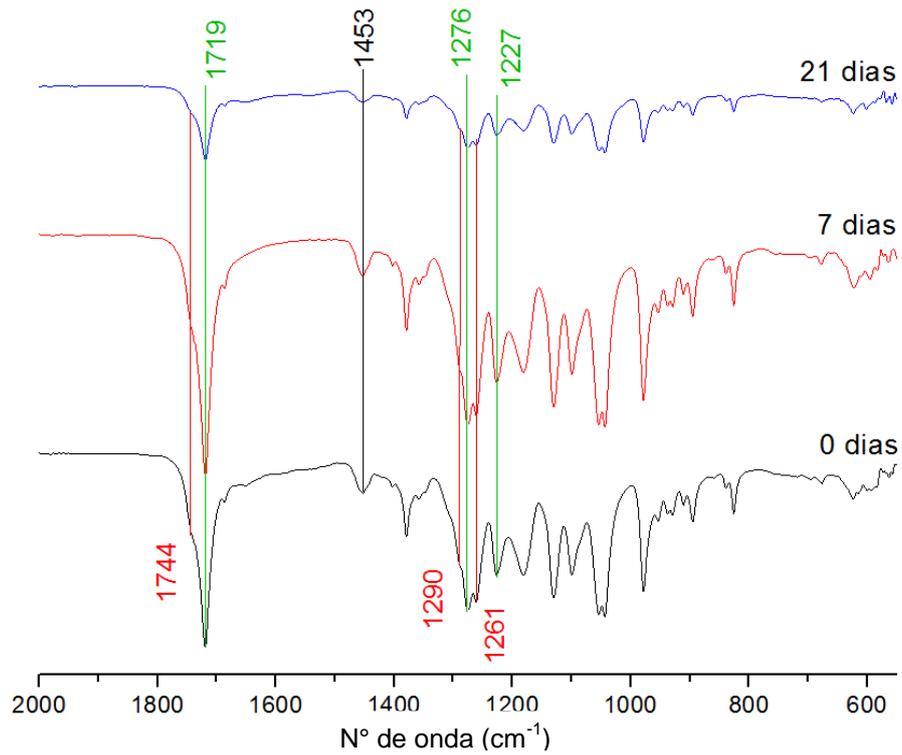


Figura 17: Espectro de FTIR de 2000-550 cm^{-1} do PHBV puro em função do tempo de estocagem à temperatura ambiente.

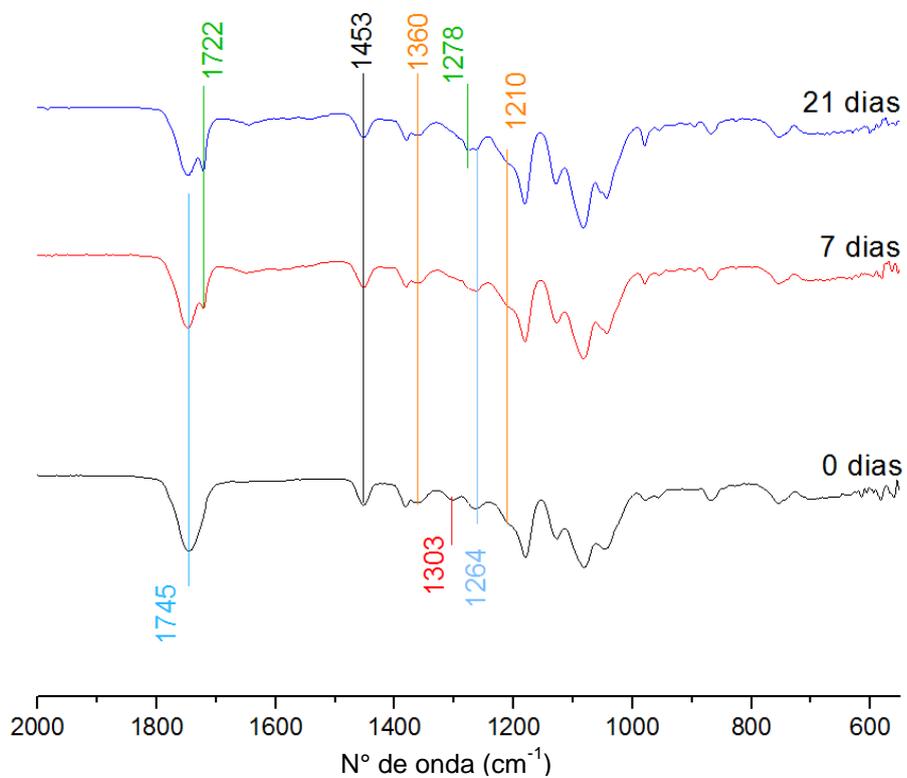


Figura 18: Espectro de FTIR de 2000-550 cm^{-1} do 25PHBV em função do tempo de estocagem à temperatura ambiente.

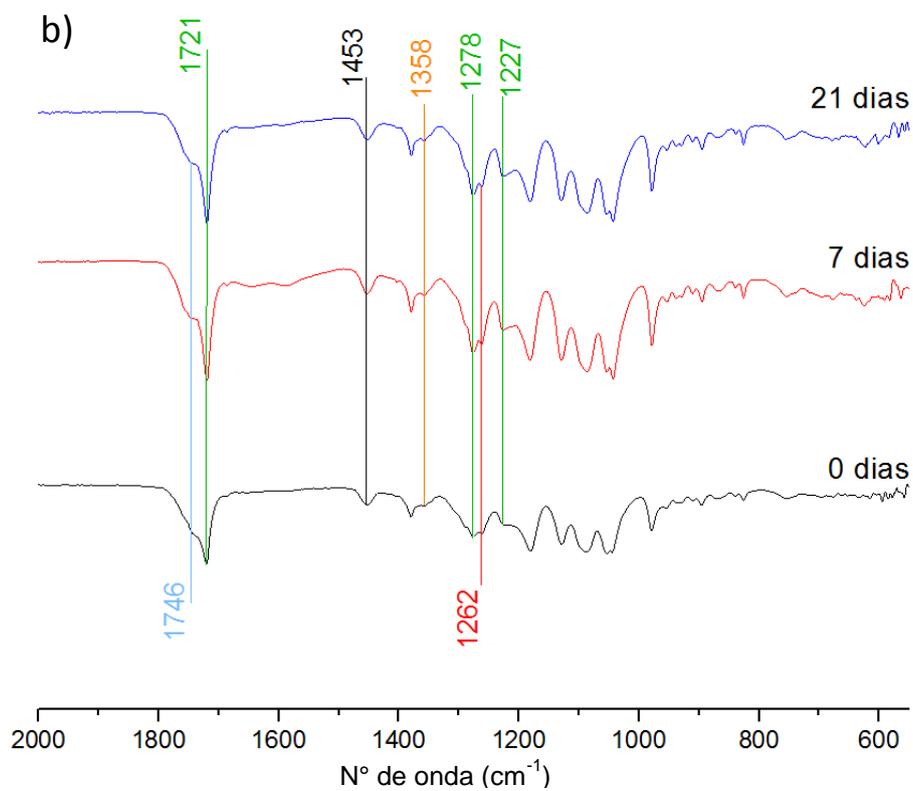
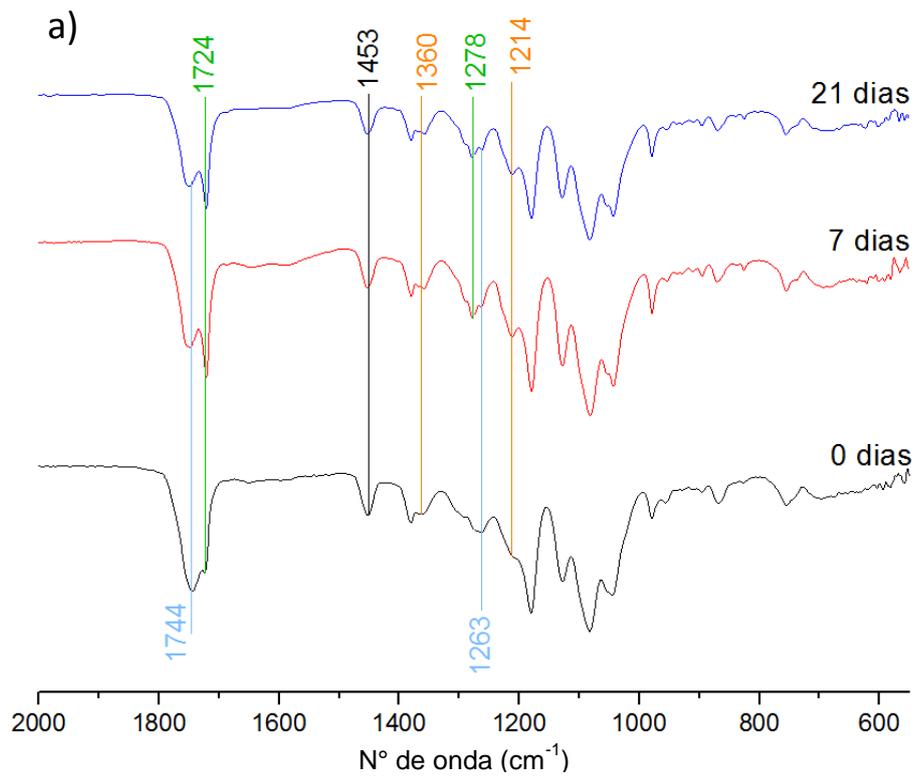


Figura 19: Espectro de FTIR de 2000-550 cm^{-1} do: a) 25PHBVp; b) 75PHBV em função do tempo de estocagem à temperatura ambiente.

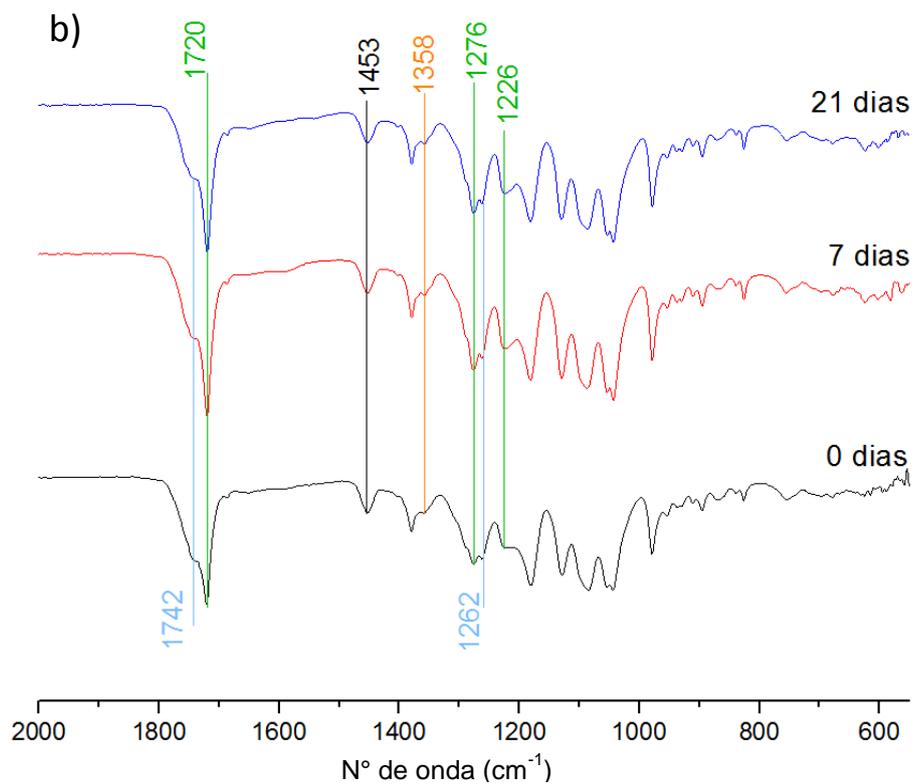
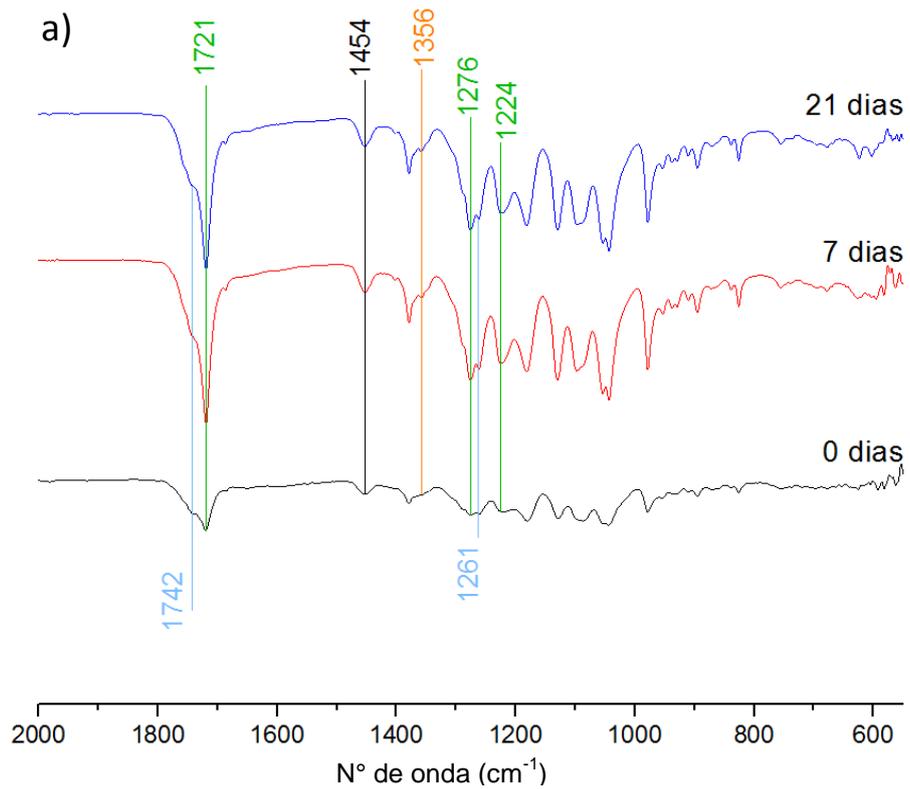


Figura 20: Espectro de FTIR de $2000\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ do: a) 75PHBVp; b) 63PHBVp em função do tempo de estocagem à temperatura ambiente.

Tabela 11: Relação das principais bandas de vibração observadas no espectro de FTIR e os respectivos modos de vibração das ligações no PHBV.

Banda literatura (cm ⁻¹)	Banda encontrada com 0 dias de estoque (cm ⁻¹)	PHBV*
1741	1744 (ombro)	Vibração do C=O (A)
1724	1719	Vibração do C=O (C)
1453	1453	Modo de dobramento do grupo CH ₂ (R)
1302	1290 (ombro)	Modo de deformação angular fora do plano do CH ₂ (A)
1280	1276	Modo de deformação angular fora do plano do CH ₂ (C)
1258	1261	Modo de deformação angular fora do plano do CH ₂ (A)
1230	1227	Grupo conformacional CH ₂ da cadeia helicoidal (C)

(A): PHBV amorfo; (C): PHBV cristalino; (R): pico de referência do PHBV.

*CHENG *et al.*, 2009.

Tabela 12: Relação das principais bandas de vibração observadas no espectro de FTIR os respectivos modos de vibração das ligações no PLA.

Banda literatura (cm ⁻¹)	Banda encontrada com 0 dias de estoque (cm ⁻¹)	PLA**
1744	1746	Estiramento C=O (A)
1450	-	Deformação assimétrica do CH ₃
1356	1360	Deformação do CH e deformação simétrica do CH ₃ (C)
1265	1271	Estiramento C–O–C + deformação do CH (A)
1210	1215 (ombro)	Estiramento C–O–C (C)

(A): PLA amorfo; (C): PLA cristalino.

**FURUKAWA *et al.*, 2007.

A partir dos espectros de FTIR, foi possível analisar qualitativamente a evolução das bandas de vibração da parte cristalina e amorfa do PHBV e do PLA.

A banda em 1453 cm⁻¹ foi considerada como sendo uma banda de referência por XU *et al.* (2002) para analisar a cristalinidade do PHB, pois esta não apresentou

mudanças com a cristalinidade do material. Desta forma, as intensidades das bandas de PHBV analisadas neste trabalho foram relativas à intensidade da banda em 1453 cm^{-1} .

O espectro do PLA revelou uma banda em 1360 cm^{-1} e um ombro em 1215 cm^{-1} referentes à parte cristalina, sendo que a banda em 1755 cm^{-1} , que também é da parte cristalina (FURUKAWA *et al.*, 2007), não apareceu. Apesar do DRX do PLA ter mostrado um material amorfo, a análise de FTIR indicou que existe um grau baixo de ordenação no material. Com estocagem de 5 meses, o espectro de PLA não apresentou diferença em relação ao espectro com 0 dias de estoque, indicando que o PLA puro não apresentou mudança de cristalinidade, assim como visto pelo DRX.

O PHBV apresentou as bandas referentes à parte cristalina bem definidas, ao passo que as referentes à parte amorfa, em 1744 cm^{-1} e em 1290 cm^{-1} , revelaram-se como ombros. Com a estocagem de 7 e 21 dias, o espectro apresentou as bandas principais com a mesma intensidade relativa em comparação ao espectro do PHBV com 0 dias de estoque, não sendo possível analisar uma cristalização secundária qualitativa do PHBV pela análise de FTIR.

No espectro da blenda 25PHBV foi possível visualizar o surgimento da banda cristalina do PHBV em 1722 cm^{-1} somente com 7 dias de estoque, e em 1278 cm^{-1} com 21 dias. Também foi visto que a banda em 1303 cm^{-1} referente à parte amorfa do PHBV aparece somente com 0 dias de estoque. As bandas relacionadas à parte cristalina do PLA (1360 cm^{-1} e 1210 cm^{-1}) também aparecem no espectro e suas intensidades aumentam com o tempo de estocagem. Esse resultado pode ser um indicativo da cristalização secundária do PHBV com a estocagem do material e que o PLA também apresenta uma parte cristalina na blenda.

Pelo espectro do 25PHBVp, a presença do plastificante na blenda induziu o aparecimento da banda em 1724 cm^{-1} referente à parte cristalina com 0 dias de estocagem e em 1278 cm^{-1} com 7 dias. Comparando esses resultados com o grau de cristalinidade obtido pelo DRX, de fato a blenda com plastificante apresenta uma cristalinidade maior do que a sem plastificante em um momento inicial com 0 dias de estoque, o que pode ser um indício que o plastificante para esse teor de PHBV facilitou a movimentação das cadeias para formação de cristais. As bandas relacionadas à parte cristalina do PLA também apareceram no espectro, indicando que o PLA apresenta um grau baixo de cristalinidade.

A blenda contendo 75% de PHBV (75PHBV) apresentou as três bandas de vibração relacionadas à parte cristalina do PHBV (1721 cm^{-1} , 1278 cm^{-1} e 1227 cm^{-1}), que exibiram um aumento pouco significativo da intensidade com a estocagem. Já a banda da parte cristalina do PLA em 1358 cm^{-1} apareceu como um ombro, e a outra

banda em 1215 cm^{-1} não foi possível ser vista, indicando a baixa participação do PLA na cristalinidade da blenda.

A adição de plastificante na blenda com 75% de PHBV (75PHBVp) impactou no espectro de FTIR comparado à blenda sem plastificante (75PHBV) ao analisar a intensidade da banda referente à parte cristalina do PHBV (1227 cm^{-1}) comparada com a banda de referência (1453 cm^{-1}). Este resultado corroborou com as observações feitas a partir do DRX – o 75PHBVp apresentou intensidade relativa da parte cristalina menor do que as encontradas no 75PHBV.

A blenda 63PHBVp apresentou um espectro próximo aos das blends com maior teor de PHBV.

Para analisar a miscibilidade entre os biopolímeros PHBV e PLA, as bandas de vibração analisadas do PLA foram em 1755 cm^{-1} (estiramento da carbonila da parte cristalina) e em 1745 cm^{-1} (estiramento da carbonila da parte amorfa) e do PHBV em 1718 cm^{-1} (vibração do grupo carbonila da parte cristalina) e em 1740 cm^{-1} (vibração do grupo carbonila da parte amorfa), como proposto por ZHANG & THOMAS (2011).

A Figura 21 apresenta o espectro de FTIR de 1850 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} de todas as composições produzidas via FDM com 21 dias de estoque para observar estas bandas de vibração na condição em que os testes de flexão foram realizados.

O PLA apresentou somente a banda da parte amorfa bem definida e o PHBV somente da parte cristalina bem definida, com a banda referente à parte amorfa aparecendo como um alargamento do pico em 1719 cm^{-1} . As blends exibiram as bandas vistas nos espectros do PHBV e do PLA com as intensidades variando com a razão da composição.

As blends contendo 25% de PHBV obtiveram seus espectros diferentes das outras blends com os dois picos bem definidos. Pôde-se notar que a banda referente à vibração da carbonila cristalina do PHBV deslocou seu posicionamento de 1719 cm^{-1} para 1722 cm^{-1} e a banda em 1746 cm^{-1} tornou-se mais larga comparada à banda no PLA puro, exibindo um ombro em 1757 cm^{-1} .

Para as blends 63PHBVp, 75PHBV e 75PHBVp, os espectros de FTIR revelaram ambos os picos do PHBV e do PLA puros (1719 cm^{-1} e 1746 cm^{-1} , respectivamente), além do ombro em 1757 cm^{-1} mais bem definido.

A presença do plastificante não teve influência na posição dos picos. Somente na blenda 25PHBVp a banda referente a parte cristalina do PHBV aparece com maior intensidade relativa do que no espectro da blenda sem plastificante.

Segundo ZHANG & THOMAS (2011), esses resultados indicam que houve uma interação molecular entre o PLA e o PHBV mais evidente nas blends 25/75 PHBV/PLA (25PHBV e 25PHBVp), apesar do PLA e do PHBV serem geralmente

imiscíveis. Os autores atribuíram esse resultado a uma possível reação de transesterificação entre o PLA e o PHBV durante o processamento. ZHANG *et al.* (1996) também atribuíram seus resultados de estudo de DSC de blendas de PHB/PLA a uma possível reação de transesterificação, que consistiu em uma copolimerização em blocos *in situ*. Segundo os autores, os copolímeros formados, apesar de limitados em quantidade, provavelmente agiram como compatibilizantes entre os dois polímeros, aumentando a miscibilidade da blenda PLA/PHB.

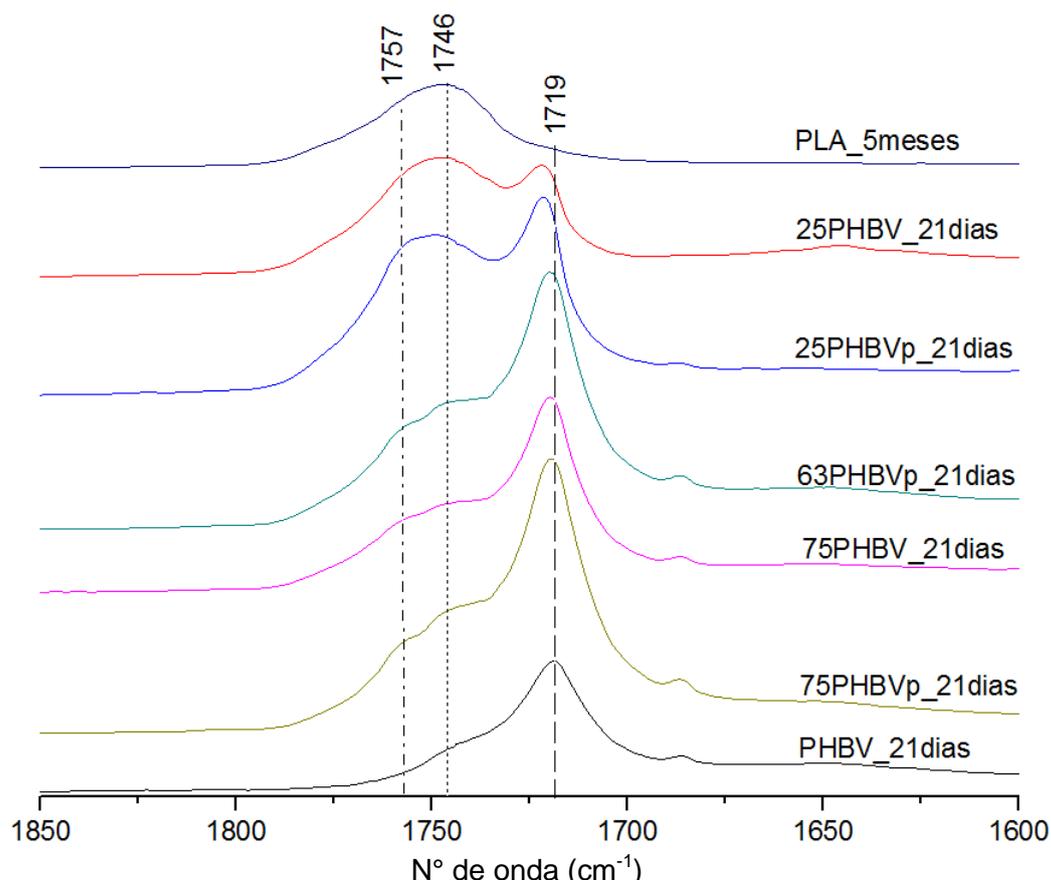


Figura 21: Espectro de FTIR de 1850-1600 cm⁻¹ do PLA e do PHBV puros e das blendas após estocagem em temperatura ambiente.

5.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A análise de DSC foi feita nas blendas 25PHBV e 75PHBV e no PHBV e PLA puros impressos nas condições mínimas de impressão com menos de 7 dias de estoque.

Primeiramente foi analisada a curva do primeiro ciclo de aquecimento (Figura 22) para avaliar o material pós-processamento. A Tabela 13 apresenta as

temperaturas e entalpias das transições observadas e o grau de cristalinidade do material pós-processamento com menos de 7 dias de estoque.

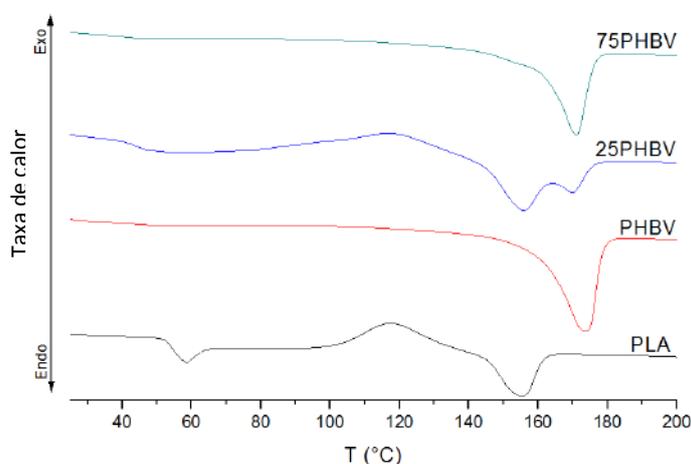


Figura 22: Curva do primeiro ciclo de aquecimento a 10°C/min do PHBV, do PLA e das blendas 25PHBV e 75PHBV.

Tabela 13: Temperaturas de transição e entalpias de fusão e de cristalização observadas no primeiro ciclo de aquecimento a 10°C/min do PHBV, PLA e das blendas 25PHBV e 75PHBV e seus respectivos graus de cristalinidade X_c (%).

Amostra	T_f PLA (°C)	T_f PHBV (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c PLA (°C)	ΔH_c (J/g)	T_g PLA (°C)	X_c (%)
PLA	155,3	-	8,2	117,3	10,6	52,4	0
PHBV	-	173,7	22,9	-	-	-	15,7
25PHBV	155,9	169,9	-	116,7	8,6	30,9	-
75PHBV	-	171,1	17,0	-	-	34,3	-

Pôde-se observar que o PLA puro apresentou o pico relacionado à temperatura de cristalização, o que indica que o processo de cristalização do PLA não estava completo após o processamento. Como o que é fundido é referente à parte cristalina do material, e o PLA cristalizou com o aquecimento apresentando entalpia de cristalização de 10,6 J/g e a entalpia de fusão foi 8,2 J/g, pode-se dizer que o que foi fundido foi cristalizado durante o aquecimento, indicando que a amostra estava amorfa.

A T_g do PLA exibiu um pico endotérmico próxima ao final da transição, que pode ser explicado devido a uma relaxação molecular que pode ser ocasionada por tensões acumuladas na amostra como resultado de processamento, tratamento ou história térmica, e são liberadas com o aquecimento do material. O pico desaparece

no segundo ciclo de aquecimento. Por essa razão, a T_g do material deve ser determinada no segundo ciclo de aquecimento (CANEVAROLO JR., 2017).

No caso do PHBV, a curva do primeiro aquecimento não apresentou pico referente à cristalização, indicando que a cristalização foi completa após o processamento, ou seja, o que foi fundido nesse ciclo de aquecimento foi a parte cristalina que já estava presente na amostra.

Na curva da blenda 25PHBV, a T_g referente ao PLA apareceu 20°C abaixo da T_g encontrada para o PLA puro, e foi visto um pico de cristalização, provavelmente referente ao PLA, e dois picos de fusão em 155,9°C, possivelmente referente ao PLA, e em 169,9°C, ao PHBV. Não foi possível distinguir a entalpia de fusão de cada pico observado. Contudo, pode-se dizer que o PHBV já havia cristalizado no pós-processamento, pois o que foi fundido referente ao PHBV já estava cristalizado (uma vez que não foi visto pico de cristalização referente ao PHBV) e o PLA provavelmente encontrava-se pouco cristalino, pois o que foi fundido também foi referente à parte que cristalizou durante o aquecimento. Não se pode afirmar se o PLA encontrava-se amorfo na blenda antes do primeiro ciclo de aquecimento.

A curva da blenda 75PHBV exibiu apenas um pico grande de cristalização, provavelmente referente ao PHBV e uma T_g em 34,3°C provavelmente referente ao PLA. Entretanto, pôde-se ver um ombro exotérmico em aproximadamente 155°C, que pode estar relacionado com a fusão dos cristais de PLA. O não aparecimento do pico de cristalização do PLA pode ser um indicio de que o PLA cristalizou na blenda durante o processamento, assim como o PHBV.

A Figura 23 apresenta as curvas do segundo ciclo de aquecimento com taxa de 10°C/min, após resfriamento a 10°C/min. As curvas de resfriamento não apresentaram nenhum pico relacionado à cristalização (dado não mostrado). A Tabela 14 apresenta as temperaturas e entalpias das transições observadas no segundo ciclo de aquecimento.

As curvas do segundo ciclo de aquecimento do PLA e do PHBV apresentaram os picos referentes às temperaturas de cristalização e fusão bem definidos, assim como a T_g . Ao analisar as entalpias de fusão e cristalização para o PLA, pôde-se observar que praticamente toda a cristalização do PLA ocorreu no segundo aquecimento, e não durante o resfriamento, pois a entalpia de fusão (9,7 J/g) é muito próxima da de cristalização no segundo aquecimento (9,0 J/g). Para o PHBV pôde-se observar que uma parte da cristalização ocorreu durante o resfriamento (apesar de não ter sido possível observar um pico de cristalização na curva de resfriamento), pois a entalpia de fusão é 8,3 J/g, maior do que a entalpia de cristalização no segundo ciclo de aquecimento.

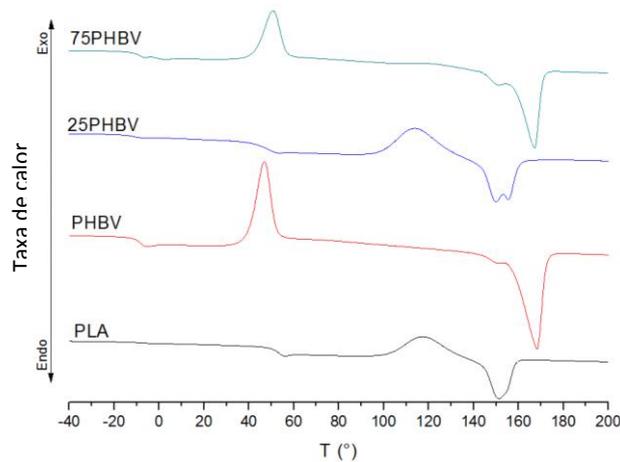


Figura 23: Curva do segundo ciclo de aquecimento a 10°C/min após resfriamento a 10°C/min do PHBV, do PLA e das blendas 25PHBV e 75PHBV.

Tabela 14: Temperaturas de transição e entalpias de fusão e de cristalização observadas no segundo ciclo de aquecimento a 10°C/min após resfriamento com taxa de 10°C/min do PHBV, PLA e das blendas 25PHBV e 75PHBV.

Amostra	T_f PL A (°C)	T_{f1} PH BV (°C)	T_{f2} PHBV (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c PLA (°C)	T_c PHBV (°C)	ΔH_c (J/g)	T_g PLA (°C)	T_g PHBV (°C)
PLA	151,3	-	-	9,7	117,3	-	9,0	52,5	-
PHBV	-	151,2	168,3	24,3	-	46,8	16	-	-8,8
25PHBV	150,1	155,5	-	-	113,8	-	12,3	46,7	-11,9
75PHBV	151,2	-	167,3	-	-	50,7	10,9	-	-8,1

A curva do segundo aquecimento da blenda 25PHBV exibiu as T_g s dos dois polímeros e a cristalização do PLA em 113,8°C. Foram vistos dois picos de fusão, que foram atribuídos possivelmente à fusão dos cristais de PLA (150,1°C) e de PHBV (155,5°C). Essa blenda foi a que apresentou maior miscibilidade segundo a análise de FTIR no item 5.2, e que foi atribuído a uma possível reação de transesterificação entre o PLA e o PHBV durante o processamento. Segundo ZHANG *et al.*(1996), a diminuição da T_f do PHBV, vista apenas em 155,5°C, e a diminuição da T_g do PLA, de 52,5°C para 46,7°C, também são possíveis consequências dessa reação de transesterificação, e esses resultados também ocorreram neste trabalho, corroborando com o resultado de FTIR.

A blenda 75PHBV exibiu a curva do segundo aquecimento muito próxima a do PHBV puro. Provavelmente não foi vista a T_g do PLA devido à cristalização do PHBV na mesma faixa de temperatura da T_g do PLA. Dois picos de fusão foram observados em 151,2°C, atribuído á fusão dos cristais de PLA, e em 167,3°C, atribuído à fusão do PHBV. Entretanto, não se pode afirmar se o pico de fusão em 151,2°C foi referente ao

PLA, pois esta temperatura é exatamente a mesma para a fusão encontrada no PHBV puro.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A superfície de fratura das blendas 25PHBVp, 75PHBVp e 75PHBV fabricadas via FDM no nível mínimo dos parâmetros de impressão e estocadas por 7 dias em temperatura ambiente (indicado na imagem por COPPE/UFRJ) e da blenda 63PHBVp por 7 meses em estoque em temperatura ambiente (indicado na imagem por CENANO-INT) estão apresentadas na Figura 24.

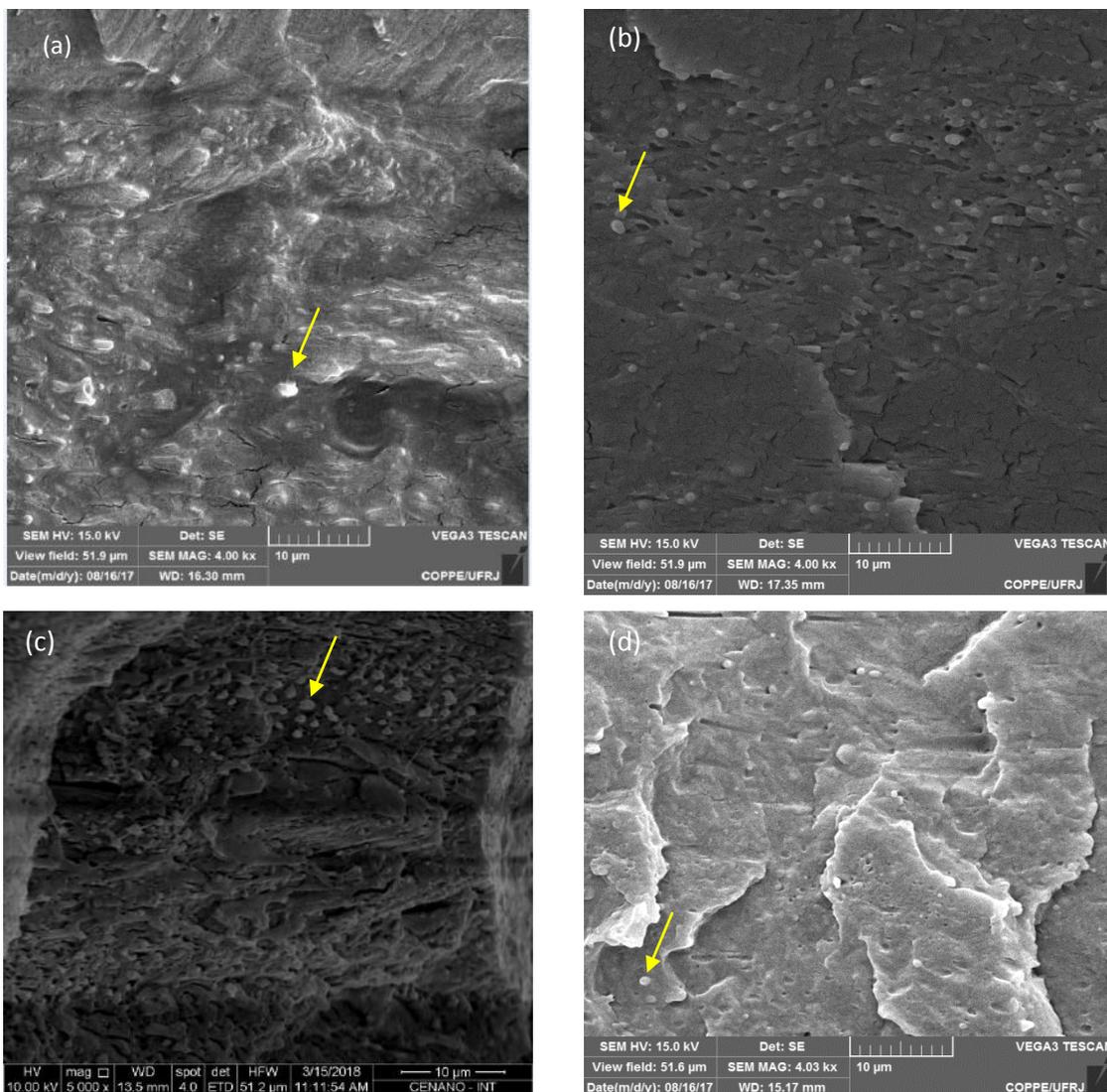


Figura 24: MEV da face fraturada em nitrogênio líquido das blendas fabricadas via FDM: (a)25PHBVp; (b)75PHBV; (c)63PHBVp; (d) 75PHBVp.

As blendas apresentaram uma fase dispersa com estrutura nodular (indicado pela seta), como encontrado em GERARD (2013) para blendas com proporção 70/30 PLA/PHBV. A fase que aparece dispersa nas imagens provavelmente é composta pelo polímero em menor proporção. Nas blendas 25PHBVp e 75PHBV essa fase nodular foi mais fácil de ser visualizada.

Outra observação que pôde ser feita é que, na blenda 75PHBVp foram vistos menos nódulos do que em 25PHBVp. Esse resultado pode sugerir uma miscibilidade um pouco maior para a blenda 75PHBVp.

As fases aparentaram boa adesão interfacial para todas as blendas observadas, o que possivelmente pode ser um fator que influencie na melhora das propriedades mecânicas.

Também foi possível observar que as blendas com plastificante apresentaram uma superfície de fratura dúctil (com ondulações) e sem plastificante, frágil (superfície lisa).

O estudo de miscibilidade não foi conclusivo. Pode-se afirmar que, como descrito na literatura, nas condições utilizadas não foi possível obter blendas miscíveis.

5.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA foi feita para as blendas 75PHBV e 75PHBV e para o PHBV e o PLA puros produzidos via FDM e estocados por mais de 21 dias em temperatura ambiente. A Figura 25 exibe as derivadas de TGA (DTG), onde os picos representam as temperaturas nas quais ocorreu a maior taxa de perda de massa. A Tabela 15 sumariza as temperaturas de início de perda de massa (T_i), que é essencial para avaliar a estabilidade térmica do material, de máxima taxa de perda de massa (T_p), que é a temperatura na qual ocorre maior degradação do material, a porcentagem de perda de massa de cada etapa e a porcentagem de resíduo.

Os polímeros puros apresentaram somente um estágio de perda de massa visto pela presença de apenas um pico no gráfico de DTG, sendo o PLA mais estável termicamente que o PHBV. Já as blendas apresentaram dois estágios (dois picos na DTG), como esperado devido à separação de fase entre os polímeros (GUAN & NAGUIB, 2014): o primeiro referente à degradação do PHBV e o segundo à do PLA. A blenda 25PHBV apresentou um aumento da estabilidade térmica (T_i do PHBV aumentou em 6,5°C na blenda 25PHBV em relação à T_i do PHBV puro) e a blenda 75PHBV não apresentou mudança da estabilidade térmica em relação ao PHBV puro.

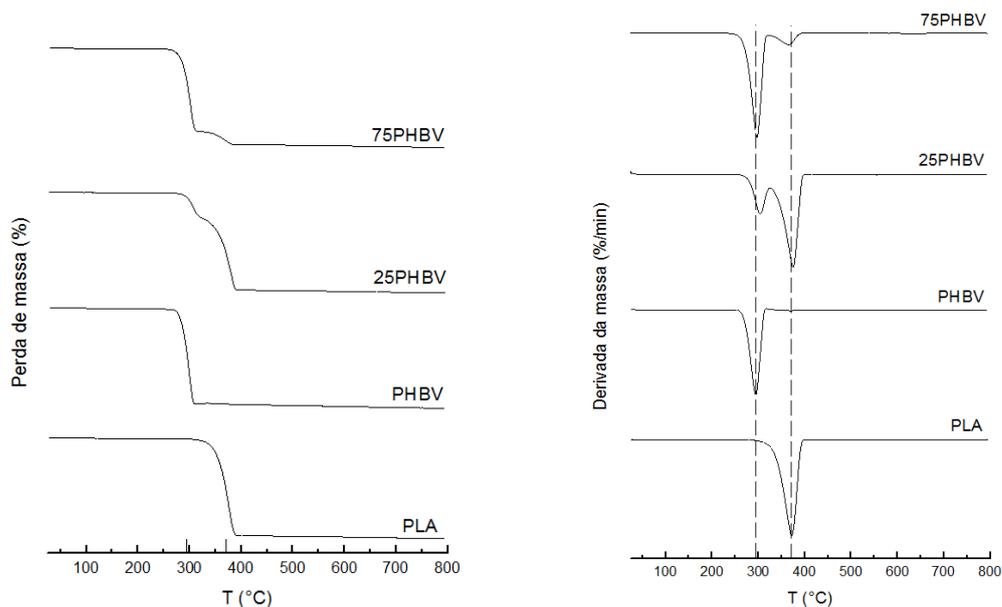


Figura 25: TGA (à esquerda) e DTG (à direita) das amostras de PHBV, PLA, 25PHBV e 75PHBV.

Tabela 15: Temperaturas de perda de massa das amostras de PHBV, PLA, 25PHBV e 75PHBV.

Amostra	1ª etapa			2ª etapa			Resíduo (%)
	T _i (°C)	T _p (°C)	Perda de massa (%)	T _i (°C)	T _p (°C)	Perda de massa (%)	
PHBV	280,6	294,5	-	-	-	-	0,62
PLA	-	-	-	348,8	372,6	-	0,33
25PHBV	287,1	301,8	27,1	352,3	372,8	70,7	0,34
75PHBV	281,2	297,0	82,8	345,4	365,7	16,0	1,18

A temperatura na qual ocorre a taxa máxima de perda de massa (T_p) relacionada ao PLA na blenda com maior teor de PLA (25PHBV) manteve-se a mesma e na blenda 75PHBV diminuiu 6,9°C em relação ao PLA puro.

Todas as amostras obtiveram menos de 2%-massa de resíduo a 800°C, sendo que o valor foi maior para maior teor de PLA.

Os resultados obtidos mostraram que a blenda 25/75 e 75/25 de PHBV/PLA apresentaram boa estabilidade térmica em relação a seus componentes puros.

Observou-se que a blenda 25PHBV apresentou uma proporção mais de acordo com o que foram misturados – 27% do material foi degradado na primeira etapa de degradação referente à perda de massa do PHBV, sendo que o PLA representava 25% da mistura nesta blenda. Entretanto, a blenda 75PHBV revelou apenas 16% de

perda de massa na segunda etapa de degradação, referente à perda de massa do PLA, ao passo que 25% da composição da blenda era PLA. Estes resultados podem estar relacionados com a região do filamento que foi impresso e analisado, indicando uma possível heterogeneidade dos filamentos fabricados.

5.6 Conclusões Parciais

- Foi visto que o PLA puro é amorfo no pós-processamento, apesar de ter apresentado um grau baixo de organização, que se manteve mesmo após estocagem;
- Todas as blendas e o PHBV apresentaram cristalização secundária com tempo de estocagem em temperatura ambiente analisada até 21 dias;
- Foi visto que houve cristalização secundária do PLA nas blendas 25PHBV e 25PHBVp e do PHBV em todas as blendas estudadas;
- As blendas 75PHBV e 75PHHBVp apresentaram cristalização praticamente completa durante o processamento e foi visto que o PLA não contribuiu de forma significativa no grau de cristalinidade;
- As blendas com maior teor de PHBV apresentaram maior grau de cristalinidade;
- A adição do plastificante facilitou a cristalização das blendas com maior teor de PLA;
- As blendas 25PHBV, 25PHBVp e 63PHBVp possivelmente apresentaram PLA cristalino na forma α' e PHBV na forma β ;
- Todas as blendas foram imiscíveis;
- Foi visto uma possível reação de transesterificação por FTIR, que provavelmente agiu como compatibilizante, nas blendas 25PHBV e 25PHBVp, que levou à conclusão de que estas foram as mais compatíveis comparadas às outras analisadas. Esse resultado foi corroborado pelo resultado de DSC para a blenda 25PHBV;
- Houve boa adesão entre as fases nas blendas e foi visto que a fase dispersa (em menor quantidade) apresentou uma estrutura nodular;
- A blenda 25PHBV apresentou maior estabilidade térmica que o PHBV;

6 Resultados e Discussões – Parte II

Nesta parte do trabalho, foram avaliadas com auxílio do planejamento fatorial as respostas módulo de elasticidade (E) e resistência máxima (R) do ensaio de flexão, acurácia dimensional relativa da altura (AA) e da largura (AL) dos corpos de prova fabricados para o ensaio de flexão.

Tendo como base os dias necessários para que ocorresse toda a cristalização secundária analisada no Capítulo 5, os corpos de prova ficaram estocados em sacos hermeticamente fechados a temperatura ambiente por mais de 21 dias antes de cada ensaio.

A Tabela 16 apresenta as amostras com todas as combinações definidas pelo planejamento fatorial $2^4 + 3$ pontos centrais (PC) e seus respectivos resultados analisados.

Para todas as análises feitas pelo planejamento fatorial com o *Statistica*, o modelo *3-way interactions* foi escolhido, pois, desta forma, pôde-se analisar a influência de cada variável e da interação entre duas e três variáveis na resposta, o que fornece uma avaliação mais completa do que o modelo *2-way interactions*, que mostra somente a influência de cada variável e a interação entre duas variáveis. Logo, o trabalho seguiu com o *3-way interactions*, com a opção de *Pure Error* – a fim de analisar somente o erro do experimento, e não o do modelo – empregando um nível de confiança de 95%.

Tabela 16: Resultados dos testes de flexão em 3 pontos e da acurácia dimensional relativa para as blendas PHBV/PLA preparadas a partir das diferentes combinações do planejamento fatorial $2^4 + 3$ pontos centrais (PC).

Amostra	Corrida	Fatores				Resposta Ensaio de Flexão		Resposta Acurácia dimensional relativa	
		B	P (% m/m)	V (mm/s)	EC (mm)	E (MPa)	R (MPa)	AL	AA
25PHBV	1	0,3 (-1)	0 (-1)	40 (-1)	0,10 (-1)	2480,0	45,8	0,009	0,080
75PHBV	2	3,0 (1)	0 (-1)	40 (-1)	0,10 (-1)	3318,9	20,4	0,054	0,167
25PHBVp	3	0,3 (-1)	10 (1)	40 (-1)	0,10 (-1)	1686,4	32,5	0,028	0,067
75PHBVp	4	3,0 (1)	10 (1)	40 (-1)	0,10 (-1)	1371,7	22,4	0,027	0,078
25PHBV	5	0,3 (-1)	0 (-1)	80 (1)	0,10 (-1)	2919,3	55,2	0,015	0,030
75PHBV	6	3,0 (1)	0 (-1)	80 (1)	0,10 (-1)	2982,3	45,1	0,001	0,090
25PHBVp	7	0,3 (-1)	10 (1)	80 (1)	0,10 (-1)	596,6	16,6	0,007	0,119
75PHBVp	8	3,0 (1)	10 (1)	80 (1)	0,10 (-1)	731,2	15,7	0,006	0,114
25PHBV	9	0,3 (-1)	0 (-1)	40 (-1)	0,35 (1)	1512,6	31,4	-0,009	0,048
75PHBV	10	3,0 (1)	0 (-1)	40 (-1)	0,35 (1)	3203,4	47,6	0,028	0,107
25PHBVp	11	0,3 (-1)	10 (1)	40 (-1)	0,35 (1)	361,2	10,1	-0,020	0,077
75PHBVp	12	3,0 (1)	10 (1)	40 (-1)	0,35 (1)	1293,5	24,6	0,005	0,102
25PHBV	13	0,3 (-1)	0 (-1)	40 (1)	0,35 (1)	1546,2	28,7	0,014	0,078
75PHBV	14	3,0 (1)	0 (-1)	80 (1)	0,35 (1)	3660,9	59,3	0,034	0,133
25PHBVp	15	0,3 (-1)	10 (1)	80 (1)	0,35 (1)	816,1	23,3	-0,001	0,097
75PHBVp	16	3,0 (1)	10 (1)	80 (1)	0,35 (1)	853,3	21,5	0,011	0,107
63PHBVp	17 (PC)	1,7 (0)	5 (0)	60 (0)	0,25 (0)	2434,0	43,8	0,035	0,054
63PHBVp	18 (PC)	1,7 (0)	5 (0)	60 (0)	0,25 (0)	2353,6	38,5	0,025	0,047
63PHBVp	19 (PC)	1,7 (0)	5 (0)	60 (0)	0,25 (0)	2868,4	54,0	0,029	0,117
PHBV	PHBV	-	0 (-1)	80 (1)	0,35 (1)	1257,3	19,4	-0,007	0,075
PLA	PLA(1)	-	0 (-1)	80 (1)	0,35 (1)	3087,8	73,8	0,004	0,094
PLA	PLA(-1)	-	0 (-1)	40 (-1)	0,10 (-1)	1775,1	40,5	-0,002	0,128

6.1 Teste de Flexão em 3 pontos

6.1.1 Resposta: Módulo de Elasticidade de flexão (E)

Primeiramente, avaliou-se o modelo estatístico considerando o efeito de todas as variáveis. Para tal, observou-se o coeficiente de determinação ajustado R^2_{aj} – que representa a porcentagem da variável de resposta explicada pela relação com um ou mais fatores, ajustado para o número de variáveis do modelo – que quanto mais próximo de 1, maior o número de parâmetros relacionados aos efeitos significativamente estatísticos. Para julgar se o modelo matemático descreve bem o conjunto de dados analisados, o R^2_{aj} é mais significativo do que o R^2 , pois o R^2 sempre aumentará se mais termos forem adicionados, enquanto que o R^2_{aj} aumentará somente quando a variabilidade do resíduo (erro) for reduzida. Também foi analisado o valor do nível p, que é a probabilidade de erro que envolve em aceitar os valores observados como válidos, que no caso deste trabalho, o valor de p até 0,05 é aceito para rejeitar hipótese nula, que é o nível de significância, ou seja, quanto maior o valor de p, maior a probabilidade de errar ao afirmar que o fator é estatisticamente significativo para a variável resposta. Em outras palavras, para identificar que um fator influencia estatisticamente na resposta analisada, seu valor p deve ser menor ou igual a 0,05, o que garante 95% de probabilidade em afirmar a importância da variável. Valores de p entre 0,05 e 1,00 são considerados marginalmente significativos (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

Desta forma, a Tabela 17 apresenta os valores p para cada fator e suas combinações e o valor de R^2 e R^2_{aj} , tirados da Tabela ANOVA sem ignorar nenhum efeito de variáveis e interações.

Pôde-se observar que somente os fatores razão de composição da blenda (B) e teor de plastificante (P) foram significativos estatisticamente na resposta E. Adicionalmente, o efeito marginal das interações 1*2 e 1*4 também podem ser levados em consideração no modelo final. Ademais, o R^2_{aj} foi razoavelmente baixo (0,56831), indicando que devem ser removidos do modelo os parâmetros sem relevância estatística.

Os fatores não significativos foram gradualmente removidos do modelo e novas tabelas ANOVA foram geradas a fim de avaliar o R^2_{aj} . Quando a variabilidade do resíduo for reduzida, o R^2_{aj} aumenta, o que torna o modelo mais confiável por representar um maior número de parâmetros relacionados aos efeitos significativamente estatísticos.

Tabela 17: Valor p e coeficientes de determinação R^2 e R^2_{aj} para o modelo completo da resposta E do teste de flexão.

Fator	p	R^2	R^2_{aj}
(1) B	0,038292	0,90407	0,56831
(2) P (%)	0,006279		
(3) V (mm/s)	0,417727		
(4) EC (mm)	0,124419		
Interação 1*2	0,071473		
Interação 1*3	0,546161		
Interação 1*4	0,067247		
Interação 2*3	0,172419		
Interação 2*4	0,584445		
Interação 3*4	0,193987		
Interação 1*2*3	0,940272		
Interação 1*2*4	0,254177		
Interação 1*3*4	0,908051		
Interação 2*3*4	0,345339		

É importante mencionar que o R^2_{aj} ignorando todos os efeitos não significativos (com $p \geq 0,05$) apresentou $R^2_{aj}=0,68539$, que é menor que o encontrado considerando também os efeitos de EC, 1*2, 1*4, 2*3 e 3*4, que apresentou $R^2_{aj}=0,80429$ (máximo valor encontrado), o que mostra a importância dos fatores incluídos para explicar as variações no módulo de elasticidade nas blendas.

Posteriormente, a adição do parâmetro curvatura ao modelo também provocou um aumento do R^2_{aj} de 0,80429 para 0,90566. Embora esse parâmetro não tenha apresentado significância estatística ($p=0,054056$), o valor de p é muito próximo do nível de significância especificado para a análise (0,05) e o R^2_{aj} aumentou com sua inclusão ao modelo, e por esse motivo não deve ser negligenciado nesse momento. A curvatura é um teste da diferença entre os experimentos dos pontos centrais e os experimentos que não são nos pontos centrais. Se a curvatura é significativa, então há possibilidade da relação entre alguns fatores e a variável dependente não ser simplesmente linear na sua essência.

Para verificar o modelo reduzido proposto, o gráfico de probabilidade (Figura 26) apresenta a suposição de normalidade dos erros, plotando os valores normais esperados dos resíduos versus resíduos (valores observados menos os valores previstos pelo modelo). Observou-se que os pontos se distribuem ao longo de uma

linha reta, sugerindo que os dados seguem uma distribuição normal e, portanto os testes estatísticos subsequentes podem ser usados para o tratamento dos resultados.

Outra forma de avaliar o modelo proposto reduzido é pelo gráfico de valores previstos versus valores observados com e sem curvatura (Figura 27a e Figura 27b, respectivamente). Quanto mais próximos os pontos experimentais estão da linha contínua, melhor descritos os dados experimentais pelo modelo proposto. Como foi possível observar, o gráfico com curvatura apresenta pontos centrais (circulados) mais bem ajustados do que aqueles apresentados no gráfico sem curvatura, confirmando a melhora no ajuste dos pontos centrais com a adição do parâmetro curvatura ao modelo. Além disso, outros pontos aparecem mais ajustados com a curvatura.

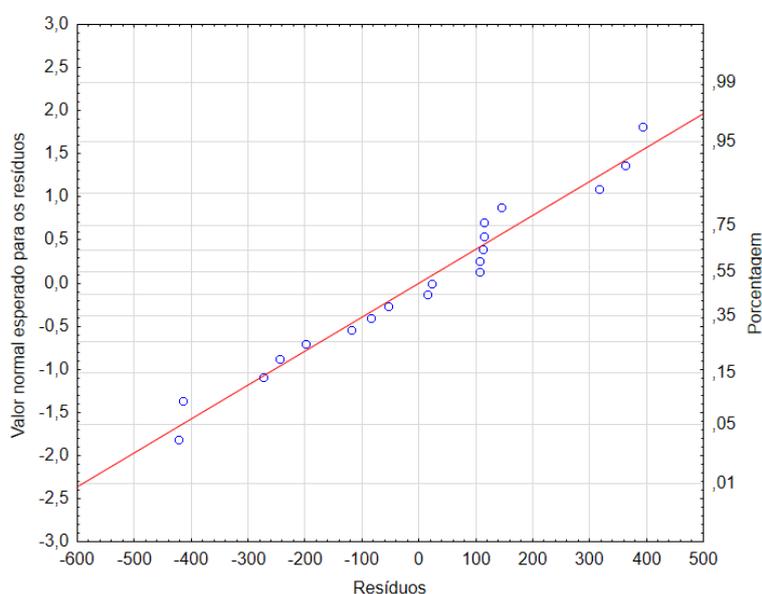


Figura 26: Gráfico de probabilidade: valores normais esperados para os resíduos versus resíduos do modelo reduzido proposto da resposta E do ensaio de flexão.

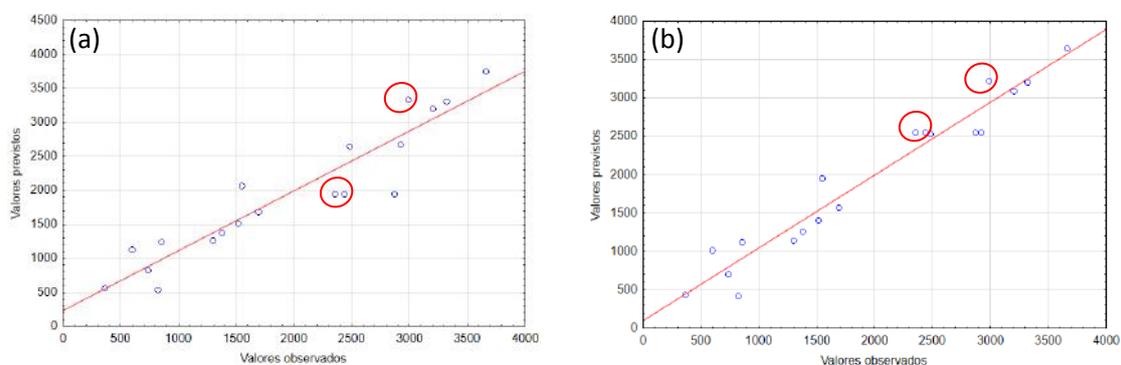


Figura 27: Gráficos valores previstos versus valores observados para modelo reduzido da resposta E do ensaio de flexão: (a) sem curvatura; (b) com curvatura.

Ao final deste processo, chegou-se ao modelo reduzido, dado pela tabela de efeitos com os coeficientes de regressão dispostos na Tabela 18.

Tabela 18: Tabela de Efeitos – coeficientes de regressão, valor p e R^2_{aj} do modelo reduzido da resposta E do ensaio de flexão.

Fator	Coeficiente	Erro padrão	Efeito	p	R^2_{aj}
Média	1833,4	69,2327	1833,35	0,001423	0,90566
Curvatura	718,7	174,2317	1437,31	0,054056	
(1) B	343,6	69,2327	687,11	0,038292	
(2) P (%)	-869,6	69,2327	-1739,20	0,006279	
(4) EC (mm)	-177,5	69,2327	-354,93	0,124419	
1*2	-244,9	69,2327	-489,74	0,071473	
1*4	253,3	69,2327	506,64	0,067247	
2*3	-144,3	69,2327	-288,69	0,172419	
3*4	133,3	69,2327	266,66	0,193987	

A partir da tabela acima, pôde-se obter os coeficientes de regressão das variáveis escalonadas, que dão origem à equação do modelo de regressão reduzido para a variável de resposta Módulo e Elasticidade de Flexão, E (MPa), representado pela Equação 6, em que o coeficiente de interação médio (1833,4) representa a média global de E. Os coeficientes positivos indicam que o efeito do termo foi diretamente proporcional à variável de resposta e, coeficientes negativos, que foi inversamente proporcional. Quanto maior o valor do coeficiente, maior sua influência na variável de resposta.

Equação 6:

$$E \text{ (MPa)} = 1833,4 + 343,6*B - 869,6*P - 177,5*EC - 244,9*B*P + 253,3*B*EC - 144,3*P*V + 133,3*V*EC$$

O efeito de um fator é definido como a mudança na resposta produzida pela mudança no nível do fator. Pôde-se notar que os efeitos com maiores valores são dos fatores que apresentaram maior significância estatística ($p < 0,05$). Como nos coeficientes de regressão, se o efeito é negativo, a variável de resposta diminui com seu aumento e, para valores positivos, aumenta.

A Tabela ANOVA do modelo reduzido proposto (dado não mostrado) exibe um fator chamado “falta de ajuste”, que pode ser explicado a partir do erro puro. O erro puro é estimado a partir das execuções replicadas, neste caso, o ponto central

replicado foi executado. É uma estimativa da variabilidade pura da medida (confiabilidade), independente da variabilidade devido às diferentes configurações dos fatores (uma vez que se baseia em medições em ajustes idênticos dos fatores). Portanto, pode-se testar contra essa estimativa a variabilidade residual para todos os fatores reunidos. Este é o teste de falta de ajuste. Neste caso, o teste não produziu significância estatística ($p = 0,48 > 0,05$) e, portanto, pôde-se dizer que o modelo atual forneceu um ajuste satisfatório aos dados (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

Outro ponto que deve ser enfatizado é que o modelo proposto reduzido explicou 90,6% da variabilidade na resposta em torno da média, o que pode ser considerado uma alta porcentagem de confiabilidade do modelo proposto.

Em seguida, a superfície resposta gerada para os fatores razão de composição da blenda (B) e teor de plastificante (P), mantendo a velocidade de impressão (V) e a espessura de camada impressa (EC) nos níveis máximos, 80 mm/s e 0,35 mm, respectivamente, mostrou a suposta condição de máximo E através da região mais escura do gráfico, dentro da faixa estudada neste trabalho (Figura 28).

É importante salientar que usar as condições de impressão no nível máximo é interessante no ponto de vista do tempo necessário para fabricar uma peça, uma vez que quanto maior a velocidade de impressão (V), menos tempo é necessário imprimindo e, quanto maior a espessura de camada (EC), menos camadas são impressas, o que também economiza tempo de impressão.

Apesar da variável espessura de camada (EC) ter apresentado um efeito negativo – resposta diminui quando a variável aumenta –, sua interação com as variáveis B e V apresentaram efeito positivo (Tabela 18). Sendo assim, o maior valor da variável resposta foi encontrado para EC e V no nível máximo.

A partir do gráfico de superfície (Figura 28) puderam-se observar maiores valores da resposta módulo de elasticidade de flexão (E) para valores mínimos de P e máximos de B (maior teor de PHBV na blenda PHBV/PLA) e menores valores da resposta para valores baixos de B e altos de P, como previsto na tabela de efeitos (Tabela 18).

Desta forma, fica evidente que a variação de ambos os fatores (B e P) influenciam na resposta E.

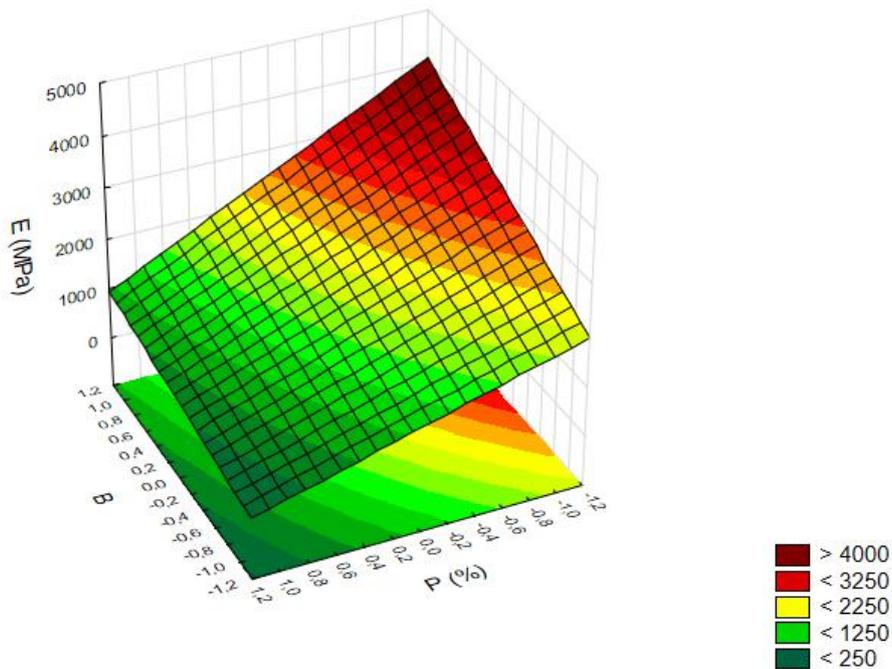


Figura 28: Superfície da resposta E do ensaio de flexão gerada para os fatores B e P, fixando-se V e EC no nível superior.

Para uma melhor visualização dos efeitos das variáveis, o gráfico de interação é apresentado na Figura 29.

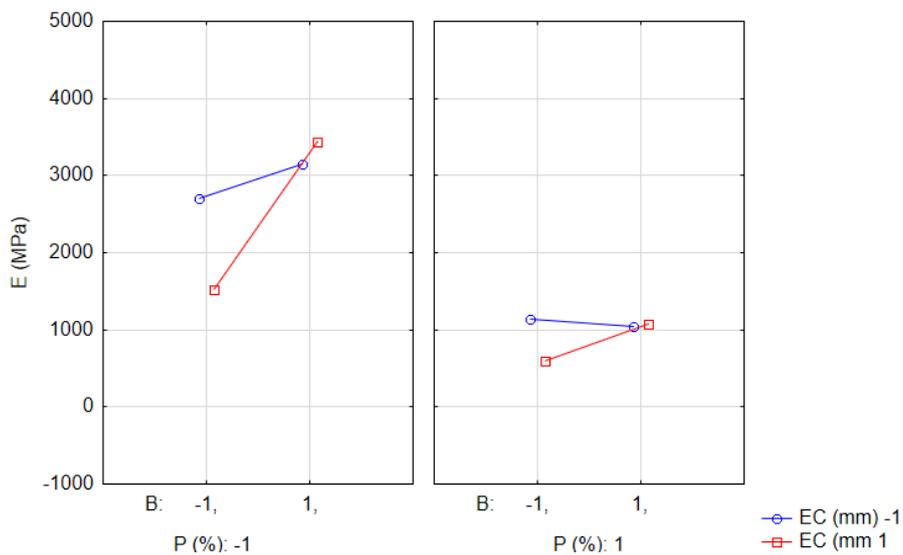


Figura 29: Gráfico de interação entre P, B e EC do modelo reduzido proposto da resposta E do ensaio de flexão.

O gráfico à esquerda mostrou que, ao fixar o plastificante (P) no nível mínimo, a variável dependente E aumenta muito pouco quando a razão da blenda (B) passa do nível mínimo para o máximo (maior teor de PHBV) no nível de espessura de camada

(EC) mínimo e, no nível de EC máximo, o aumento de E é mais acentuado com o aumento de B.

No gráfico à direita, P foi fixado no nível máximo. Desta forma, pôde-se verificar que o aumento do nível mínimo para o máximo de B resulta em um ligeiro aumento do E com EC em seu nível máximo, ao passo que EC no nível mínimo, a variação da resposta E com o aumento de B é insignificante.

Para ambos os níveis de P observou-se uma tendência de cruzamento entre as duas retas, indicando que possivelmente existe uma interação entre os fatores B e EC.

Outra observação é que, com maior teor de PHBV e com plastificante, não houve variação na resposta E, o que poderia corroborar com a hipótese de que o plastificante teve maior efeito para o PLA na blenda do que para o PHBV.

Logo, pôde-se concluir a partir do gráfico de interação que, para obtenção de valores mais altos da variável de resposta E, não deve ser utilizado plastificante e deve ser usado B no nível máximo (maior teor de PHBV na blenda PHBV/PLA) e EC também em seu nível máximo.

6.1.2 Resposta: Resistência Máxima de Flexão (R)

O mesmo método feito para a resposta do módulo de elasticidade (E) foi usado para avaliar a resistência máxima de flexão (R). Assim, a Tabela 19 apresenta os valores p para cada fator e suas combinações e o valor de R^2 e R^2_{aj} (tirados da Tabela ANOVA sem ignorar nenhum efeito de variáveis e interações).

Somente o fator plastificante (P) foi significativo estatisticamente na resposta R. Adicionalmente, o efeito marginal das interações 1*4 também pode ser levado em consideração no modelo final. Ademais, o R^2_{aj} foi extremamente baixo (0,24317), indicando que devem ser removidos do modelo vários parâmetros sem relevância estatística.

Desta forma, os fatores não significativos foram gradualmente removidos do modelo e novas tabelas ANOVA foram geradas a fim de avaliar o R^2_{aj} . Ao ignorar todos os efeitos não significativos estatisticamente, o R^2_{aj} foi igual a 0,40413, que é menor do que o encontrado considerando os efeitos de 1*4, 2*3, 1*2*3, 1*2*4 e 2*3*4, que apresentou $R^2_{aj}=0,68665$ (máximo valor encontrado), o que mostra que além do P, os outros fatores foram importantes devido a suas interações para explicar as variações na resistência máxima de flexão (R) nas blendas.

Tabela 19: Valor p e coeficientes de determinação R^2 e R^2_{aj} para o modelo completo da resposta R do teste de flexão.

Fator	p	R^2	R^2_{aj}
(1) B	0,721757	0,83182	0,24317
(2) P (%)	0,034061		
(3) V (mm/s)	0,434169		
(4) EC (mm)	0,841609		
Interação 1*2	0,789273		
Interação 1*3	0,549950		
Interação 1*4	0,078336		
Interação 2*3	0,219462		
Interação 2*4	0,815191		
Interação 3*4	0,827013		
Interação 1*2*3	0,363939		
Interação 1*2*4	0,204957		
Interação 1*3*4	0,490632		
Interação 2*3*4	0,721757		

O parâmetro curvatura foi verificado, levando ao aumento de R^2_{aj} para 0,86651. Neste caso, a curvatura também não apresentou significância estatística ($p=1,04298$), entretanto, seu valor é bem próximo do que se considera marginalmente significativo estatisticamente ($0,05 \leq p \leq 1,00$), além de ter aumentado o valor de R^2_{aj} .

O gráfico de probabilidade (Figura 30) e de valores previstos versus valores observados com e sem curvatura (Figura 31a e Figura 31b, respectivamente) foram analisados a fim de avaliar o modelo reduzido proposto. Os pontos do gráfico de probabilidade se distribuíram ao longo da linha reta, sugerindo que os dados seguem uma distribuição normal. Os pontos experimentais do gráfico de valores previstos versus valores observados ficaram mais próximos da linha contínua com a curvatura, indicando que os dados experimentais foram bem descritos pelo modelo proposto.

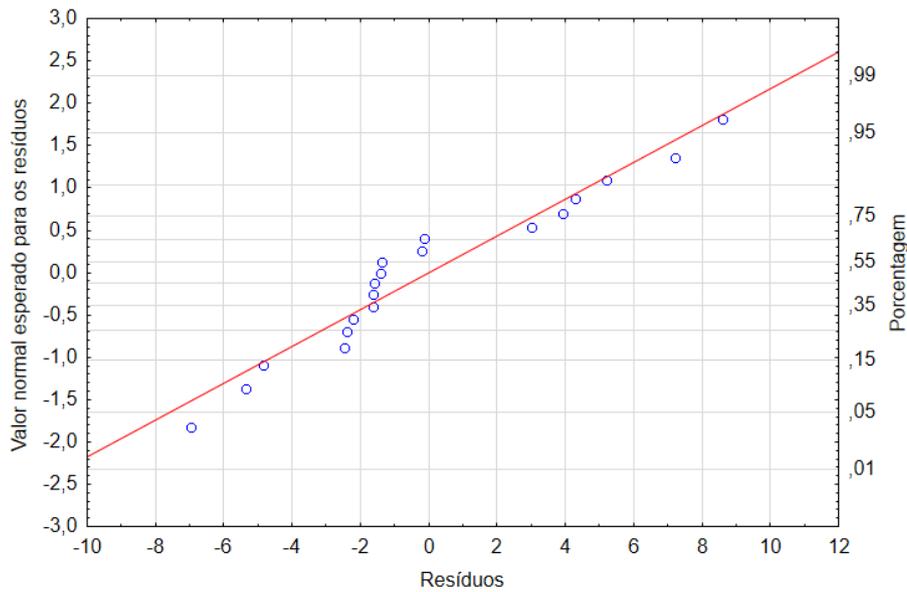


Figura 30: Gráfico de probabilidade: valores normais esperados para os resíduos versus resíduos do modelo reduzido proposto da resposta R do ensaio de flexão.

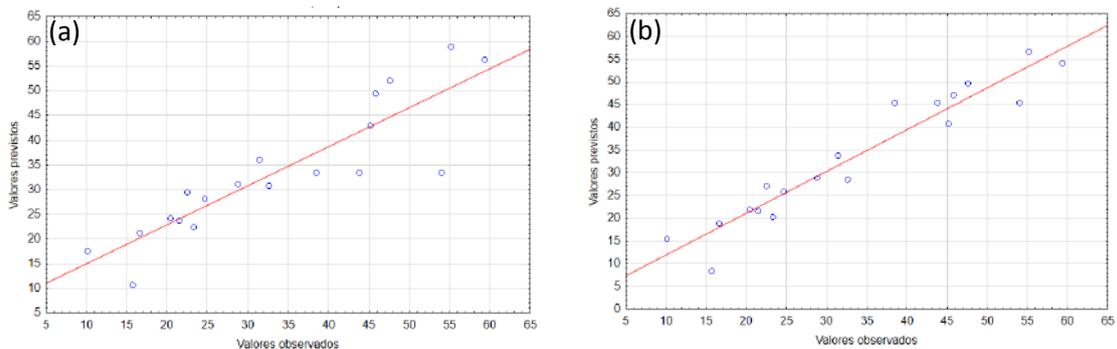


Figura 31: Gráficos valores previstos versus valores observados para modelo reduzido da resposta R do ensaio de flexão: (a) sem curvatura; (b) com curvatura.

Chegou-se, então, ao modelo reduzido, dado pela tabela de efeitos com os coeficientes de regressão dispostos na Tabela 20.

A partir da tabela acima pôde-se obter os coeficientes de regressão das variáveis escalonadas, que dão origem à equação do modelo de regressão reduzido para a variável de resposta Resistência Máxima de Flexão (R), representado pela Equação 7, onde o coeficiente de interação médio (31,3) representa a média global de R.

O fator chamado “falta de ajuste” da Tabela ANOVA do modelo reduzido proposto (dado não mostrado) não apresentou significância estatística ($p = 0,89 > 0,05$). Assim, pôde-se dizer que o modelo atual forneceu um ajuste satisfatório aos dados.

Tabela 20: Tabela de Efeitos: coeficientes de regressão, valor p e R^2_{aj} do modelo reduzido da resposta R do ensaio de flexão.

Fator	Coeficiente	Erro padrão	Efeito	p	R^2_{aj}
Média	31,3	1,975025	31,2589	0,003968	0,86651
Curvatura	14,2	4,970372	28,3188	0,104298	
(2) P (%)	-10,4	1,975025	-20,8524	0,034061	
Interação 1*4	6,6	1,975025	13,2700	0,078336	
Interação 2*3	-3,5	1,975025	-6,9752	0,219462	
Interação 1*2*3	-2,3	1,975025	-4,6047	0,363939	
Interação 1*2*4	-3,7	1,975025	-7,3222	0,204957	
Interação 2*3*4	3,6	1,975025	7,2357	0,208452	

Equação 7:

$$R \text{ (MPa)} = 31,3 - 10,4 \cdot P + 6,6 \cdot B \cdot EC - 3,5 \cdot P \cdot V - 2,3 \cdot B \cdot P \cdot V - 3,7 \cdot B \cdot P \cdot EC + 3,6 \cdot P \cdot V \cdot EC$$

Pelo R^2_{aj} , pode-se dizer que o modelo proposto reduzido explicou 86,7% da variabilidade na resposta R em torno da média, o que pode ser considerado uma alta porcentagem de confiabilidade do modelo proposto.

A superfície resposta foi gerada para os fatores razão de composição da blenda (B) e teor de plastificante (P), mantendo a velocidade de impressão (V) e a espessura de camada impressa (EC) nos níveis máximos, 80 mm/s e 0,35 mm, respectivamente. O gráfico mostrou a suposta condição de máximo R através da região mais escura do gráfico, dentro da faixa estudada neste trabalho (Figura 32). Novamente os parâmetros de impressão fixados no nível máximo levaram ao valor máximo de resposta do ensaio de flexão.

Maiores valores da resposta R foram encontrados para valores mínimos de plastificante (P) e máximos de razão da blenda (B) – maior teor de PHBV na blenda PHBV/PLA. Para altos valores de P pôde-se notar que baixos valores da resposta R foram obtidos, sendo que a composição da blenda (B) não influenciou nesse caso. Logo, o plastificante influenciou negativamente para a contribuição do aumento da resposta Resistência máxima de flexão (R).

O gráfico de interações (Figura 33) facilita a interpretação dos efeitos das variáveis estudadas. Analisando o gráfico à esquerda, ao fixar o plastificante no nível mínimo, a variável dependente Resistência Máxima de flexão (R) aumenta quando a razão da blenda (B) passa do nível baixo para o alto no nível de espessura de camada (EC) máximo e, no EC mínimo, R diminui com o aumento de B. No gráfico à direita, o

plastificante foi fixado no nível máximo. Pôde-se verificar que o aumento do nível baixo para o alto de B resulta em um ligeiro aumento da resposta R com EC em seu nível máximo e, com EC no nível mínimo, houve uma ligeira diminuição da resposta R com o aumento de B.

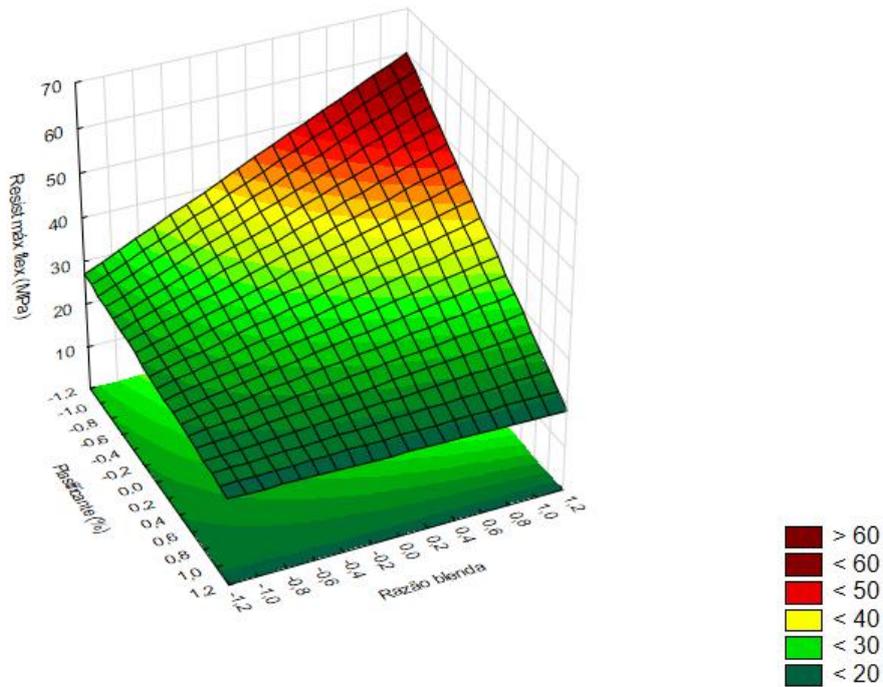


Figura 32: Superfície da resposta R do ensaio de flexão gerada para os fatores B e P, fixando-se V e EC no nível superior.

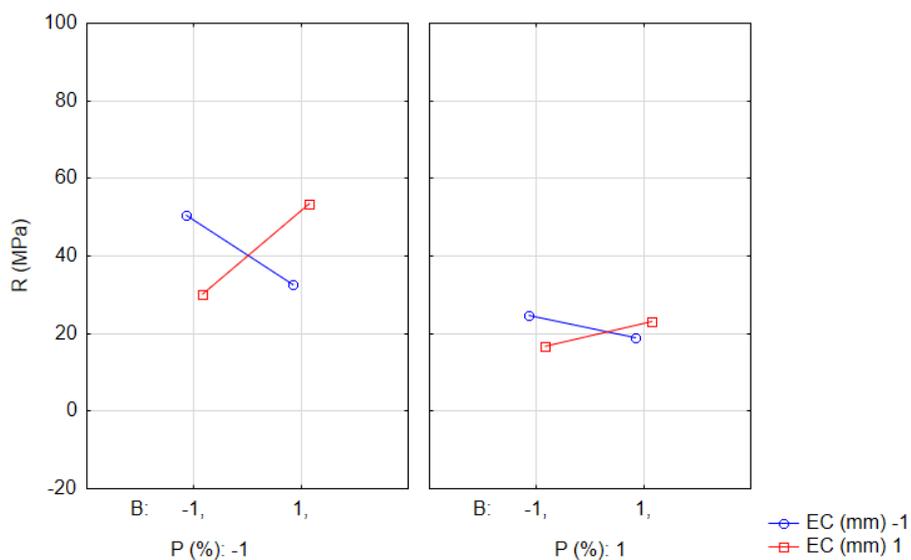


Figura 33: Gráfico de interação entre P, B e EC do modelo reduzido proposto da resposta R do ensaio de flexão.

O cruzamento das restas em ambos gráficos indica que possivelmente existe uma interação significativa entre os fatores B e EC para o nível mínimo e máximo de P.

Portanto, a partir do gráfico de interação pôde-se concluir que para obtenção de valor mais alto da variável de resposta Resistência Máxima de flexão (R), deve-se utilizar plastificante (P) em seu nível mínimo com teor de PHBV no nível máximo (75%) na blenda PHBV/PLA (B) e espessura de camada (EC) também em seu nível máximo ou B no nível mínimo (menor teor de PHBV na blenda PHBV/PLA, 25% m/m) e EC também no nível mínimo.

6.1.3 Curvas do ensaio de flexão em 3 pontos

Além dos resultados obtidos pelo planejamento fatorial 2⁴, também foram realizados ensaios de flexão para o PHBV puro impresso nos níveis máximos (não foi possível imprimir o PHBV nos níveis mínimos) e para o PLA puro impresso nos níveis máximo e mínimo. Seus resultados estão apresentados na Tabela 16, junto com os resultados obtidos pelo planejamento fatorial.

A Figura 34 apresenta as curvas de tensão x deformação obtidas dos ensaios de flexão em 3 pontos das blendas e dos polímeros PHBV e PLA puros.

Pôde-se observar que a adição de plastificante diminuiu a resistência máxima das blendas (25PHBVp e 75PHBVp), mas conferiu uma maior elongação. As blendas sem plastificante (25PHBV e 75PHBV) apresentaram maior resistência mecânica, sendo que a blenda 25PHBV mostrou curvas com maior elongação do que na blenda 75PHBV. As curvas da blenda 63PHBVp apresentaram semelhança com as observadas para 75PHBV. Foi visto que o PHBV puro apresentou menor resistência máxima de flexão comparada com o PLA puro, e ambos os polímeros apresentaram baixa elongação.

As blendas 25PHBV e 25PHBVp, que mostraram maior ductilidade do que os componentes puros, também foram as que apresentaram presença da estrutura cristalina α' do PLA e β do PHBV, conforme verificado no DRX do Capítulo 5. Esta observação está de acordo com dados na literatura (COCCA *et al.*, 2011, FURUHASHI *et al.*, 2014).

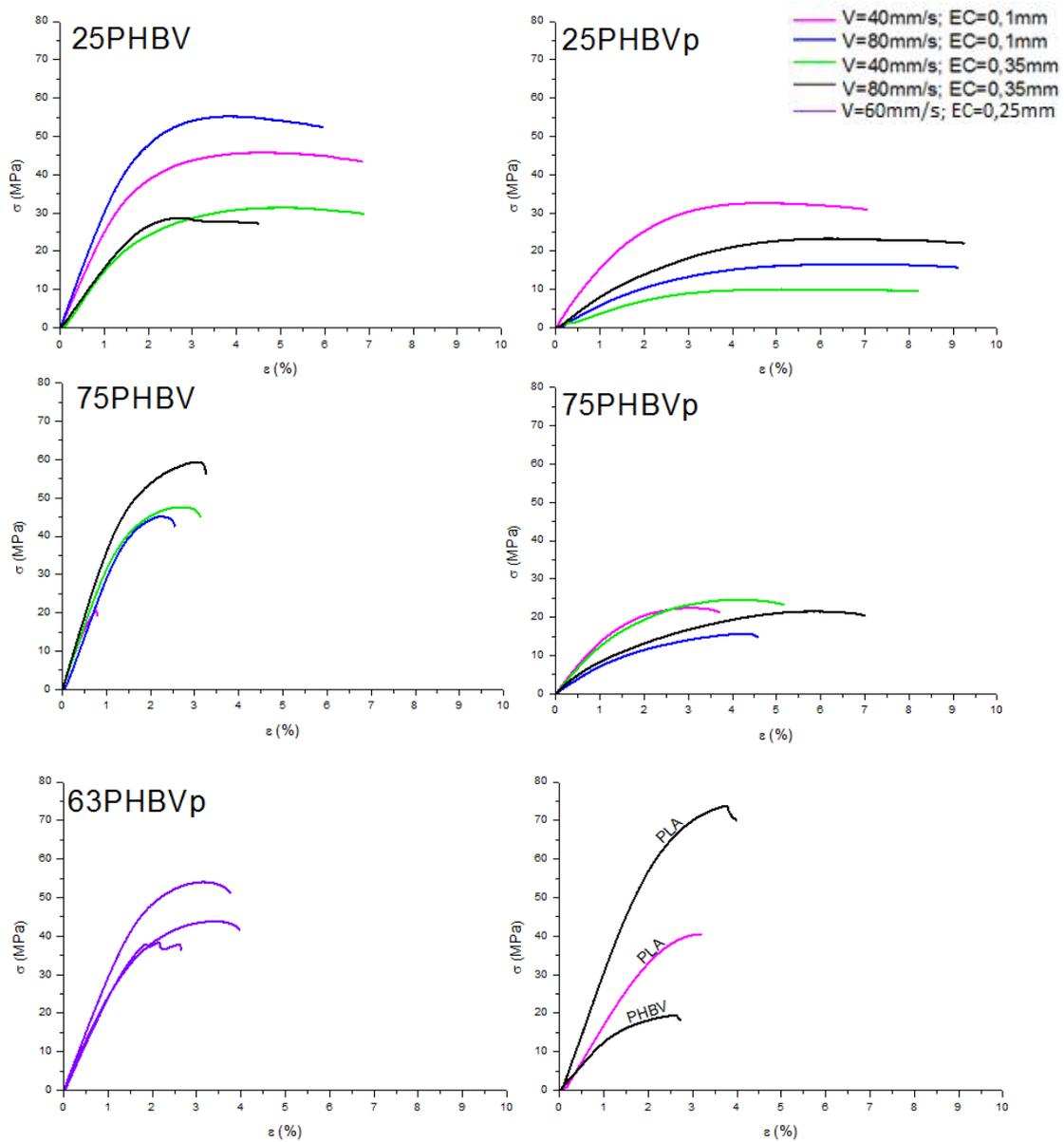


Figura 34: Curvas do ensaio de flexão em 3 pontos das blendas obtidas pelo planejamento de experimentos e do PLA e do PHBV puros.

6.2 Acurácia dimensional relativa

A acurácia dimensional relativa do corpo de prova usado no teste de flexão foi analisada a fim de relacionar os parâmetros variados com a reprodutibilidade da peça impressa de acordo com o projeto da peça desenhado. Os mesmos procedimentos adotados para o ensaio de flexão foram adotados para a acurácia dimensional.

6.2.1 Resposta Acurácia dimensional relativa da largura (AL)

A Tabela 21 apresenta os valores p para cada fator e suas combinações e o valor de R^2 e R^2_{aj} (tirados da Tabela ANOVA sem ignorar nenhum efeito de variáveis e interações) para a resposta AL.

Tabela 21: Valor p e coeficientes de determinação R^2 e R^2_{aj} para o modelo completo da resposta AL do corpo de prova do teste de flexão.

Fator	p	R^2	R^2_{aj}
(1) B	0,028590	0,83041	0,23686
(2) P (%)	0,060627		
(3) V (mm/s)	0,242862		
(4) EC (mm)	0,057232		
Interação 1*2	0,133167		
Interação 1*3	0,051224		
Interação 1*4	0,088741		
Interação 2*3	0,895214		
Interação 2*4	0,106982		
Interação 3*4	0,020773		
Interação 1*2*3	0,100842		
Interação 1*2*4	0,639619		
Interação 1*3*4	0,325679		
Interação 2*3*4	0,713939		

Foi visto que as únicas variáveis significativas estatisticamente foram a composição da blenda (B) e a interação da velocidade de impressão (V) com a espessura de camada impressa (EC) na resposta da acurácia dimensional relativa da largura (AL). Ademais, os efeitos marginais do plastificante (P), da espessura de camada impressa (EC) e das interações 1*3, 1*4, 3*4 e 1*2*3 também podem ser levados em consideração no modelo final. Ademais, o R^2_{aj} foi extremamente baixo

(0,23686), indicando que devem ser removidos do modelo vários parâmetros sem relevância estatística.

Com os fatores não significativos removidos gradualmente, chegou-se ao maior valor de $R^2_{aj} = 0,61232$, que considerou os efeitos de B, P, EC, 1*2, 1*3, 1*4, 2*4, 3*4 e 1*2*3. Considerando o parâmetro curvatura, R^2_{aj} aumentou para 0,84793. Neste caso, a curvatura apresentou significância estatística ($p=0,037377 \leq 0,05$).

O modelo reduzido proposto apresentado seguiu uma distribuição normal dos dados apresentados, visto pelos pontos do gráfico de probabilidade que se distribuíram ao longo da linha reta (Figura 35). Ademais, os dados experimentais foram bem descritos pelo modelo proposto, visto pelos pontos experimentais do gráfico de valores previstos versus valores observados (Figura 36), que ficaram mais próximos da linha contínua com a curvatura.

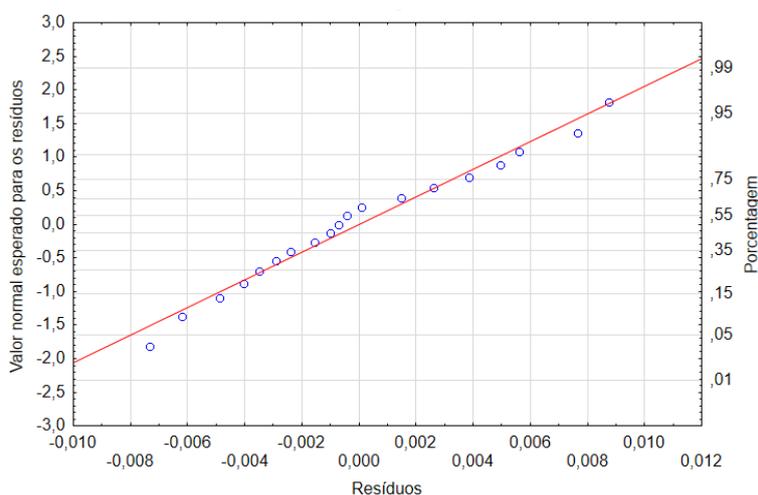


Figura 35: Gráfico de probabilidade: valores normais esperados para os resíduos versus resíduos do modelo reduzido proposto da resposta AL do corpo de prova do ensaio de flexão.

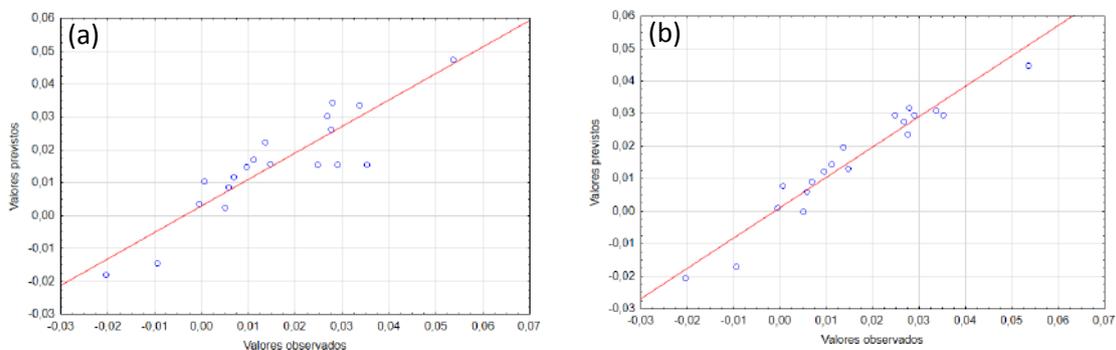


Figura 36: Gráficos valores previstos versus valores observados para modelo reduzido da resposta AL do corpo de prova do ensaio de flexão: (a) sem curvatura; (b) com curvatura.

O modelo reduzido proposto é dado pela tabela de efeitos com os coeficientes de regressão dispostos na Tabela 22.

Os coeficientes de regressão das variáveis escalonadas foram obtidos da Tabela 22 para dar origem à equação do modelo de regressão reduzido para a variável de resposta Acurácia dimensional relativa da largura (AL), representado pela Equação 8, onde o coeficiente de interação médio (0,013) representa a média global de AL.

Tabela 22: Tabela de Efeitos: coeficientes de regressão, valor p e R^2_{aj} do modelo reduzido da resposta AL do corpo de prova do ensaio de flexão.

Fator	Coeficiente	Erro padrão	Efeito	p	R^2_{aj}
Média	0,013	0,001321	0,012861	0,010387	0,84793
Curvatura	0,017	0,003325	0,033421	0,037377	
(1) B	0,008	0,001321	0,015289	0,028590	
(2) P (%)	-0,005	0,001321	-0,010236	0,060627	
(4) EC (mm)	-0,005	0,001321	-0,010564	0,057232	
Interação 1*2	-0,003	0,001321	-0,006496	0,133167	
Interação 1*3	-0,006	0,001321	-0,011220	0,051224	
Interação 1*4	0,004	0,001321	0,008268	0,088741	
Interação 2*4	-0,004	0,001321	-0,007415	0,106982	
Interação 3*4	0,009	0,001321	0,018045	0,020773	
Interação 1*2*3	0,004	0,001321	0,007677	0,100842	

Equação 8:

$$AL (\%) = 0,013 + 0,008*B - 0,005*P - 0,005*EC - 0,003*B*P - 0,006*B*V + 0,004*B*EC - 0,004*B*EC + 0,009*V*EC + 0,004*B*P*V$$

A variável “falta de ajuste” da Tabela ANOVA do modelo reduzido proposto (dado não mostrado) não apresentou significância estatística ($p = 0,381 > 0,05$). Assim, pôde-se dizer que o modelo atual forneceu um ajuste satisfatório aos dados. Ademais, o R^2_{aj} , de 0,84793 quer dizer que o modelo proposto reduzido explicou 86,7% da variabilidade na resposta AL em torno da média, o que pode ser considerado uma alta porcentagem de confiabilidade do modelo proposto.

A superfície resposta foi gerada para os fatores razão de composição da blenda (B) e teor de plastificante (P), mantendo a velocidade de impressão (V) e a espessura de camada impressa (EC) nos níveis máximos, 80 mm/s e 0,35 mm, respectivamente. O gráfico mostrou a suposta condição de mínimo AL através da

região mais verde escura do gráfico, dentro da faixa estudada neste trabalho (Figura 37). Os parâmetros de impressão fixados no nível máximo levaram ao valor mínimo de resposta AL do corpo de prova do ensaio de flexão.

Contudo, é importante ressaltar que foram obtidos valores negativos de acurácia dimensional relativa da largura do corpo de prova, o que significa que essas peças apresentaram dimensões inferiores às projetadas. O ideal procurado por essa análise seria a resposta $AL=0$. Um planejamento fatorial foi feito para os resultados de AL em módulo (dado não apresentado), entretanto, este não apresentou nenhum fator significativo estatisticamente, por isso, prosseguiu-se com os valores reais. Ainda assim, foi possível visualizar na superfície de resposta que os dois últimos tons de verde foram os que mais se aproximaram de 0, o que indica que um maior teor de plastificante (P) e um menor teor de PHBV (menor valor de B) levaram à $AL \sim 0$.

Todavia, não é prudente associar essa relação dos níveis de B e P com a tendência de $AL=0$ devido aos valores negativos encontrados.

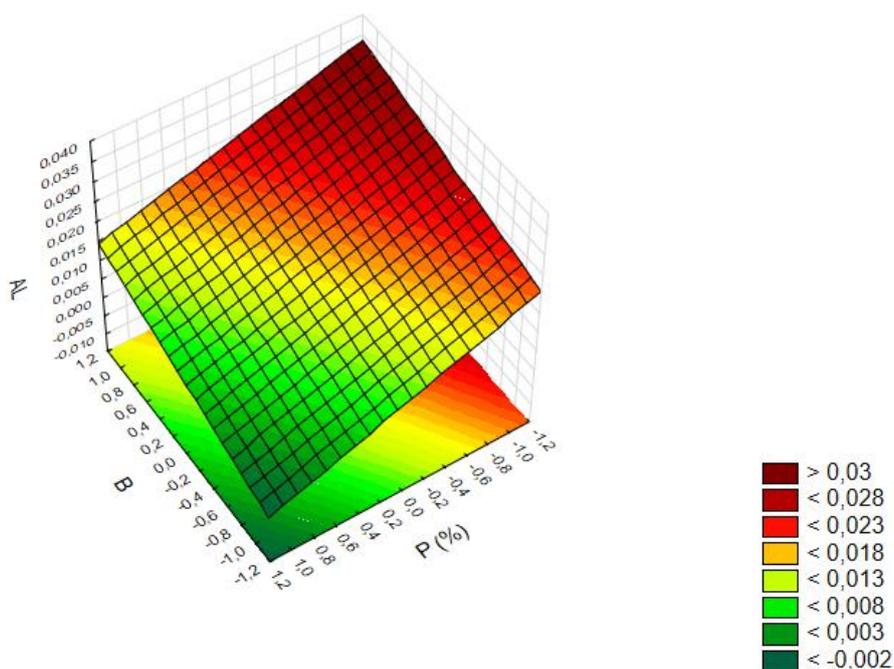


Figura 37: Superfície da resposta AL do corpo de prova do ensaio de flexão gerada para os fatores B e P, fixando-se V e EC no nível superior.

As Figura 38 e Figura 39 apresentam os gráficos de interação entre os efeitos de B, P e EC e entre B, P e V, respectivamente.

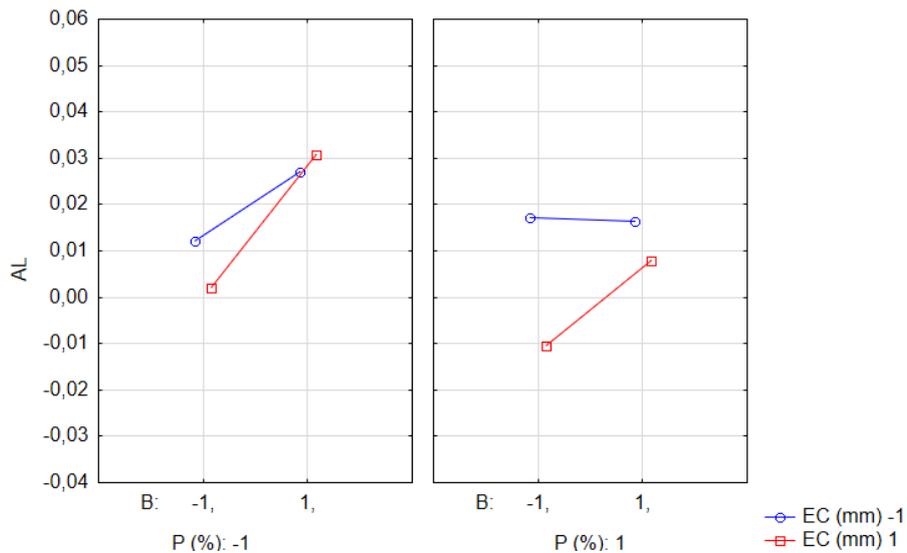


Figura 38: Gráfico de interação entre P, B e EC do modelo reduzido proposto da resposta AL do corpo de prova do ensaio de flexão.

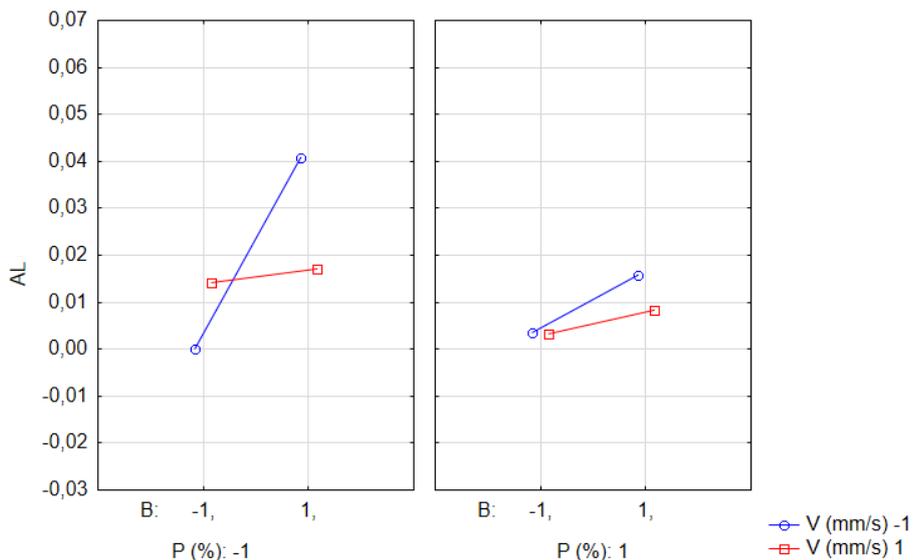


Figura 39: Gráfico de interação entre P, B e V do modelo reduzido proposto da resposta AL do corpo de prova do ensaio de flexão.

O gráfico da Figura 38 à esquerda mostrou que, ao fixar o plastificante (P) no nível mínimo, a variável dependente AL aumenta quando a razão da blenda (B) passa do nível mínimo para o máximo (maior teor de PHBV) no nível de espessura de camada (EC) tanto no mínimo quanto no máximo.

No gráfico à direita da Figura 38, P foi fixado no nível máximo. Desta forma, pôde-se verificar que o aumento do nível mínimo para o máximo de B não influenciou a resposta de AL com EC em seu nível mínimo, ao passo que, EC no nível máximo, a variação da resposta AL aumentou com o aumento de B.

Ambos os níveis de P na Figura 38 apresentaram uma tendência de cruzamento entre as duas retas, indicando que possivelmente existe uma interação entre os fatores B e EC para maiores valores de B (maior teor de PHBV na blenda PHBV/PLA).

Apesar da velocidade de impressão (V) não ter apresentado significância estatística, pelo gráfico à esquerda da Figura 39, houve uma interação de B com V para P no nível mínimo. Foi visto que AL aumenta para maiores valores de B (maior teor de PHBV) com V no nível mínimo, enquanto que para V no nível máximo, AL exibiu um ligeiro aumento com o aumento de B.

Para P no nível máximo (gráfico à direita da Figura 39), ambos os níveis de V induziram em um aumento de AL com o aumento de B, sendo que o aumento para V no nível máximo foi baixo.

Logo, pôde-se concluir a partir dos gráficos de interação que, para obtenção de valores mais próximos de 0 para variável de resposta AL, deve-se utilizar plastificante e razão da blenda em seu nível mínimo (menor teor de PHBV sem plastificante) e EC em seu nível máximo ou P, B e V no nível mínimo. Outra possibilidade seria a blenda no ponto central (0), 63PHBVp, que possui 63% m/m de PHBV, 5% m/m de plastificante e foi impressa com velocidade de 60mm/s e espessura de camada de 0,25mm.

6.2.2 Resposta Acurácia dimensional relativa da altura (AA)

Os testes estatísticos não detectaram fatores significativos estatisticamente ($p \leq 0,05$) nem marginalmente significativos ($0,05 \leq p \leq 0,10$) de AA em função dos efeitos analisados, além de ter obtido $R^2_{aj} = 0,09579$. Ainda assim, os parâmetros com maiores valores de p foram retirados do modelo gradativamente, chegando a um valor de $R^2_{aj} = 0,67584$ (valor máximo encontrado) e com a curvatura aumentou para 0,72984, considerando os efeitos de B, 1*2, 2*3, 3*4 e 2*3*4, como pode ser visto na Tabela 23.

Apesar do baixo valor de R^2_{aj} e de nenhum efeito ter significância estatística, o gráfico de interações (Figura 40) foi plotado para avaliar como a resposta AA foi influenciada pelos fatores de uma forma resumida.

Tabela 23: Valor p e coeficientes de determinação R^2 e R^2_{aj} para o modelo reduzido da resposta AA do corpo de prova do teste de flexão.

Fator	P	R^2	R^2_{aj}
(1) B	0,187846	0,81989	0,72984
Interação 1*2	0,290081		
Interação 2*3	0,354660		
Interação 3*4	0,513526		
Interação 2*3*4	0,250316		

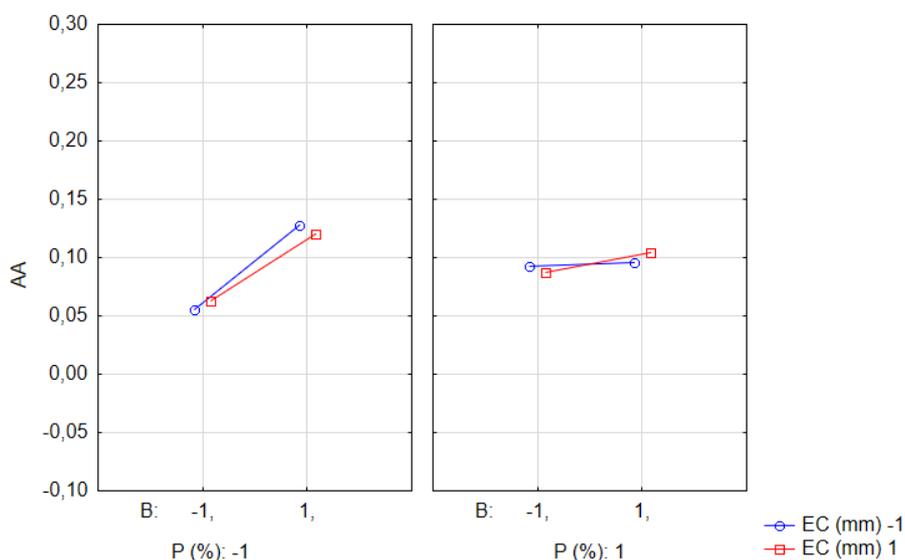


Figura 40: Gráfico de interação entre P, B e EC do modelo reduzido proposto da resposta AA do corpo de prova do ensaio de flexão.

O gráfico da Figura 40 à esquerda mostrou que, ao fixar o plastificante (P) no nível mínimo, a variável dependente AA aumenta quando a razão da blenda (B) passa do nível mínimo para o máximo (maior teor de PHBV) no nível de espessura de camada (EC) no nível mínimo e no máximo, ou seja, a EC neste caso não apresentou influência no resultado.

No gráfico à direita, com P fixado no nível máximo, verificou-se que o aumento do nível mínimo para o máximo de B influenciou ligeiramente em um aumento da resposta de AA com EC em seu nível máximo, ao passo que, com EC no nível mínimo, a variação da resposta AA não foi influenciada pelo de B.

Para o nível mínimo de P na Figura 40, ocorreu uma tendência de cruzamento entre as duas retas, indicando que possivelmente existe algum grau de interação entre

os fatores B e EC. Para o nível máximo de P foi visto que existe a possibilidade de que B e EC interajam para a variação da resposta AA.

É importante observar que nenhum dos valores da resposta acurácia dimensional relativa da altura (AA) foram zero e que para obter o menor valor de AA, a melhor combinação foi dada para B no nível mínimo (menor teor de PHBV na blenda PHBV/PLA) com P e EC também no nível mínimo.

6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi analisada por MEV a qualidade da impressão das blendas 25PHBV, 25PHBVp, 75PHBV, 75PHBVp e 63PHBVp impressas nos níveis mínimos de impressão (as mesmas peça avaliadas no item 5.1.5). A Figura 41 apresenta as micrografias da superfície da fratura.

Foi possível observar que as blendas com plastificante apresentaram uma melhor adesão entre os filamentos depositados, uma vez que, pelas imagens, pôde ser visto partes densas da peça, onde os filamentos depositados fundiram-se.

Com exceção da blenda 75PHBVp, que não exibiu camadas dos filamentos depositados, as outras blendas apresentaram espessura de camada de acordo com o que foi projetado (0,1mm) para o caso da impressão com velocidade de 40mm/s.

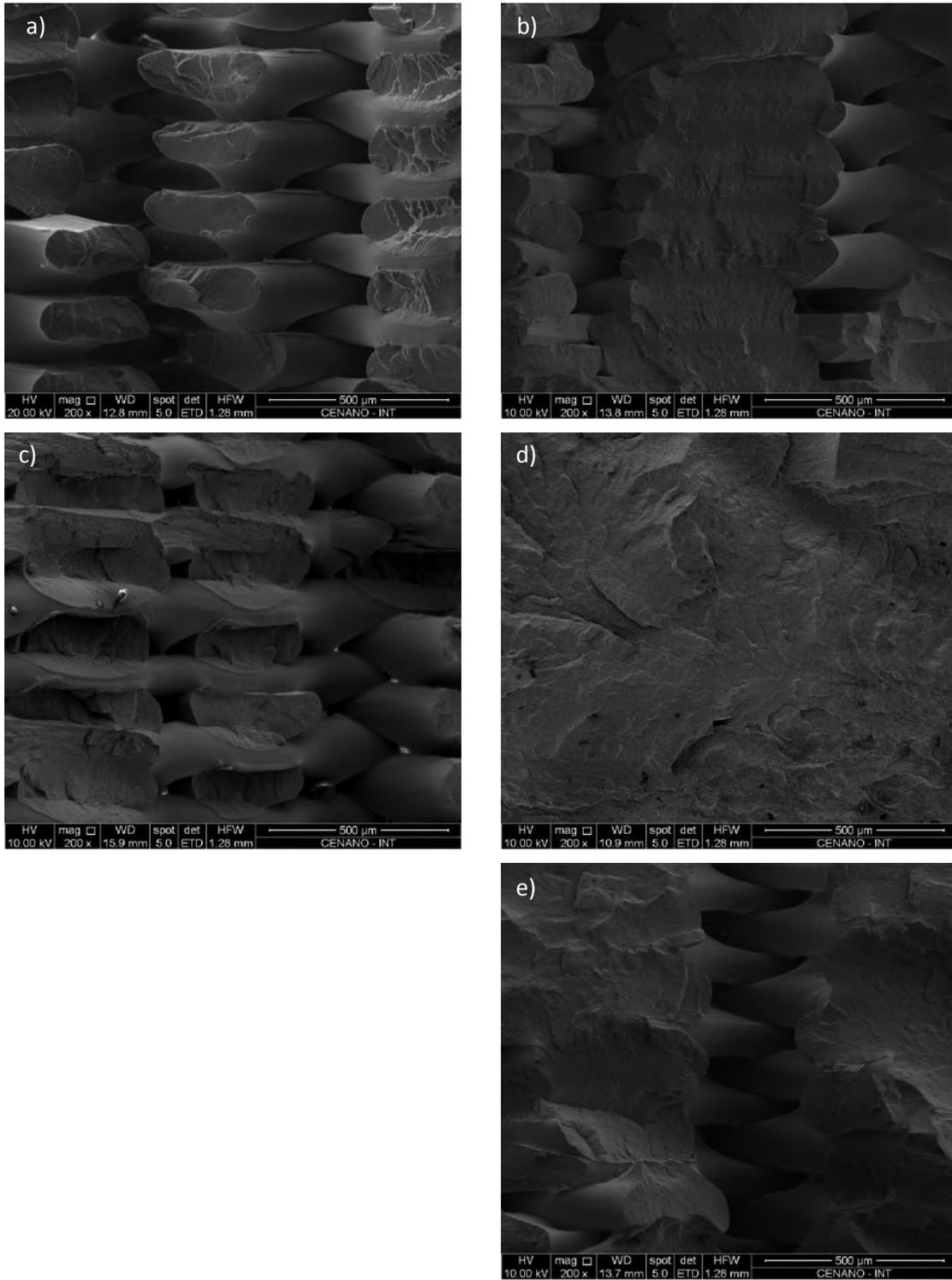


Figura 41: MEV da superfície fraturada em nitrogênio líquido das blendas fabricadas via FDM nos níveis mínimo de impressão ($V=40\text{mm/s}$ e $EC=0,1\text{mm}$): a) 25PHBV; b) 25PHBVp; c) 75PHBV; d) 75PHBVp; e) 63PHBVp

6.4 Considerações Parciais

- O fator teor de plastificante foi inversamente proporcional nas respostas mecânicas módulo de elasticidade e resistência mecânica, ao passo que o teor de PHBV foi diretamente proporcional na resposta módulo de elasticidade;
- O parâmetro velocidade de impressão não influenciou estatisticamente nenhuma das respostas analisadas pelo *Statistica*. Apenas a interação da velocidade com a espessura de camada influenciou estatisticamente a resposta acurácia da largura (AL);
- A blenda que apresentou a melhor relação entre maior resistência máxima de flexão, menor módulo de elasticidade e melhor repetibilidade foi a 25/75 PHBV/PLA impressa com espessura de camada e velocidade no nível mínimo (EC=0,1 mm e V=40 mm/s);
- As blendas com plastificante impressas nos níveis mínimos (EC=0,1 mm e V=40 mm/s) apresentaram coalescência entre as camadas impressas e a blenda 75/25 PHBV/PLA apresentou mais adesão entre as camadas do que a blenda 25/75 PHBV/PLA.

7 Conclusões

Foi possível produzir filamentos via extrusão para material de alimentação de impressão 3D por deposição de material fundido (FDM) de bioblendas de PHBV/PLA nas proporções 25/75, 75/25 e 63/37, com e sem adição de 10% m/m de triacetina como plastificante nas blendas 25/75 e 75/25 e com 5% m/m na blenda 63/37, e de PHBV e PLA puros via extrusão. Com auxílio de planejamento fatorial $2^4 + 3$ pontos centrais, os parâmetros composição da blenda, teor de triacetina como plastificante, velocidade de impressão e espessura de camada impressa foram variados e as respostas módulo de elasticidade e resistência máximo do ensaio de flexão em três pontos foram analisadas, além da acurácia dimensional relativa (repetibilidade) das peças impressas. Também foi estudada a cristalização secundária e a compatibilidade das blendas. O presente trabalho apresentou as seguintes conclusões principais:

- Este trabalho aumentou a gama de técnicas que podem ser utilizadas para processar PHBV com baixo teor de 3HV;
- Foi possível produzir filamentos de PHBV/PLA como material de alimentação para a impressora 3D de FDM, apresentando propriedades distintas em função do teor de plastificante, teor de PHBV e dos parâmetros de impressão;
- As blendas estudadas foram imiscíveis;
- Houve cristalização secundária em todas as blendas e no PHBV analisadas até 21 dias. Apesar do PLA puro não ter apresentado cristalização durante o processamento, somente um baixo grau de ordenação visto pelo FTIR, o PLA apresentou cristalização secundária nas blendas 25PHBV e 25PHBVp, evidenciado pelo aumento da intensidade das bandas 1214 e 1360 cm^{-1} , visto pelo FTIR. Provavelmente o PLA cristalizou devido à presença do PHBV disperso em menor quantidade, que pode ter agido como agente nucleante;
- A acurácia da altura não foi estatisticamente influenciada pelos parâmetros variados no planejamento;
- Os parâmetros de impressão velocidade de impressão e espessura de camada não influenciaram estatisticamente nenhuma das respostas analisadas. Apenas sua interação influenciou estatisticamente a resposta acurácia da largura (AL);
- O plastificante influenciou de forma significativa nas propriedades mecânicas, mas não teve relação com a acurácia;
- A interação entre os fatores foram relevantes nas respostas estudadas;

- A blenda 25/75 PHBV/PLA impressa com os níveis mínimos apresentou maior resistência mecânica e maior estabilidade térmica, possivelmente devido à maior compatibilidade, verificada pelas análises de FTIR e DSC.
- Por apresentar melhor equilíbrio entre módulo de elasticidade e Resistência máxima de flexão, além de maior acurácia, a blenda 25/75 PHBV/PLA com $V=40$ mm/s e $EC=0,1$ mm mostrou ser a melhor opção para ser utilizada como material de alimentação para impressão 3D por FDM.

8 Sugestões para trabalhos futuros

Tendo em vista que o tema da impressão 3D ganhou grande relevância nos últimos anos e que o processo por deposição de material fundido (FDM) tem grande potencial de aplicação para diversas áreas, uma continuidade deste estudo deve ser feito para que as hipóteses levantadas aqui sejam refutadas ou corroboradas. Logo, seguem sugestões para trabalhos futuros:

- Analisar por DMA e DSC as blendas com plastificante com os mesmos tempos de estocagem analisados por FTIR e DRX, e com os mesmos parâmetros de impressão, a fim de avaliar o uso do plastificante também por essas técnicas;
- Analisar pelas técnicas de caracterização usadas neste trabalho os materiais impressos nos níveis mínimos e máximos para verificar se os parâmetros de impressão influenciaram na cristalinidade e na miscibilidade das blendas;
- Analisar por MEV a blenda 25PHBV;
- Estudar a aplicação de outros plastificantes biodegradáveis na blenda;
- Variar outros parâmetros de impressão por planejamento fatorial, como mesa de aquecimento, temperatura de impressão, entre outros;
- Analisar por TGA as diferentes peças impressas de diferentes partes do filamento, a fim de verificar se a proporção da blenda foi mantida ao longo do filamento;
- Avaliar outras propriedades mecânicas, como resistência à compressão;
- Comparar os resultados obtidos com outras peças produzidas por FDM de outros materiais.

9 Referências Bibliográficas

ALAFAGHANI, A., QATTAWI, A., ALRAWI, B., *et al.*, “Experimental optimization of fused deposition modelling processing parameters: a design-for-manufacturing approach”, *Procedia Manufacturing*, v. 10, pp. 791-803, 2017.

AMASS, W., AMASS, A., TIGHE, B., “A Review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Developments in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies”, *Polymer International*, v. 47, pp. 89-144, 1998.

AMOR, A., OKHAY, N., GUINAULT, A., *et al.*, “Combined compatibilization and plasticization effect of low molecular weight poly(lactic acid) in poly(lactic acid)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blends”, *eXPRESS Polymer Letters*, v.12, n. 2, pp. 114-125, 2018.

ARIAS, V., HÖ GLUND, A., ODELIUS, K., *et al.*, “Polylactides with “Green” Plasticizers: Influence of Isomer Composition”, *Journal of Applied Polymer Science*, pp. 2962-2970, 2013.

ARMENTANO I., FORTUNATI E., BURGOS N., *et al.*, “Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems” *Express Polymer Letters*, v. 9, pp. 583-596, 2015.

ASTM D3418-15, Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ASTM D790-17, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

ATTARAN, M., “The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing”, *Business Horizons*, v. 60, pp. 677-688, 2017.

AURAS, R., HARTE, B., SELKE, S. "An overview of polylactides as packaging materials", *Macromolecular Bioscience*, v. 4, pp. 835-864, 2004.

AVELLA, M., MARTUSCELLI, E., RAIMO, M. "Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers", *Journal of Materials Science*, v. 35, pp. 523-545, 2000.

BALAGUER, P., "Avoiding confusion between biodegradable and compostable", *Bioplastic Magazine*, v. 11, pp. 42-44, 2016.

BERMAN, J. "3-D printing: The new industrial revolution", *Business Horizons*, v. 55, pp. 155-162, 2012.

BLUHM, T. L., HAMER, G. K., MARCHESSAULT, R. H., "Isodimorphism in Bacterial Poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate)", *Macromolecules*, v. 19, pp. 2871-2876, 1986.

BLÜMM E. & OWEN A. J, "Miscibility, crystallization and melting of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(L-lactide) blends", *Polymer*, v. 36, pp. 4077-4081, 1995.

BRUNEL, D. G., PACHEKOSKI, W. M., DALMOLIN, C., *et al.*, "Natural Additives for Poly (Hydroxybutyrate - CO - Hydroxyvalerate) – PHBV: Effect on Mechanical Properties and Biodegradation", *Materials Research*, v. 17, n. 5, pp. 1145-1156, 2014.

BUCCI, D. Z., TAVARES, L. B. B., SELL, I., "Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging", *Polymer Testing*, v. 26, pp. 908-915, 2007.

BUGNICOURT, E., CINELLI, P., LAZZERI, A., *et al.*, "Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging", *eXPRESS Polymer Letters*, v. 8, n. 11, pp. 791-808, 2014.

CALADO, V. & MONTGOMERY, D., *Planejamento de experimentos usando o Statistica*. Rio de Janeiro, E-Papers Serviços Editoriais, 2003.

CANEVAROLO JR., S. V., *Ciências dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 3 ed. São Paulo, Artliber, 2010.

CANEVAROLO JR., S. V., *Técnicas de caracterização de polímeros*, Artliber Editora Ltda, São Paulo, SP, Brasil, 2017.

CAROLINO, A. S., Estimativa do percentual de cristalinidade de polímeros semicristalinos derivados da anilina através dos padrões de difração de raios X, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Amazonas, Manaus, AM, Brasil, 2017.

CASTRO-AGUIRRE, E., IÑIGUEZ-FRANCO, F., SAMSUDIN, H., *et al.*, “Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life”, *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 107, pp. 333-366, 2016.

CHENG, M. L. & SUN, Y. M., “Relationship between free volume properties and structure of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) membranes via various crystallization conditions”, *Polymer*, v. 50, pp. 5298-5307, 2009.

CHENG, M. L., SUN, Y. M., CHEN, H., *et al.*, “Change of structure and free volume properties of semi-crystalline poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) during thermal treatments by positron annihilation lifetime”, *Polymer*, v. 50., pp. 1957-1964, 2009.

COCCA, M., LORENZO, M. L. D., MALINCONICO, M., *et al.*, “Influence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly(L-lactic acid)”, *European Polymer Journal*, v. 47, pp. 1073-1080, 2011.

DAWOUD, M., TAHA, I., EBEID, S. J. “Mechanical behaviour of ABS: An experimental study using FDM and injection moulding techniques”, *Journal of Manufacturing Processes*, v. 21, pp. 39-45, 2016.

DIETRICH, K., DUMONT, M. J., RIO, L. F., *et al.* “Producing PHAs in the bioeconomy — Towards a sustainable bioplastic”, *Sustainable Production and Consumption*, v. 9, pp. 58-70, 2017.

DUBEY, S. P., THAKUR, V. K., KRISHNASWAMY, S., *et al.* “Progress in environmental-friendly polymer nanocomposite material from PLA: Synthesis, processing and applications”, *Vacuum*, v. 146, pp. 655-663, 2017.

DURÃES, F. O. M., "Biocombustíveis: Reais questões para a equação Brasil de desenvolvimento sustentável", *Revista da Política Agrícola*, n. 1, Ano XVII, 2008.

FURUHASHI, Y., IMAMURA, Y., JIKIHARA, Y, *et al.*, "Higher order structures and mechanical properties of bacterial homo poly(3-hydroxybutyrate) fibers prepared by cold-drawing and annealing processes", *Polymer*, v. 45, pp. 5703-5712, 2004.

FURUKAWA, T., SATO, H., MURAKAMI, R., *et al.*, "Comparison of miscibility and structure of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)/poly(L-lactic acid) blends with those of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(L-lactic acid) blends studied by wide angle X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and FTIR microspectroscopy", *Polymer*, v. 48, pp. 1749-1755, 2007.

GERARD, T., Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA). Tese de D.Sc., École Nationale Supérieure des Mines de Paris/ParisTech, France, 2013.

GIBSON, I., ROSEN, D., STUCKER, B. Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing. 2 ed. Springer, 2015.

GOLDENSTEIN, M. & AZEVEDO, R. L. S., "Combustíveis alternativos e inovações no setor automotivo: será o fim da "era do petróleo"?", BNDES Setorial, n. 23, pp. 235-266, Rio de Janeiro, 2006.

GROOT, W., VAN KRIEKEN, J., SLIEKERS, O., *et al.*, "Production and purification of lactic acid and lactide". In: AURAS, R., LIM, L.T., SELKE, S.E.M., *et al.*, *Poly(lactid acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications*, chapter 1, John Wiley & Sons, 2010.

GROSS, B. C., ERKAL, J. L., LOCKWOOD, S. Y., *et al.* "Evaluation of 3D Printing and Its Potential Impact on Biotechnology and the Chemical Sciences", *Analytical Chemistry*, v. 86, pp. 3240-3253, 2014.

GUAN, Q. & NAGUIB, H. E., "Fabrication and Characterization of PLA/PHBV-Chitin Nanocomposites and Their Foams", *Journal of Polymer and Environment*, v. 22, pp. 119-130, 2014.

HARTMANN, M. H., "High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers", in: *Biopolymers from Renewable Resources*, 1st edition, D. L. Kaplan, Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, pp. 367-411, 1998.

HODGSON, G. Slic3r Manual. Disponível em: <<http://manual.slic3r.org/simple-mode/simple-mode#print-settings>>. Acesso em: 31 jan.2018, 15:03.

HULL, C. W. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography, Uvp, Inc. United States patent US 4575330 A, 1986.

ISO/ASTM 52900:2015(E), Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology, 2015.

KARAMANLIOGLU, M. & ROBSON, G. D., "The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil", *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, pp. 2063-2071, 2013.

KAWAI, T., RAHMAN, N., MATSUBA, G., *et al.*, "Crystallization and Melting Behavior of Poly (L-lactic Acid)", *Macromolecules*, v.40, pp. 9463-9469, 2007.

KOLLER, M., MARŠÁLEK, L., DIAS, M. M. S., *et al.*, "Producing microbial polyhydroxyalkanoate (PHA) biopolyesters in a sustainable manner", *New Biotechnology*, 2016.

KOLLER, M., SALERNO, A., DIAS, M., *et al.*, "Modern biotechnological polymer synthesis: a review", *Biothechnological Polymer Synthesis, Food Technol. Biotechnol* 48. v. 3, pp. 255-269, 2010.

KONING, C., VAN DUIN, M., PAGNOULLE, C., *et al.* "Strategies for compatibilization of polymer blends", *Progress in Polymer Science*, v. 23, pp. 707-757, 1998.

KOYAMA N. & DOI Y., "Miscibility of binary blends of poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] and poly[(S)-lactic acid]", *Polymer*, v. 38, pp. 1589-1593, 1997.

KUNIOKA, M., TAMAKI, A., DOI, Y., "Crystalline and Thermal Properties of Bacterial Copolyesters: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)", *Macromolecules*, v. 22, pp. 694-697, 1989.

KUNWAR, B., CHENG, H. N., CHANDRASHEKARAN, S. R., *et al.*, “Plastics to fuel: a review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 54, pp. 421-428, 2016.

LANARO, M., FORRESTAL, D. P., SCHEURER, S., *et al.* “3D printing complex chocolate objects: Platform design, optimization and evaluation”, *Journal of Food Engineering*, v. 215, pp. 13-22, 2017.

LJUNGBERG, N. & WESSLÉN, B., “The Effects of Plasticizers on the Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Poly(Lactic Acid)”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, pp. 1227-1234, 2002.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. E. C., *Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*, e-papersserviços editoriais Ltda, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.

LUVIZETTO, D. J., Cultivo da bactéria *Bacillus megaterium* para a produção do biopolímero poli(3-hidroxi-butarato) e modelagem matemática do bioprocesso. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2007.

MACEDO, J. S., COSTA, M. F., TAVARES, M. I. B., *et al.*, “Preparation and characterization of composites based on polyhydroxybutyrate and waste powder from coconut fibers processing”, *Polymer Engineering and Science*, pp. 1466-1475, 2010.

MARIANO, J. B., Proposta de metodologia de avaliação integrada de riscos e impactos ambientais para estudos de avaliação ambiental estratégica do setor de petróleo e gás natural em áreas offshore. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

NA, B., ZOU, S., LV, R., *et al.*, “Unusual Cold Crystallization Behavior in Physically Aged Poly(L-lactide)”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 115, pp. 10844-10848, 2011.

NGO, T. D., KASHANI, A., IMBALZANO, G., *et al.*, “Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges”, *Composites Part B*, v. 143, pp. 172-196, 2018.

OLIVEIRA, L. M., ARAÚJO, E. S., GUEDES, S. M. L., “Gamma irradiation effects on poly(hydroxybutyrate)”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, pp. 2157-2162, 2006.

PAN, P. & INOUE, Y. “Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters”, *Progress in Polymer Science*, v. 34, pp. 605-640, 2009.

PlasticsEurope (2017), “Plastics – the Facts 2017 An analysis of European plastics production, demand and waste data”, Disponível em: <https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf>, Acesso em: 24/04/2018.

PÖTSCHKE, P. & PAUL, D. R. “Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends”, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, v. 43, n. 1, pp. 87-14, 2003.

RAYNA, T. & STRIUKOVA, L. “From rapid prototyping to home fabrication: How 3D printing is changing business model innovation”, *Technological Forecasting & Social Change*, v. 102, pp 214-224, 2016.

SAEIDLIOU, A., HUNEULT, M. A., LI, H., *et al.* “Poly(lactic acid) crystallization”, *Progress in Polymer Science*, v. 37, pp. 1657-1677, 2012.

SALAZAR-MARTÍN, A. G., PÉREZ, M. A., GARCÍA-GRANADA, A. A., *et al.* “A study of creep in polycarbonate fused deposition modelling parts”, *Materials and Design*, v. 141, pp. 414-425, 2018.

TEIXEIRA, B. N., APRILE, P., MENDONÇA, R. H., *et al.*, “Evaluation of bone marrow stem cell response to PLA scaffolds manufactured by 3D printing and coated with polydopamine and type I collagen”, *Journal of Biomedical Materials Research Part B*, 0B, 000-000, 2018.

URTUVIA, V., VILLEGAS, P., GONZALES, M., *et al.* “Bacterial production of biodegradable plastics polyhydroxyalkanoates”, *International Journal of Biological Macromolecules* v. 70, pp. 208-213, 2014.

VIEIRA, M. G. A., SILVA, M. A., SANTOS, L. O., *et al.*, “Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review”, *European Polymer Journal*, v. 47, pp. 254-263, 2011.

VROMAN, I. & TIGHZERT, L., "Biodegradable polymers", *Materials*, v. 2, pp. 307-344, 2009.

WANG, Y., YIN, J., CHEN, G.Q., "Polyhydroxyalkanoates, challenges and opportunities", *Current Opinion in Biotechnology*, v. 30, pp. 59-65, 2014.

WENG, Y. X., WANG, Y., WANG, X. L., *et al.*, "Biodegradation behavior of PHBV films in a pilot-scale composting condition", *Polymer Testing*, v. 29, pp. 579-587, 2010.

YANG, J., ZHU, H., ZHAO, Y., *et al.*, "New insights into the beta-form crystal toughening mechanism in pre-oriented PHBV films", *European Polymer Journal*, v. 91, pp. 81-91, 2017.

ZHANG, M. & THOMAS, N. L., "Blending Polylactic Acid with Polyhydroxybutyrate: The Effect on Thermal, Mechanical, and Biodegradation Properties", *Advances in Polymer Technology*, v. 30, n. 2, pp. 67-79, 2011.

ZHANG, M., XIONG, C., DENG, X., "Miscibility, crystallization and morphology of poly(P-hydroxybutyrate)/ poly(d,l-lactide) blends", *Polymer*, v. 37, n. 2, pp. 235-24, 1996.