



AValiação DO USO DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) PÓS-CONSUMO COMO FILAMENTO PARA IMPRESSÃO 3D

Taís Pereira de Lemos

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

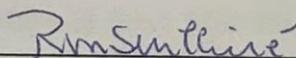
Rio de Janeiro
Dezembro de 2018

AVALIAÇÃO DO USO DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) PÓS-CONSUMO
COMO FILAMENTO PARA IMPRESSÃO 3D

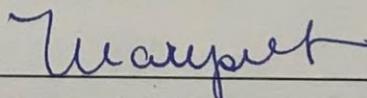
Taís Pereira de Lemos

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.

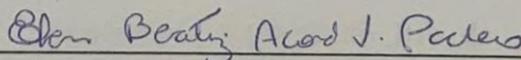
Examinada por:



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



Prof^a. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.



Prof^a. Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO DE 2018

Lemos, Taís Pereira de

Avaliação do uso de poli(tereftalato de etileno) pós-consumo como filamento para impressão 3D/ Taís Pereira de Lemos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XII, 61 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

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

Referências Bibliográficas: p. 54-58.

1. Manufatura aditiva. 2. Reciclagem. 3. Poli(tereftalato de etileno). 4. Extensão de cadeia. 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, eu gostaria de agradecer aos meus pais, Lourdes e Wanderley, pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida. Por acreditarem em mim mais do que qualquer outra pessoa, e por torcerem sempre por mim.

Em segundo lugar, gostaria de agradecer à minha orientadora, Rossana Thiré, pelo apoio desde os tempos de Projeto de Graduação até a conclusão do meu mestrado. Gostaria de agradecer pelo apoio e por me mostrar que no final as coisas dão certo.

Aos meus queridos amigos do Laboratório de Biopolímeros, Paulo Henrique, Bruna, Marianna, Dahyna, Javier, Jean, Honda, Aline, Arthur, Agnes e, um agradecimento especial à Marcella, que esteve comigo nos momentos mais difíceis e estava sempre disposta a me ajudar a passar por cima dos obstáculos. Vocês são o melhor grupo que eu poderia pedir para dividir meus dias nesses últimos anos!

À prof. Elen Pacheco, sempre muito paciente comigo, me ajudando com minhas dúvidas e por fazer a ponte para que eu conseguisse o material necessário para a realização deste trabalho.

À senhora Josumitra, e sua empresa, por doar os flakes necessários para a realização desse trabalho.

Ao técnico do IMA, Júlio, que me ajudou muito na parte inicial do meu trabalho, sendo sempre muito solícito e paciente comigo.

Às minhas grandes amigas que a UFRJ me deu, Flávia, Bianca e Bia. O futuro ainda guarda muita coisa boa para nós!

Aos meus tios, Paula e Enio, que me deram muita força para realizar esse mestrado.

À minha melhor amiga, Bruna, que sempre torce por mim e está comigo em todos os momentos da minha vida.

Ao CNPq pelo apoio financeiro durante o mestrado.

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

AVALIAÇÃO DO USO DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) PÓS-CONSUMO COMO FILAMENTO PARA IMPRESSÃO 3D

Taís Pereira de Lemos

Dezembro/2018

Orientador: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho foi avaliada a utilização de poli(tereftalato de etileno) (PET) pós-consumo para utilização na manufatura aditiva via processo de deposição por extrusão a partir de uma comparação entre cinco diferentes filamentos. Três filamentos foram produzidos pela extrusão reativa de PET pós-consumo com diferentes quantidades do extensor de cadeia dianidrido piromelítico (PMDA), 0%, 0,3% e 0,5%, e dois filamentos comerciais de PET reciclado e PET glicol-modificado (PETG) foram adquiridos. Os cinco filamentos foram caracterizados pelas técnicas de índice de fluidez, calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. As peças impressas foram caracterizadas por rugosidade superficial, variação dimensional, difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e testes de tração. Foi observado que uma maior quantidade do extensor tende a gerar uma maior a reprodutibilidade dos resultados, observado por menores desvios padrões, e que os filamentos produzidos com o extensor têm capacidade de agregar valor ao PET pós-consumo já que produziram peças com propriedades mecânicas comparáveis a peças impressas com filamentos comerciais bem estabelecidos, como ABS e PLA.

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

EVALUATION OF THE USE OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AS A
FEEDSTOCK FOR 3D PRINTING

Taís Pereira de Lemos

December/2018

Advisor: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work brings an evaluation of the use of post-consumer poly(ethylene terephthalate) (PET) as a feedstock for additive manufacturing in fused deposition modeling from the comparison among five different filaments used. Three filaments were produced by reactive extrusion of post-consumer PET and different amounts of the chain extensor pyromellitic dianhydride (PMDA), 0%, 0,3% and 0,5%, and two commercial filaments of recycled PET and glycol-modified PET (PETG) were acquired. The five filaments were characterized by melt flow index, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis and Fourier-transform infrared spectroscopy. The printed specimens were characterized by superficial rugosity, dimensional accuracy, x-ray diffraction, scanning electron microscopy and tensile testing. It was observed that bigger amounts of chain extensor can provide more reproducibility of results, since lower values of standard deviation were obtained, and that the filaments produced with the addition of the chain extensor have the capacity to add value to post-consumer PET since the produced parts presented good mechanical properties compared to parts printed with well-known commercial filaments such as ABS and PLA.

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	1
2.	Objetivo	3
2.1.	Objetivos específicos	3
3.	Revisão Bibliográfica	4
3.1.	Manufatura Aditiva.....	4
3.1.1.	Processo de deposição por extrusão - FDM	6
3.2.	PET pós-consumo	12
3.2.1.	Extensão de cadeia por extrusão reativa.....	18
3.3.	PET Glicol-modificado (PETG).....	22
4.	Materiais e Métodos	23
4.1.	Materiais	23
4.2.	Fabricação dos Filamentos.....	23
4.3.	Produção dos corpos de prova por impressão 3D.....	24
4.4.	Caracterização dos filamentos	25
4.4.1.	Índice de fluidez (MFI).....	25
4.4.2.	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	26
4.4.3.	Análise termogravimétrica (TGA).....	26
4.4.4.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ...	27
4.5.	Caracterização dos corpos de prova impressos por FDM.....	27
4.5.1.	Rugosidade	27
4.5.2.	Variação dimensional	28
4.5.3.	Difração de raios-x (DRX)	28
4.5.4.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	28
4.5.5.	Testes de tração	29
5.	Resultados e Discussão.....	30
5.1.	Caracterização dos <i>pellets</i> e dos filamentos.....	30

5.1.1.	Índice de Fluidez (MFI).....	31
5.1.2.	Análise Termogravimétrica (TGA)	32
5.1.3.	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	33
5.1.4.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ...	36
5.2.	Caracterização dos corpos de prova impressos por FDM.....	36
5.2.1.	Otimização dos parâmetros de temperatura de impressão.....	37
5.2.2.	Rugosidade	39
5.2.3.	Variação dimensional	40
5.2.4.	Difração de raios-x (DRX)	42
5.2.5.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
5.2.6.	Testes de tração	48
6.	Conclusões.....	52
7.	Sugestões para Trabalhos Futuros	53
8.	Referências Bibliográficas.....	54
9.	Anexos: Curvas de DSC	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação gráfica das informações armazenadas em um arquivo .STL (Adaptado de GROSS et al., 2014).	5
Figura 2: Esquema do processo FDM com dois bicos de extrusão (Adaptado de CALIGNANO et al., 2017)	7
Figura 3: Processo de ligação de dois filamentos depositados: (1) contato entre as superfícies; (2) empescoamento; (3) difusão molecular na interface e randomização (Adaptado de SUN et al., 2008).	9
Figura 4: Parâmetros de processamento da técnica FDM (Adaptado de MOHAMED et al., 2015).....	9
Figura 5: Erro dimensional causado pela variação de: (a) orientação de deposição, (b) porcentagem de preenchimento, (c) velocidade de impressão, (d) padrão de preenchimento, (e) temperatura de extrusão, (f) espessura de camada. OL = comprimento total, OW = largura total, W = largura da seção reduzida, T = espessura (Adaptado de ALAFAGHANI et al., 2017).....	10
Figura 6: Unidade repetitiva do PET (Adaptado de AWAJA & PAVEL, 2005).....	12
Figura 7: Possíveis rotas de síntese do PET (Adaptado de ROMÃO et al., 2009).....	13
Figura 8: Variedade de usos finais para o PET reciclado (Adaptado de ABIPET, 2016).	14
Figura 9: Composição relativa da produção, geração de resíduos e reciclagem de diversos polímeros termoplásticos no Brasil em 2005 (Adaptado de ROMÃO et al., 2009).....	16
Figura 10: Reação de hidrólise responsável pela redução de massa molar durante o processamento do PET fundido (Adaptado de TORRES et al., 2000).....	19
Figura 11: Estrutura do extensor de cadeia/agente de ramificação PMDA (Adaptado de AWAJA & PAVEL, 2005).....	20
Figura 12: Reações entre PMDA e PET (Adaptado de AWAJA et al., 2004).....	21
Figura 13: Reação de ramificação extensiva entre PMDA e PET (Adaptado de AWAJA et al., 2004).	21
Figura 14: Esquema da estrutura dos copolímeros de PETG (Adaptado de CHEN et al., 2015).....	22
Figura 15: Flakes de PET pós-consumo obtidos de recicladora local.....	23
Figura 16: Pellets de PETR0 obtidos após primeiro processo de extrusão	30
Figura 17: Pellets de PETR3 obtidos após primeiro processo de extrusão	30

Figura 18: Pellets de PETR5 obtidos após primeiro processo de extrusão	30
Figura 19: Comparação entre os filamentos. De cima para baixo, respectivamente, pedaços de filamentos de PETG, PETR, PETR0, PETR3 e PETR5	31
Figura 20: Curvas de degradação térmica das amostras PETG, PETR, PETR0, PETR3 e PETR5.	33
Figura 21: Espectros de FTIR contendo as bandas de vibração das amostras de PETG, PETR, PETR0, PETR3 e PETR5	36
Figura 22: Fotografia dos corpos de prova de tração tipo V produzidos com os filamentos de PETG, PETR, PETR0, PETR3 e PETR5, respectivamente.....	37
Figura 23: Visualização gráfica da equação de Hoffman-Week para o PET (Adaptado de CHEN et al., 2013).	38
Figura 24: Variação dimensional dos corpos de prova de tração produzidos pela técnica de FDM em três diferentes eixos.....	41
Figura 25: Curvas de DRX dos corpos de prova impressos com filamentos de PETG, PETR, PETR0, PETR3 e PETR5.	42
Figura 26: Micrografia da superfície de corpo de prova de DRX produzido com filamento de PETG.	44
Figura 27: Micrografia da superfície de corpo de prova de DRX produzido com filamento de PETR3. Detalhe de air gaps positivos causados pela não-adesão entre os filamentos depositados.	44
Figura 28: Micrografia da superfície de corpo de prova de DRX produzido com filamento de PETR5. Detalhe da sobreposição dos filamentos depositados gerando air gaps negativos.....	45
Figura 29: Diferentes orientações de deposição de camada para a produção de um mesmo corpo de prova (Adaptado de CHACÓN et al., 2017).....	46
Figura 30: Micrografia da superfície de fratura de peça impressa com filamento de PETG	47
Figura 31: Micrografia de superfície de fratura de peça impressa com filamento de PETR0	47
Figura 32: Micrografia de superfície de fratura de peça impressa com filamento de PETR5	48
Figura 33: Curvas de Tensão x Deformação típicas de cada material analisado	49
Figura 34: Valores médios de módulo de Young e seus respectivos desvios padrões para cada material analisado.....	50

Figura 35: Valores médios de tensão máxima e seus respectivos desvios padrões para cada material analisado..... 50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de temperatura para impressão de cada material	25
Tabela 2: Índices de fluidez referentes às amostras de PETR, PETR0, PETR3 e PETR5	31
Tabela 3: Resultados obtidos a partir das curvas de análise termogravimétrica das amostras comerciais de PETG e PETR e dos não comerciais PETR0, PETR3 e PETR5	32
Tabela 4: Parâmetros térmicos obtidos a partir da 1ª curva de aquecimento no DSC ...	34
Tabela 5: Parâmetros térmicos obtidos a partir da curva de resfriamento no DSC.....	34
Tabela 6: Parâmetros térmicos obtidos a partir da 2ª curva de aquecimento no DSC ...	34
Tabela 7: Rugosidade superficial média das peças impressas por FDM.....	39
Tabela 8: Média das larguras dos filamentos depositados	43
Tabela 9: Média das alturas das camadas depositadas	43
Tabela 10: Comparação das propriedades mecânicas de peças produzidas por diferentes materiais em diferentes estudos.....	51

1. Introdução

Atualmente, o descarte de lixo no mundo tornou-se um grande problema, visto que o volume de lixo sólido urbano produzido vem aumentando com o passar dos anos, mas os espaços destinados ao despejo desses materiais não crescem na mesma proporção. Muito pelo contrário, é tamanho o acúmulo nos aterros brasileiros, que grandes centros urbanos já precisam exportar seu lixo para outros locais por falta de espaço. Somando-se à existência de aterros e lixões clandestinos, questões como contaminação de solo, ar e água, assim como a propagação de doenças tendem a piorar.

De forma a garantir condições adequadas de vida para as próximas gerações, sem deixar de atender às necessidades da geração atual, as indústrias e a sociedade, como um todo, deveriam reduzir a produção e práticas de consumo exagerado. Idealmente, a redução no consumo deveria evitar a produção de lixo. O reuso e a reciclagem de itens de pós-consumo são práticas que também permitem isso. Socialmente, a reciclagem é responsável pela geração de empregos diretos e indiretos, transformando o lixo em recurso, o que é um fator de suma importância em países em desenvolvimento como o Brasil (PACHECO *et al.*, 2012).

Os processos de reciclagem de plásticos são métodos de redução de esgotamento de recursos. Do ponto de vista energético e ambiental, a gestão de resíduos por reciclagem mecânica apresenta melhor performance quando comparada ao aterramento ou incineração. Entretanto, ainda se encontram dificuldades nesse processo, principalmente relativas à degradação dos materiais reciclados, à heterogeneidade dos resíduos plásticos e à logística relacionada ao processo (CRUZ *et al.*, 2015).

Segundo a ABIPLAST, em seu relatório Perfil 2017, até 2016 existiam 1072 empresas de reciclagem de material plástico pós-consumo no Brasil. Destas, 98% são micro ou pequenas empresas com menos de 50 empregados. Além disso, em 2017 a totalidade dessas empresas foi responsável pela criação de 9826 empregos.

Ainda segundo esse relatório, a produção de transformados plásticos no Brasil é destinada quase que totalmente ao mercado interno, apenas 5% são destinados à exportação. Em 2017, o consumo aparente de transformados plásticos foi de 6,5 milhões de toneladas, um aumento de 4% em relação ao ano anterior que teve a estimativa de reciclagem mecânica de 550 mil toneladas de material plástico pós-consumo.

A demanda de poli(tereftalato de etileno) (PET) para a fabricação de garrafas aumentou em dois dígitos nas duas últimas décadas, fazendo com que o PET se tornasse o polímero mais importante na indústria de embalagens plásticas junto às poliolefinas (SHEN *et al.*, 2011).

Apesar de a reciclagem do PET ser uma prática já estabelecida e consolidada, até o presente momento, ainda não está disponível comercialmente no Brasil filamentos para aplicação em técnicas de manufatura aditiva contendo 100% de PET pós-consumo. Entretanto já é possível adquirir filamentos desse tipo importando de outros países, como por exemplo a Argentina (*b-pet filaments*).

A manufatura aditiva é o “processo de união de materiais para a produção de objetos a partir de um modelo de dados 3D camada por camada”. Diferentemente das técnicas de manufatura convencionais como usinagem e estampagem que fabricam produtos pela remoção de materiais de um grande bloco ou folha de metal, a manufatura aditiva cria o formato final pela adição de materiais. Tem-se, então, a habilidade de fazer uso eficiente desses materiais, produzindo mínimo resíduo e obtendo-se acurácia dimensional satisfatória (HUANG *et al.*, 2013).

Em adição, a habilidade de produzir geometrias complexas significa que partes que eram, a princípio, produzidas separadamente podem ser consolidadas em um único objeto. Assim, a otimização que a manufatura aditiva é capaz de realizar pode aumentar a funcionalidade do produto, reduzindo a quantidade de energia, combustível, ou recursos naturais requeridos para sua operação (HUANG *et al.*, 2013).

O processo de deposição por extrusão (FDM) é uma das técnicas de manufatura aditiva que cresceu mais rapidamente devido à sua capacidade de produzir partes plásticas funcionais com certa complexidade geométrica em tempos razoáveis. A qualidade da peça produzida depende de vários parâmetros de processo, sendo os mais importantes: espessura de camada, ângulo de arraste, orientação de deposição, largura do contorno e largura do filamento depositado (KUMAR & REGALLA, 2016).

Portanto, dada a necessidade de se minimizar a degradação ambiental e em vista da crescente demanda por materiais para manufatura aditiva, é interessante que se avalie a possibilidade do uso do PET pós-consumo como insumo para a produção de filamentos para FDM.

2. Objetivo

Este trabalho teve como objetivo a produção de peças a partir de filamentos de poli(tereftalato de etileno) (PET) reciclado para aplicação na impressão 3D processo de deposição por extrusão (FDM).

2.1. Objetivos específicos

- Realizar a extrusão reativa do PET pós-consumo com o extensor de cadeia dianidrido piromelítico (PMDA) e produzir filamentos com diferentes quantidades do extensor;
- Avaliar o efeito da extrusão do PET pós-consumo na presença de PMDA por meio da caracterização física e química dos filamentos produzidos;
- Fabricar corpos de prova de tração de PET reciclado pela técnica de FDM;
- Avaliar o efeito da presença do extensor nas propriedades mecânicas e na qualidade final das peças produzidas.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Manufatura Aditiva

O conceito de impressão 3D, também chamada de manufatura aditiva, foi desenvolvida por Charles Hull no começo da década de 1980. Trabalhando na fabricação de dispositivos plásticos, Hull se deparou com longos processos de fabricação e uma alta probabilidade de ocorrência de defeitos nas peças, havendo, assim, a necessidade de diversas iterações para o aperfeiçoamento das mesmas. Essas dificuldades se tornaram a motivação para o melhoramento das técnicas de desenvolvimento de protótipos existentes até então (GROSS *et al.*, 2014).

Hull obteve diversas patentes ao longo da década, até que em 1986 ele estabeleceu a *3D Systems* e desenvolveu os arquivos em formato .STL, o que complementou os softwares de modelagem computacional (CAD) e a transmissão dos arquivos para a impressão dos objetos tridimensionais (GROSS *et al.*, 2014).

A impressão de objetos tridimensionais se dá da seguinte forma: o modelo original é criado em um programa CAD (por exemplo AutoCAD, SolidWorks, dentre outros) e é convertido para um arquivo .STL. Esse arquivo armazena a informação para cada superfície do modelo 3D na forma de seções triangulares, onde as coordenadas de cada vértice são definidas em um arquivo texto. Aumentando o número de triângulos que definem uma superfície, haverá mais pontos no arquivo texto para defini-la espacialmente. Esse aumento de vértices resulta no aumento da resolução do dispositivo impresso. Um exemplo de como o arquivo .STL triangula as superfícies de um objeto pode ser visto na Figura 1 (GROSS *et al.*, 2014).

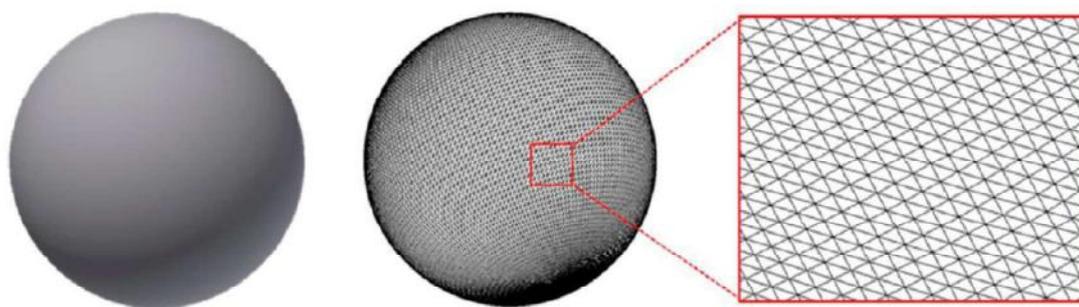


Figura 1: Representação gráfica das informações armazenadas em um arquivo .STL
(Adaptado de GROSS *et al.*, 2014).

A impressora 3D interpreta as coordenadas digitais do arquivo STL convertendo este em um arquivo G-code através de um software fatiador (*slicer*). O arquivo G divide o arquivo STL em uma sequência bidimensional de seções transversais horizontais e, assim, a impressora incorpora os parâmetros de impressão e constrói o objeto camada por camada (GROSS *et al.*, 2014).

Dentre os principais avanços que esse processo trouxe ao desenvolvimento de produtos, pode-se apontar: redução de tempo e custo de produção, liberdade de modelagem, habilidade de produção de partes sem a utilização de moldes, alto grau de complexidade obtível mesmo em pequenos detalhes e possibilidade de texturização local (WONG & HERNANDEZ, 2012; KRAWCZAK, 2015).

Reduzindo maquinário, a fabricação das peças pode ser realizada com as mesmas especificações das peças produzidas por tecnologias tradicionais, mas com menos material. Técnicas aditivas permitem rápida resposta a mercados como a possibilidade de produzir sob demanda peças sobressalentes, reduzindo ou eliminando a necessidade de estocagem (CALIGNANO *et al.*, 2017).

As tecnologias de impressão 3D têm sido aplicadas nas indústrias automotiva e aeroespacial para a impressão de protótipos de peças, na área arquitetônica para a impressão de modelos estruturais e na indústria de bens de consumo para o desenvolvimento de protótipos para companhias como a *Black and Decker*. Essa tecnologia também foi rapidamente reconhecida na esfera privada e governamental em aplicações de modelagem de armas e processos de fabricação para as forças armadas. Na área médica, a impressão 3D data desde os anos 2000, com a produção de implantes dentários e de próteses. Aplicações na indústria de alimentos, assim como na indústria de moda, também emergiram (GROSS *et al.*, 2014).

Atualmente, as tecnologias de prototipagem rápida não são mais utilizadas apenas para a criação de modelos, mas também para a fabricação de produtos finais. Esse grupo de tecnologias ganhou outros nomes, como impressão 3D e manufatura aditiva. De acordo com a norma ISO/ASTM 52900:2015, os processos de manufatura aditiva podem ser classificados de diversas formas como, por exemplo, de acordo com a base do processo (líquida, sólida ou em pó), de acordo com o tipo de material utilizado (polímero, cerâmico, metal ou compósito) e até mesmo pelo tipo de processo (extrusão, laminação, fotopolimerização, dentre muitos outros) (WONG & HERNANDEZ, 2012; CALIGNANO *et al.*, 2017).

As peças produzidas por técnicas de manufatura aditiva apresentam certa anisotropia em direções específicas devido à sobreposição de camadas. Esse efeito pode ser reduzido selecionando uma orientação apropriada durante a produção da peça. Em termos de materiais, uma diversidade de polímeros, cerâmicos, metais e compósitos podem ser utilizados na manufatura aditiva. O uso desses materiais está condicionado ao tipo de processo utilizado (CALIGNANO *et al.*, 2017).

3.1.1. Processo de deposição por extrusão - FDM

O processo de deposição por extrusão (FDMTM) foi inventado por Scott Crump e patenteado em 1989. Ele criou a companhia Stratasys Inc., que é a líder mundial da tecnologia FDM e maior produtora de sistemas FDM industriais (CALIGNANO *et al.*, 2017).

Após a expiração da patente, a tecnologia FDM rapidamente se difundiu para o desenvolvimento de uma vasta gama de máquinas FDM de baixo custo (CALIGNANO *et al.*, 2017).

O princípio físico do processo de FDM é bem simples: um filamento de material polimérico termoplástico é fundido com a aplicação de calor e extrusado, ou seja, empurrado e forçado através de um bico de extrusão de diâmetro reduzido, que se movimenta no plano *xy*, e é, então, depositado camada por camada sobre uma plataforma que se movimenta no eixo *z* para formar a peça em formato tridimensional (Figura 2) (TURNER *et al.*, 2014).

Atualmente, os processos de manufatura aditiva, incluindo a técnica FDM, devem entregar peças de alta qualidade, com uma alta taxa de produtividade, segurança, baixo custo e baixo tempo de produção. De forma a alcançar as necessidades e satisfação do cliente, condições ótimas de processamento devem ser estabelecidas. Determinar essas condições garantem, além dos pontos discutidos acima, a qualidade do produto, melhoram a precisão dimensional, evitam desperdícios e grandes quantidades de rebarbas (MOHAMED *et al.*, 2015).

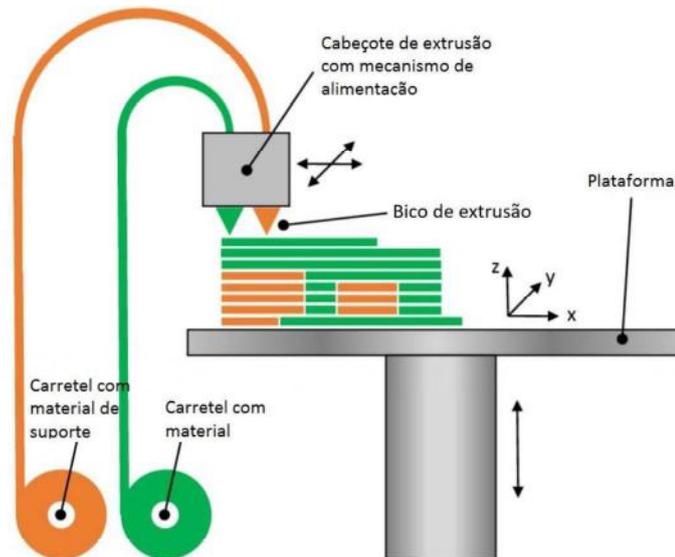


Figura 2: Esquema do processo FDM com dois bicos de extrusão (Adaptado de CALIGNANO *et al.*, 2017)

Os filamentos utilizados por essa técnica têm o diâmetro padrão de 1,75 mm ou 3 mm e são enrolados em carretéis. O cabeçote de extrusão pode apresentar até três extrusoras. Cada extrusora tem uma câmara onde o material é aquecido e amolecido até uma certa viscosidade para passar pelo bico de extrusão. O bico de extrusão também apresenta diâmetro padrão que varia entre 0,3 mm e 0,6 mm dependendo da impressora e do fabricante. O bico de extrusão pressiona o material extrusado sobre a plataforma de modo que o espaço entre eles corresponde à espessura de camada. Por isso, configurar corretamente a altura do bico de extrusão e nivelar a plataforma são pontos muito importantes do processo (CALIGNANO *et al.*, 2017).

Essa técnica de manufatura é utilizada para a produção de partes com geometria complexa. Conforme o material polimérico é depositado, ele resfria, solidifica e se conecta ao material depositado adjacente. A força motriz para a formação de ligações

entre os filamentos poliméricos das partes impressas é basicamente a energia térmica do material extrusado. O histórico de temperaturas das interfaces é de suma importância na determinação da qualidade de ligação e, portanto, nas propriedades mecânicas do produto final. Mecanismos de difusão molecular, randomização das cadeias poliméricas e formação de pescoços na interface dos filamentos depositados (Figura 3) são os responsáveis pela qualidade da ligação dos mesmos (SUN *et al.*, 2008).

FDM é um processo complexo que apresenta dificuldades na determinação de parâmetros ótimos devido à presença de um grande número de parâmetros conflitantes que irão influenciar a qualidade da peça e as propriedades dos materiais. Os principais parâmetros descritos na literatura para a fabricação de peças 3D são (Figura 4) (MOHAMED *et al.*, 2015):

- Números de contornos;
- Largura do contorno;
- Lacuna de ar entre os contornos;
- Largura do filamento depositado;
- Lacuna de ar;
- Ângulo de deposição;
- Perímetro das lacunas de ar dos filamentos depositados;
- Velocidade de impressão;
- Orientação de construção;
- Espessura de camada;
- Preenchimento da peça;

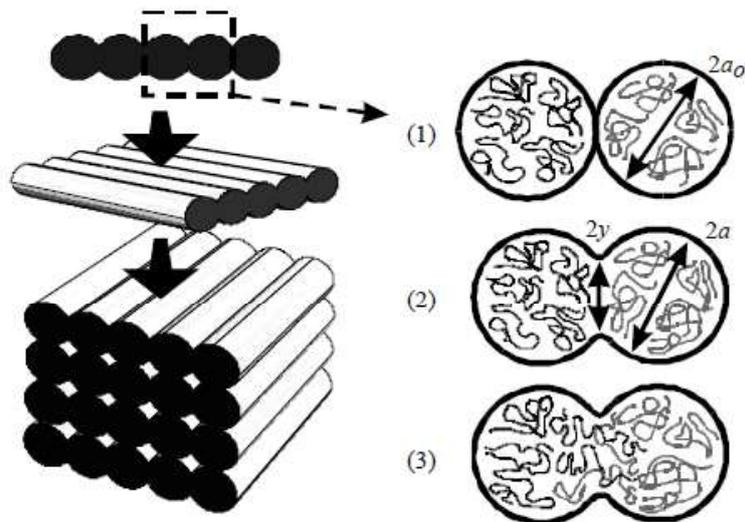


Figura 3: Processo de ligação de dois filamentos depositados: (1) contato entre as superfícies; (2) empescoçamento; (3) difusão molecular na interface e randomização (Adaptado de SUN *et al.*, 2008).

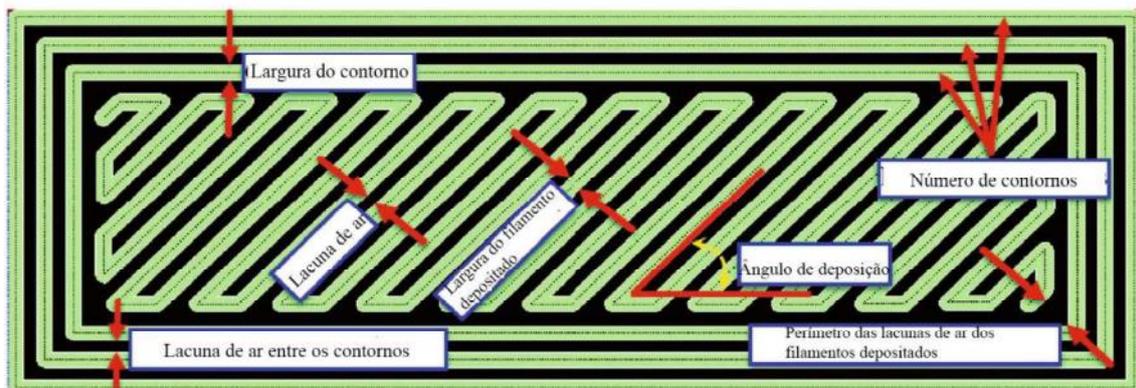


Figura 4: Parâmetros de processamento da técnica FDM (Adaptado de MOHAMED *et al.*, 2015)

ALAFAGHANI *et al.* (2017) estudaram a influência de certos parâmetros na acurácia dimensional da peça final, nesse caso produzida com PLA (poli(ácido láctico)), a partir de métodos de simulação e dados experimentais, avaliando o erro obtido pela diferença entre as dimensões projetadas e as dimensões medidas. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 5. É possível observar que há erro dimensional em qualquer condição de impressão. Entretanto, a variação de certos parâmetros, como porcentagem de preenchimento, velocidade de impressão, padrão de preenchimento, e temperatura de extrusão, resultam em pouca variação dimensional. Já a variação de

parâmetros como orientação de deposição e espessura de camada geram partes impressas com menor acurácia dimensional.

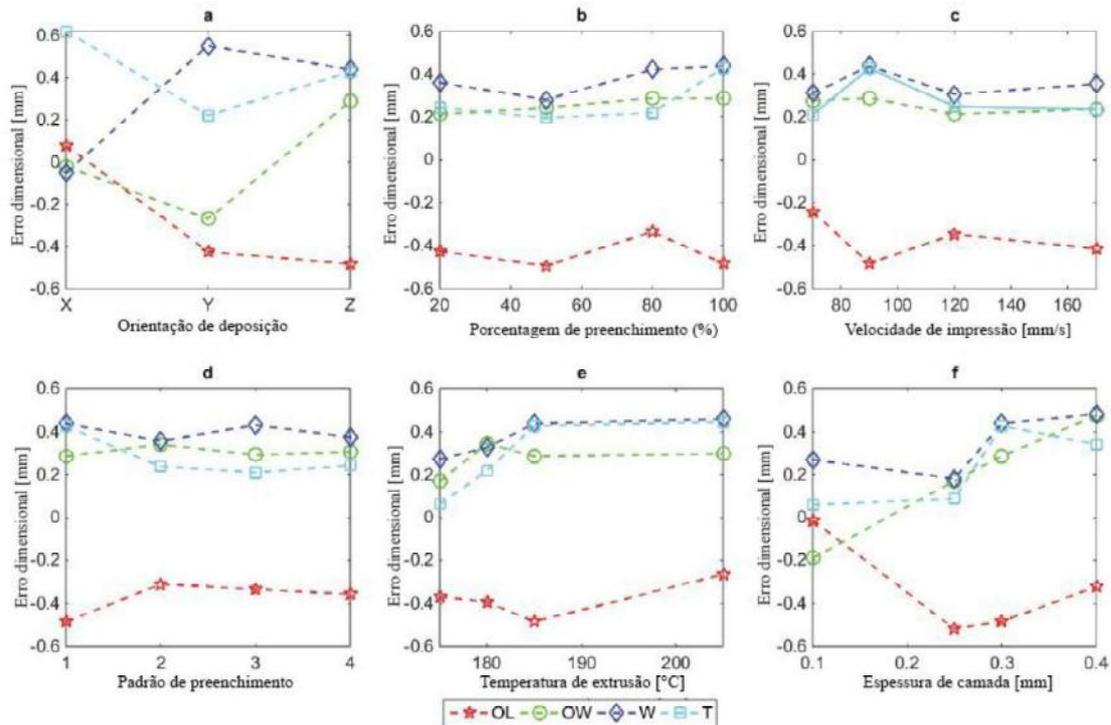


Figura 5: Erro dimensional causado pela variação de: (a) orientação de deposição, (b) porcentagem de preenchimento, (c) velocidade de impressão, (d) padrão de preenchimento, (e) temperatura de extrusão, (f) espessura de camada. OL = comprimento total, OW = largura total, W = largura da seção reduzida, T = espessura (Adaptado de ALAFAGHANI *et al.*, 2017)

Existem diversos materiais disponíveis para uso em impressão 3D, mas esse número ainda é muito pequeno quando comparado à moldagem por injeção, por exemplo. Esses materiais, entretanto, apresentam algumas similaridades quanto às propriedades necessárias para seu uso na FDM: o material deve apresentar viscosidade reduzida para que flua através do bico de extrusão, seja depositado e adira às camadas anteriores sob a pressão aplicada pelo mecanismo de extrusão. Dessa forma, é de suma importância configurar temperatura de extrusão, velocidade e temperatura de base apropriadas para se obter a viscosidade certa e, assim, conseguir uma boa fluidez, e boa aderência entre as camadas depositadas (PAKKANEN *et al.*, 2017).

Os dois principais polímeros utilizados na impressão 3D são: o copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e o poli(ácido láctico) (PLA). Além desses, outros

polímeros comumente utilizados são o policarbonato (PC), a poliamida (PA), o poliuretano termoplástico (TPU), o poliestireno de alto impacto (HIPS) como material de suporte para o ABS, dentre tantos outros (PAKKANEN *et al.*, 2017).

Enquanto o PET virgem é raramente utilizado na impressão 3D, devido a sua alta capacidade de cristalização, sua variante, o PETG ('G' significando glicol-modificado), tornou-se um material popular entre os filamentos disponíveis para tal. O PETG é considerado um filamento médio entre o PLA e o ABS, visto que ele é mais flexível e durável que o PLA e apresenta maior facilidade de impressão que o ABS, visto que não necessita de aquecimento da plataforma durante o processamento. Além disso, em relação ao processo de impressão, o filamento de PETG apresenta benefícios únicos ao FDM como excelente adesão de camada, reduzido potencial de empenamento ou encolhimento das partes impressas, além da possibilidade de reciclagem do material. Devido a sua flexibilidade, força e resistência à temperatura e ao impacto, esses filamentos são ideais para uso em objetos que possam ser submetidos a tensões contínuas ou repentinas, como partes mecânicas e componentes de proteção. Adicionalmente, o PETG é uma boa opção para objetos que tenham contato com alimentos (LOCKER, 2017).

Em relação à utilização de PET reciclado, a *3D Systems* em colaboração com a *Coca-Cola Company* lançou uma impressora 3D (EKOCYCLE Cube Home 3D Printer) que utiliza filamentos com teor de 25% de PET pós-consumo (rPET). De acordo com os fabricantes, a dificuldade de aumentar o teor de PET pós-consumo está na qualidade estética da peça (FORD & DESPEISSE, 2016).

ZANDER *et al.* (2018) produziram filamentos a partir da reciclagem de garrafas PET pós-consumo (rPET) e pellets de PET comercial (COTS). O filamento de PET reciclado foi produzido pelo processamento dos *flakes* de PET pós-consumo em uma extrusora duplarrosca para uniformização do material. O filamento produzido foi peletizado e novamente extrusado a fim de se obter filamentos com diâmetro de 2,5 mm. Foram impressos corpos de prova de tração tipo V (ASTM D638) com os filamentos rPET, COTS e um filamento comercial de PC-ABS. As partes impressas apresentaram apenas metade da resistência mecânica das partes produzidas por moldagem por injeção, mas, em contrapartida, as partes impressas com o filamento rPET apresentaram resistência mecânica equivalente às impressas com os filamentos COTS e PC-ABS comercial.

Ainda segundo os autores, acredita-se que o uso de aditivos (agentes nucleantes e extensores de cadeia) ou de cargas podem melhorar ainda mais as propriedades mecânicas dos filamentos de rPET e expandir a gama de aplicações para esse material.

3.2. PET pós-consumo

O poli(tereftalato de etileno) (PET) (Figura 6) é um polímero termoplástico, semicristalino, que apresenta temperatura de fusão (T_m) entre 255 e 265 °C e temperatura de transição vítrea (T_g) variando entre 67 e 140°C. O PET é considerado um dos mais importantes polímeros de engenharia devido ao rápido crescimento do seu uso nas últimas décadas (AWAJA & PAVEL, 2005).

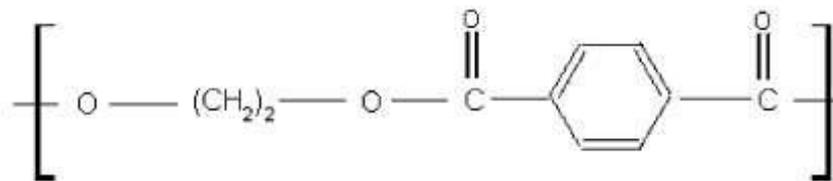


Figura 6: Unidade repetitiva do PET (Adaptado de AWAJA & PAVEL, 2005).

O processo de síntese do PET pode ocorrer em duas ou três etapas (Figura 7), dependendo de sua aplicação. São elas: a) pré-polimerização - a qual pode ser realizada pela rota de esterificação direta (reação do ácido tereftálico (TPA) com etileno glicol (EG)) ou pela rota de transesterificação (substituição do ácido tereftálico pelo éster tereftalato de dimetileno (DMT)) -, b) policondensação e c) polimerização no estado sólido (ROMÃO *et al.*, 2009).

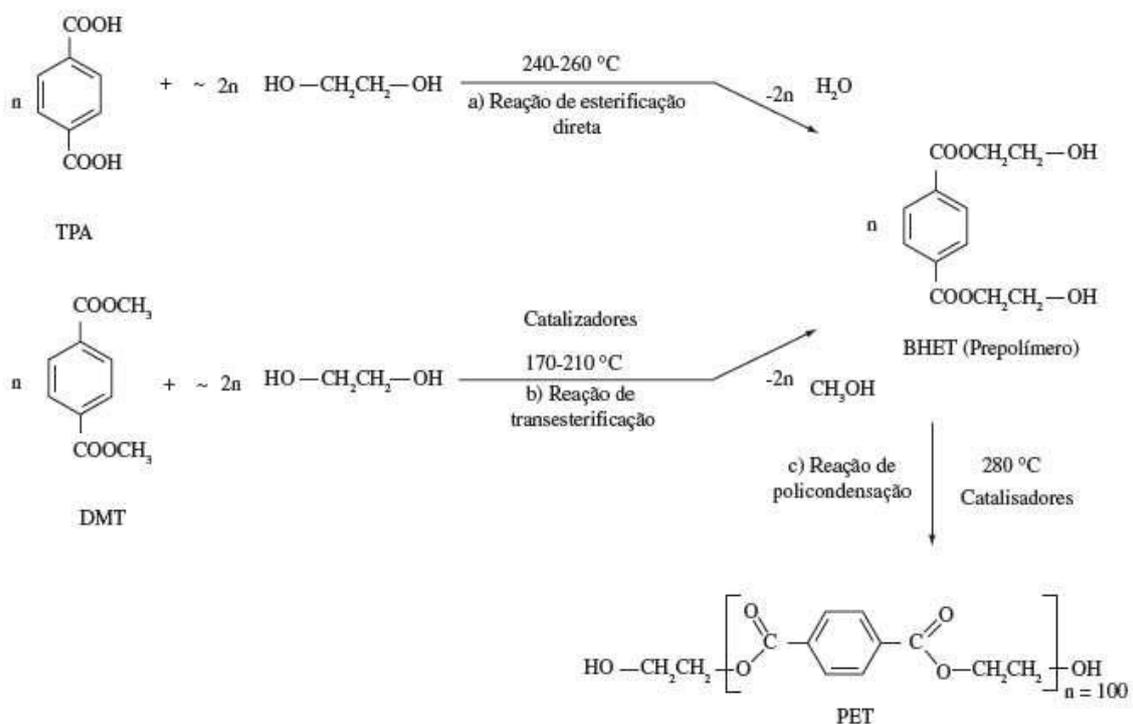


Figura 7: Possíveis rotas de síntese do PET (Adaptado de ROMÃO *et al.*, 2009).

A etapa de polimerização no estado sólido é feita quando há a necessidade de produzir o PET com alta massa molar (acima de 30.000 g/mol), o que é uma característica do PET utilizado em produtos processados por moldagem por injeção-sopro, como é o caso das garrafas de bebidas carbonatadas. Esse processo é feito em uma temperatura entre a T_g e a T_m do polímero (aproximadamente $220-230\text{ }^\circ\text{C}$) por um período de 10 a 30 horas. Com isso, espera-se aumentar o grau de cristalinidade do material em pouco tempo sob alto vácuo, ou com um sistema de atmosfera inerte sob agitação, para evitar que ocorra a sinterização das partículas e estas grudem nas paredes do reator (ROMÃO *et al.*, 2009).

O PET apresenta boas propriedades térmicas e mecânicas, baixa permeabilidade, boa aparência estética e resistência química. Sendo assim, esse polímero é largamente utilizado em produtos comerciais tais como: garrafas de bebidas, embalagens de alimentos, filmes, fibras têxteis, e em diversas outras aplicações como nas indústrias automotiva, eletrônica e até mesmo na engenharia de tecidos na área médica (XIA *et al.*, 2014).

Segundo a ABIPET (2013), historicamente 90% do PET consumido no Brasil é destinado à indústria de embalagens de alimentos e bebidas (refrigerantes, água, óleos comestíveis, etc).

Desde a década de 1970, o mercado de garrafas PET tem apresentado um grande crescimento devido à introdução da técnica de moldagem por sopro. Atualmente, o PET é um dos polímeros mais utilizados na indústria de embalagens alimentícias. Em 2007, o consumo mundial de PET para garrafas foi de 15 milhões de toneladas, representando 8% da demanda total de plásticos commodities. A reciclagem de garrafas PET no pós-consumo tornou-se um sistema bem estabelecido desde a coleta dessas garrafas até a produção de pellets. Em 2007, mundialmente, 4,5 milhões de toneladas de garrafas foram coletadas e recicladas em 3,6 milhões de toneladas de *flakes* (SHEN *et al.*, 2010).

Com base no Décimo Senso da Reciclagem de PET no Brasil (ABIPET, 2016), apesar de o Brasil apresentar a maior variedade de aplicações do PET reciclado, desde 2012 houve uma queda na taxa de reciclagem desse polímero, chegando a um índice de 51% em 2015, equivalente a 274 mil toneladas. A Figura 8 mostra os usos finais para o PET reciclado.

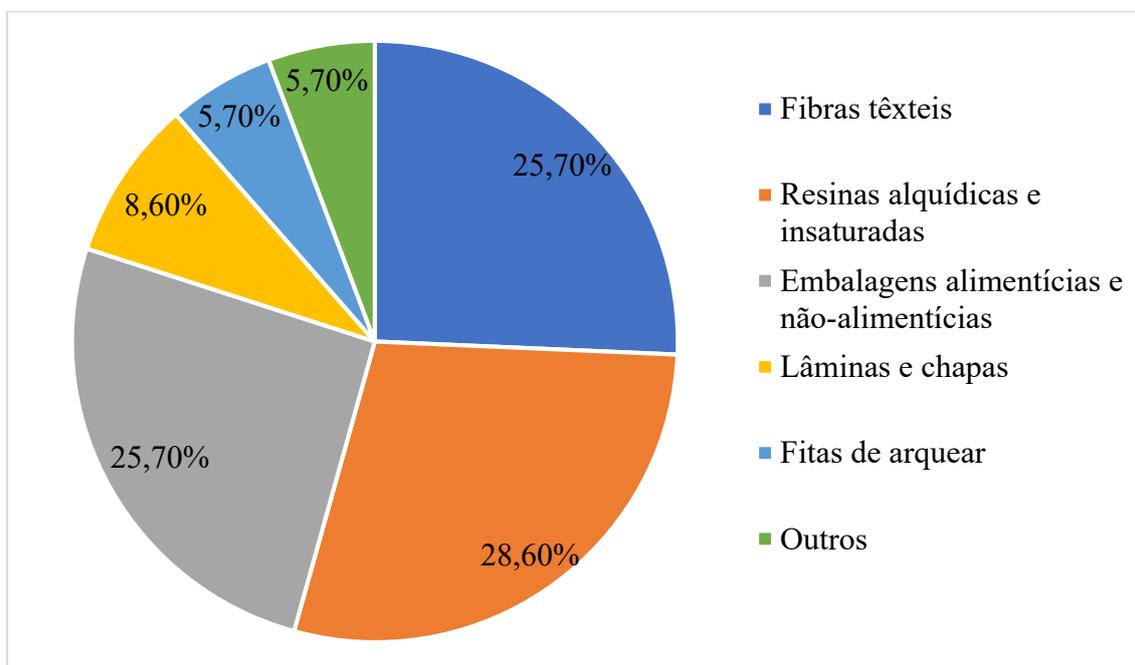


Figura 8: Variedade de usos finais para o PET reciclado (Adaptado de ABIPET, 2016).

Retirar ou evitar que os resíduos sólidos cheguem aos aterros é de suma importância devido à disponibilidade finita de espaço, ao alto custo de manutenção dos mesmos e

devido às questões ambientais. O lixo plástico é o terceiro maior rejeito sólido municipal gerado e apenas uma pequena parcela desse lixo é reciclada. O PET é um dos seis tipos de polímeros mais encontrados no resíduo sólido urbano (RSU) e consiste, majoritariamente, em garrafas para o consumo de bebidas (LI *et al.*, 1998).

Apesar de o PET ser um material inofensivo ao ser humano, e não criar um risco direto ao meio ambiente, ele é visto como um material nocivo devido ao grande volume que é despejado como lixo e à sua alta resistência a agentes atmosféricos e biológicos, o que praticamente impossibilita sua degradação até mesmo em ambientes úmidos (REIS *et al.*, 2011; XIA *et al.*, 2014).

A Figura 9 mostra a composição relativa da produção de diferentes polímeros termoplásticos, da geração de RSU e da variação relativa do índice de reciclagem mecânica (IRM) desses polímeros pós-consumo no ano de 2005 no Brasil. Apesar de a produção do PET corresponder a apenas 9% em peso da produção total de polímeros termoplásticos, do lixo sólido gerado, 20%, em peso, corresponde à fração de PET, estando atrás apenas do polietileno (PE). Isso pode ser explicado pela curta vida útil das embalagens produzidas por PET, em comparação a outros polímeros, como polipropileno (PP), que são utilizados na produção de bens de consumo com vida útil mais longa. Entretanto, o PET apresentou o maior IRM dentre os termoplásticos presentes no RSU brasileiro. Isso se dá graças à aplicação de PET pós-consumo, principalmente, na indústria de fibras têxteis, na fabricação de resinas alquídicas (utilizadas na fabricação de tintas), na fabricação de resinas insaturadas (para a produção de adesivos e resinas poliéster), dentre outros (ROMÃO *et al.*, 2009).

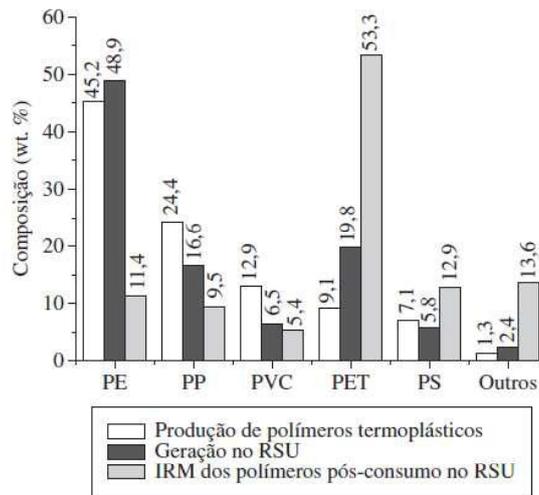


Figura 9: Composição relativa da produção, geração de resíduos e reciclagem de diversos polímeros termoplásticos no Brasil em 2005 (Adaptado de ROMÃO *et al.*, 2009).

Reciclar algo envolve reintroduzir no sistema, parte do material e da energia que seria descartada como rejeito. Estender a vida útil de um material, significa fazer com que ele dure mais do que o produto do qual ele faz parte, de forma que um material seja reprocessado em um produto secundário “virgem”. Essa reciclagem pode ser feita por dois processos diferentes (COELHO *et al.*, 2011):

- a) Ciclo de reciclagem fechado: Um sistema no qual os rejeitos e subprodutos de um processo são utilizados na fabricação do mesmo produto ou componente derivado. Além da reciclagem primária, o processo *bottle-to-bottle* (B2B) também se encaixa nesse ciclo.
- b) Ciclo de reciclagem aberto: Um sistema de reciclagem no qual o material de um produto é reciclado para a fabricação de um produto diferente; o que geralmente ocorre com os materiais de pós-consumo. Nesse caso, diferentes produtos e fabricantes podem estar envolvidos.

Em sua maioria, o PET de pós-consumo é reciclado e reprocessado para a produção de *flakes* e *pellets*. Estes são então usados na produção de fibras, lâminas, novas garrafas, containers, como aditivos, dentre outros. A maior preocupação na reciclagem desse material é a remoção de todos os contaminantes, sendo os adesivos os mais problemáticos já que reduzem a qualidade do material reciclado (COELHO *et al.*, 2011).

Apesar disso, a reciclagem das garrafas PET utiliza apenas 0,3% da energia total requerida para a produção da resina virgem (COELHO *et al.*, 2011). Por isso, além do incentivo ambiental, a indústria de reciclagem do PET tem ganhado força devido ao aumento do valor e das aplicações da resina de PET virgem e modificada (AWAJA & PAVEL, 2005).

A reciclagem, nesse caso específico das garrafas PET, é feita em três etapas: recuperação, revalorização e transformação (ABIPET, 2012).

- a) Recuperação: inicia quando ocorre o descarte do material. Este passa pela coleta (seletiva ou dirigida) até os centros de triagem, onde as garrafas serão separadas por cor, conteúdo e origem. As garrafas são então prensadas e amarradas de modo a diminuir o volume e facilitar o seu transporte.
- b) Revalorização: inicia com a moagem e lavagem do PET. O material moído passa por um tanque de separação e descontaminação em que os plásticos dos rótulos e tampas são separados do PET das garrafas que afunda. Esse material é, então, levado para secagem e eliminação de pó. O material seco pode, ou não, passar por um classificador de tamanho de partículas antes de ser ensacado. Tem-se, por fim, a matéria-prima reciclada.
- c) Transformação: Por fim, a matéria-prima reciclada será utilizada na produção de novos e inúmeros artefatos como, por exemplo, vassouras, fibras têxteis, chapas, resinas, novas garrafas, tubos e conexões, dentre muitos outros.

Durante a etapa de transformação, deve-se levar em consideração os processos de degradação que podem ocorrer, pois estes afetam as propriedades finais do produto reciclado. Fatores como calor, umidade, cisalhamento, resíduos e contaminantes podem levar à degradação térmica, mecânica, química ou oxidativa. Em razão da degradação que o material sofre durante o reprocessamento, ocorre a diminuição de sua massa molar e, conseqüentemente, a redução da viscosidade, resistência do material fundido e propriedades mecânicas, limitando sua utilização em diversas aplicações (DUARTE *et al.*, 2016).

A degradação termomecânica causada por repetidos processos de extrusão induz reações de cisão das cadeias de PET que causam um aumento dramático do grau de cristalinidade do polímero, resultando na perda severa da capacidade de deformação (o que faz com que o material se torne muito frágil) e no aumento da fluidez do polímero

reprocessado, reduzindo sua possibilidade de reciclagem após quatro ciclos de extrusão. Essas reações de cisão de cadeia também podem resultar em uma distribuição heterogênea dos tamanhos de cadeia polimérica no estado fundido, alterando as microestruturas amorfa e cristalina subsequentes no PET reciclado após o rearranjo das cadeias durante o resfriamento (BADÍA *et al.*, 2009).

A cristalização do PET reciclado pode ser favorecida por alguns fatores (TORRES *et al.*, 2000):

- A presença de impurezas e do alto teor de oligômeros lineares e cíclicos que agem como agentes nucleantes,
- A redução da viscosidade intrínseca e massa molar média,
- A presença de umidade residual sobre os flakes.

Alguns métodos ou processos têm sido largamente estudados a fim de se manter ou restaurar a massa molar do PET pós-consumo. Pode-se destacar: reprocessamento a vácuo, no qual substâncias voláteis que promovem reações de degradação são constantemente retiradas durante o processamento; uso de estabilizantes, que têm como principal objetivo reduzir o efeito de contaminantes de PVC mas também estão relacionados à estabilização térmica do PET; polimerização no estado sólido; e uso de extensores de cadeia, em que um composto de baixa massa molar (di- ou polifuncional) reage com os grupos funcionais do PET para reunir as cadeias quebradas resultantes das cisões durante o processamento do fundido (AWAJA & PAVEL, 2005).

3.2.1. Extensão de cadeia por extrusão reativa

A extrusão reativa é uma rota atrativa para o processamento de polímeros de forma a realizar diversos tipos de reação incluindo polimerização, graftização, ramificação e funcionalização. Na extrusão reativa, a extrusora é utilizada como um reator químico contínuo livre de solventes capaz de processar materiais altamente viscosos (FINK, 2013).

A utilização desse processo junto de extensores de cadeia é uma forma eficiente de melhorar as propriedades do PET reciclado. A reação de extensão de cadeia pode ser acompanhada de ramificação e, até mesmo, da formação de ligações cruzadas, levando à

formação de um polímero com alta massa molar (e então maior viscosidade) e propriedades significativamente diferentes (MAKKAM & HARNNARONGCHAI, 2014).

Durante o reprocessamento do PET, a presença de contaminantes geram compostos ácidos que catalisam a hidrólise de ligações éster (Figura 10). Essa degradação por hidrólise soma seu efeito à degradação térmica e, como consequência, há um aumento de grupos terminais carboxílicos em detrimento da massa molar do poliéster e, logo, de suas propriedades mecânicas (CARDI *et al.*, 1993).

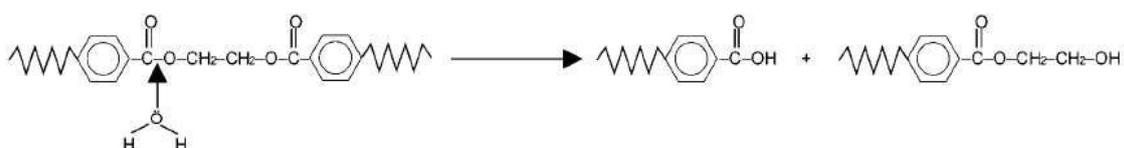


Figura 10: Reação de hidrólise responsável pela redução de massa molar durante o processamento do PET fundido (Adaptado de TORRES *et al.*, 2000).

Extensores de cadeia utilizados no processamento do PET são compostos polifuncionais capazes de reagir com os grupos funcionais carboxílicos e/ou álcoois, gerando um aumento da massa molar do polímero e, se o extensor de cadeia reagir com o grupo carboxílico COOH , o teor deste diminuirá. Alguns exemplos de extensores de cadeia são: diepoxídicos, diisocianatos, dianidridos, bis(oxazolinias), carbodiimidas, bis(N-acil-lactamas), dentre outros (CARDI *et al.*, 1993).

Um exemplo de extensor largamente estudado para o melhoramento das propriedades físicas do PET reciclado é o dianidrido piromelítico (PMDA). O PMDA (Figura 11) é um modificador tetrafuncional que reage com o PET reciclado através de extensão de cadeia, ramificação e/ou formação de ligações cruzadas. Um mecanismo de reação possível entre esses dois materiais começa com a extensão das cadeias através da união dos grupos terminais hidroxílicos do poliéster com os grupos anidrido e a formação de dois grupos carboxílicos em cada molécula de PMDA; seguido da esterificação e transreação, que podem envolver todos os grupos funcionais do PMDA para gerar uma cadeia estendida, ramificada e/ou ligada covalentemente (DAVER *et al.*, 2008).

Além disso, o PMDA é um extensor de cadeia adequado para aumentar a massa molar do PET reciclado já que apresenta uma temperatura de fusão ($283\text{ }^\circ\text{C}$) próxima à

temperatura de processamento do PET, reagindo em poucos minutos sob as condições de processamento (FINK, 2013).

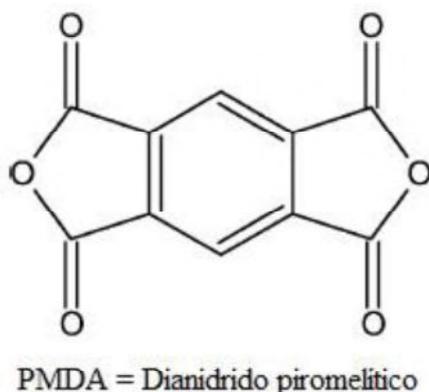
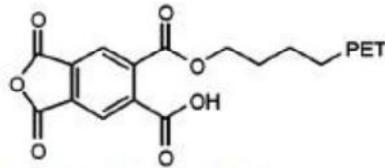


Figura 11: Estrutura do extensor de cadeia/agente de ramificação PMDA (Adaptado de AWAJA & PAVEL, 2005).

Alguns esquemas de reações possíveis de ocorrer entre o PET e o PMDA podem ser vistas na Figura 12. Em alguns casos, há a ocorrência de grande formação de ramificações e reações de ligações cruzadas, onde duas ou mais moléculas de PMDA se ligam para formar uma rede, como pode ser observado na Figura 13. Esses grupos carboxílicos resultam da extensão incompleta dos quatro grupos funcionais das moléculas de PMDA que leva a um aumento do número desses grupos na mistura. Em adição, as moléculas de água geradas iniciarão mais reações hidrolíticas, gerando ainda mais grupos terminais carboxílicos (AWAJA *et al.*, 2004).

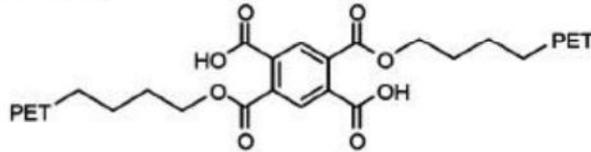
INCARNATO *et al.* (2000) mostraram em seu trabalho que a presença do PMDA afeta a estrutura molecular (M_w , M_w/M_n) e as propriedades térmicas e reológicas do PET reciclado. O estudo mostrou que ajustando as condições de processamento adequadas e controlando a quantidade de PMDA, mudanças estruturais podem ocorrer para se obter um poliéster com propriedades predeterminadas. Em particular, os resultados de cromatografia de permeação em gel (GPC) e os reológicos e térmicos apontaram que com uma quantidade de PMDA entre 0,50 e 0,75%, a reação de extensão de cadeia gera um aumento da massa molar (M_w), um alargamento da polidispersão (M_w/M_n) e fenômenos de ramificação, que modificam o PET. Pelos resultados térmicos, foi visto que houve uma redução na cristalinidade do PET conforme o aumento de PMDA.

(1) *Blocking*

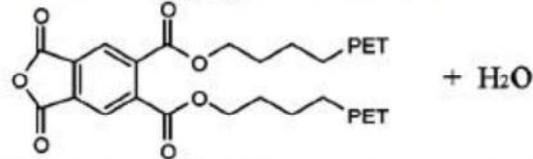


(a) Resultando um grupo carboxílico

(2) *Coupling*

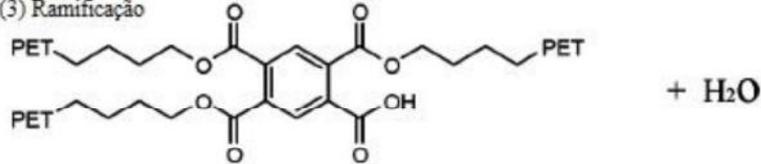


(b) Resultando dois grupos carboxílicos

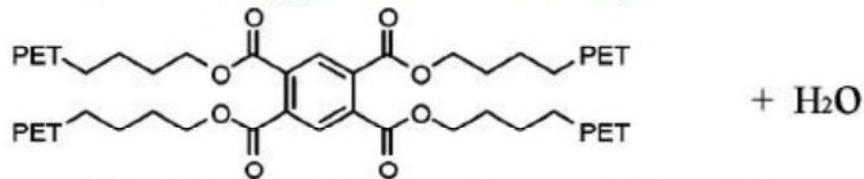


(c) Resultando uma molécula de água; nenhum grupo carboxílico produzido

(3) *Ramificação*



(d) Resultando um grupo carboxílico e uma molécula de água



(e) Resultando uma molécula de água; nenhum grupo carboxílico produzido

Figura 12: Reações entre PMDA e PET (Adaptado de AWAJA *et al.*, 2004).

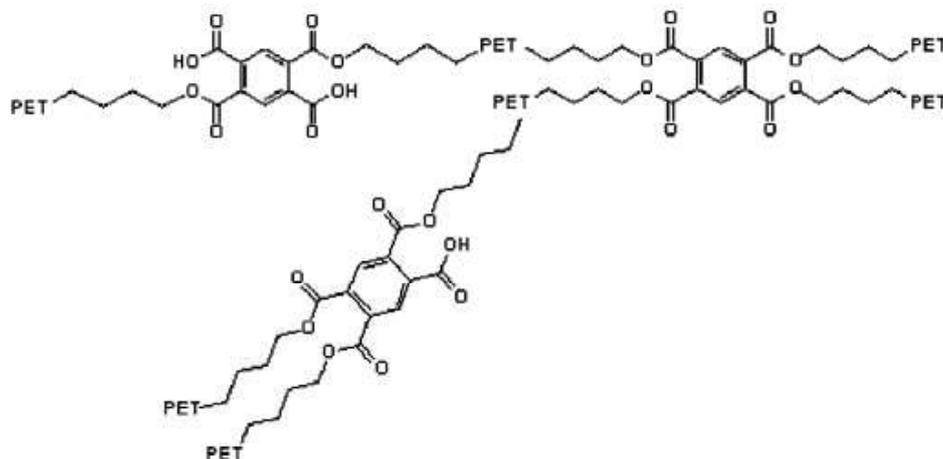


Figura 13: Reação de ramificação extensiva entre PMDA e PET (Adaptado de AWAJA *et al.*, 2004).

3.3. PET Glicol-modificado (PETG)

Poli(etileno glicol-co-1,4-ciclohexanodimetanol tereftalato) (PETG) (Figura 14), um PET modificado, é produzido pela troca parcial dos grupos de etileno glicol do PET pelos dióis cicloalifáticos 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM) (CHEN *et al.*, 2015a).

Com a introdução do grupo CHDM ocorre uma diminuição da taxa de cristalização e da cristalinidade dos copolímeros de PETG, fazendo com que a regularidade molecular do PETG seja reduzida. Além disso, esse copoliéster é essencialmente amorfo quando a quantidade de CHDM estiver entre 32-62% (TSAI *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2015b).

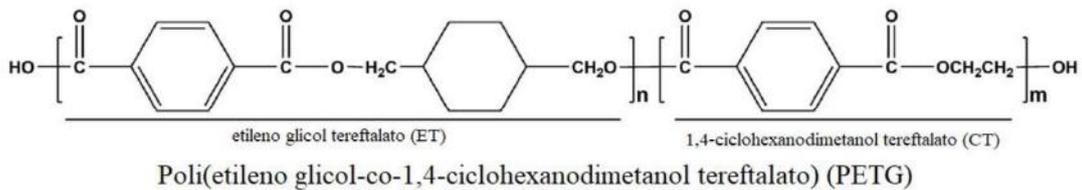


Figura 14: Esquema da estrutura dos copolímeros de PETG (Adaptado de CHEN *et al.*, 2015).

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

O polímero de pós-consumo utilizado foi o PET na forma de *flakes* (Figura15) doados por uma recicladora local de Queimados, Rio de Janeiro.

O extensor de cadeia utilizado foi o dianidrido piromelítico 97% (PMDA) da fabricante Sigma-Aldrich, de massa molar 218.12g/mol. Dentre as diversas opções de extensores existentes, o PMDA foi escolhido por ser um material relativamente barato e de fácil aquisição.

Foram adquiridos dois filamentos comerciais: filamento PETG do fabricante Filamentos 3D Brasil e filamento PETR do fabricante B-Pet.



Figura 15: Flakes de PET pós-consumo obtidos de recicladora local

4.2. Fabricação dos Filamentos

Primeiramente, os *flakes* de PET e o extensor de cadeia dianidrido piromelítico (PMDA) foram secos em uma estufa a 120°C durante 4 horas para retirada de umidade. Eles foram, então, processados por uma extrusora dupla rosca, modelo DCT-20, do fabricante Teck Tril para que a extrusão reativa ocorresse. Foram feitas extrusões com 0%, 0,3% e 0,5% m/m de PMDA (PETR0, PETR3 e PETR5, respectivamente). Em

seguida o material passou por uma máquina peletizadora do fabricante Brabender, de forma a ser homogeneizado. Ambos os equipamentos são do grupo NERDES/IMA/UFRJ. Os parâmetros de processamento foram:

- Velocidade de extrusão: 300 rpm;
- Temperaturas das dez zonas, desde a alimentação até o cabeçote: 90°C, 190°C, 200°C, 210°C, 220°C, 230°C, 240°C, 250°C, 260°C e 270°C;
- O material alimenta a extrusora através de um alimentador secundário com velocidade de 15 rpm.

Para a fabricação dos filamentos, esses *pellets* foram novamente secos em uma estufa a 120°C por 4 horas. Os *pellets* alimentaram uma miniextrusora monorroscas, modelo AX 16:26 do fabricante AX Plásticos. Os parâmetros de processamento ótimos para a produção dos filamentos PETR0, PETR3 e PETR5 foram:

- Velocidade de extrusão: 38 rpm;
- Temperaturas das zonas, desde a alimentação até o cabeçote: 225°C, 245°C, 235°C.

O material necessitou passar por dois processos de extrusão pois, em primeiro lugar, os flakes não alimentavam a extrusora monorroscas de forma eficiente e, em segundo lugar, a extrusão na duplarrosca não produzia filamentos com o diâmetro necessário além da dificuldade de se estabilizar o material com um diâmetro uniforme.

4.3. Produção dos corpos de prova por impressão 3D

Os corpos de prova foram produzidos via processo de deposição por extrusão (FDM). Foram feitos modelos digitais para a produção de corpos de prova de ensaios de difração de raios-x (quadrados de 2 cm x 2 cm com 0,4 cm de espessura) e de tração (corpos de prova tipo V segundo a norma ASTM D638-14) feitos no SolidWorks. Para a impressão destes, foi utilizada a impressora Raise3D N2. Os parâmetros de temperatura de impressão foram escolhidos de forma a buscar a melhor seleção para cada material e podem ser observados na Tabela 1. A otimização dos parâmetros de temperatura será melhor explicada no item 5.2.1. deste trabalho.

Todos os corpos de prova foram impressos com altura de camada de 0,1 mm (tendo a primeira camada 0,25 mm), velocidade de impressão de 30 mm/s, ângulo de deposição de 45°, padrão de preenchimento retilinear com 99% de preenchimento.

Tabela 1: Parâmetros de temperatura para impressão de cada material

Material	T _{bico} (°C)	T _{base} (°C)
PETG	250	-
PETR	295	60
PETR0	295	60
PETR3	290	60
PETR5	290	60

4.4. Caracterização dos filamentos

4.4.1. Índice de fluidez (MFI)

O índice de fluidez (MFI) pode ser considerado uma medida indireta da viscosidade de um material. O resultado obtido por ele, pode ser de grande valia na escolha dos parâmetros de processamento do material em questão.

Os MFIs das amostras PETR, PETR0, PETR3 E PETR5 foram obtidos em um reômetro capilar de tensão constante modelo 4003 do fabricante Dynisco (NERDES/IMA/UFRJ) pelo método B com o auxílio de um codificador digital. O ajuste dos parâmetros da análise foi escolhido com base na norma ASTM D1238:

- Temperatura: 285°C;
- Peso do pistão: 2,16 kg;
- Tempo de fusão do material: 120s.

4.4.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Nas análises de DSC, foram obtidas: a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_c), a temperatura de fusão (T_f), a entalpia de fusão (ΔH_f) e de cristalização (ΔH_c) dos materiais.

Para a obtenção desses resultados foi utilizado um equipamento de DSC da TA Instruments, modelo Q1000 (LAPIM/IMA/UFRJ) com um programa de aquecimento/resfriamento/aquecimento para cada amostra de, aproximadamente, 10 mg, com taxa de aquecimento de 10°C/min e varredura de 25°C a 290°C (BADÍA *et al.*, 2009) em atmosfera de nitrogênio.

O grau de cristalinidade dos materiais foi avaliado segundo a Equação 2, em que X_c é o grau de cristalinidade, ΔH_f é a entalpia de fusão obtida durante o segundo aquecimento, ΔH_f^0 é a entalpia de fusão para PET 100% cristalino (valor tabelado) e W_f é a fração mássica de PET. O valor de ΔH_f^0 para o PET 100% cristalino considerado foi de 140 J/g (BADÍA *et al.*, 2009) em atmosfera de nitrogênio.

Equação 1:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{W_f \times \Delta H_f^0} \times 100\%$$

4.4.3. Análise termogravimétrica (TGA)

Esse ensaio foi utilizado para avaliar a estabilidade térmica do PET pós-consumo com a introdução do PMDA como extensor de cadeia. Foi utilizado um aparelho Shimadzu modelo TGA-50 (LMCM/PEMM/COPPE/UFRJ), com taxa de aquecimento de 10°C/min e varredura de temperaturas entre 25°C e 800°C em atmosfera de nitrogênio.

4.4.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR visaram avaliar a interação química do extensor de cadeia com o PET pós-consumo. Para isso foi utilizado um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 (LMCM/PEMM/COPPE/UFRJ) com cristal de ZnSe e acessório de reflectância total atenuada (ATR), com varredura de 4000 a 550 cm^{-1} .

4.5. Caracterização dos corpos de prova impressos por FDM

4.5.1. Rugosidade

Foi avaliada a rugosidade média (R_a), definida como o desvio médio aritmético dos valores absolutos das ordenadas de afastamento em relação à linha média dentro do percurso de medição (PAUL & VOORAKARNAM, 2001).

Para isso, foi utilizado equipamento da marca Taylor Hobson no modo rugosímetro, com apalpador de 2 μm de raio modelo 112-2011. A calibração foi feita utilizando o mesmo apalpador e uma esfera padrão de raio 12,4941 mm, modelo 112-2062-02, todos do laboratório CEFCOM/PEM/COPPE.

Os parâmetros de medição foram:

- Percurso de medição: 12 mm;
- Comprimento de preparação: 0,3 mm;
- Velocidade de medição: 0,5 mm/s;
- Comprimento de amostragem (L_e) ou *Cut-off*: 0,8 mm.

Para cada material foi feita a média das medidas de R_a na seção larga de três corpos de prova de tração.

4.5.2. Variação dimensional

É interessante avaliar como os parâmetros de impressão e porcentagem de PMDA afetarão a qualidade dimensional da peça final. Para isso, os corpos de prova foram medidos com paquímetro e a variação dimensional foi calculada como:

$$VD = VM - DP$$

onde VD é a variação dimensional, VM é o valor medido, e DP é a dimensão projetada no modelo digital (ALAFAGHANI *et al.*, 2017).

Foram tiradas as médias de erro dimensional a partir de medidas de largura e espessura da seção reduzida e comprimento total em cinco corpos de prova de tração para cada material.

4.5.3. Difração de raios-x (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada para avaliar a cristalinidade das peças produzidas por FDM utilizando um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 (LMCM/PEMM/COPPE/UFRJ). Os parâmetros utilizados foram:

- Faixa de varredura: 10° até 40°;
- Passo: 0,02°;
- Velocidade: 2°/min.

4.5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras produzidas foram analisadas morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio da marca TESCAN, modelo VEGA3 do Núcleo Multiusuário de Microscopia (PEMM/COPPE/UFRJ). Essa técnica foi empregada para a medição da largura e altura dos filamentos depositados (nos corpos de prova de DRX) e para avaliar as superfícies de fratura dos corpos de prova de tração tipo V após feitos os ensaios de tração segundo o item 4.5.5. A análise foi feita em baixo vácuo com voltagem de aceleração de 15 kV.

4.5.5. Testes de tração

Para analisar as propriedades mecânicas das peças produzidas, foi utilizada uma máquina Instron, modelo 33R 5567 do Laboratório de Aulas Práticas e Microscopia Óptica (LAP/PEMM/UFRJ), com velocidade de deslocamento do travessão de 1 mm/min e célula de carga de 5 kN, segundo a norma ASTM D 638.

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização dos *pellets* e dos filamentos

Os flakes da Figura 15 foram processados e transformados em pellets, como pode ser visto nas Figuras 16, 17 e 18.



Figura 16: Pellets de PETR0 obtidos após primeiro processo de extrusão



Figura 17: Pellets de PETR3 obtidos após primeiro processo de extrusão



Figura 18: Pellets de PETR5 obtidos após primeiro processo de extrusão

Esses pellets foram novamente processados em filamentos como pode ser observado na Figura 19. Os filamentos não comerciais, ou seja, filamentos de PETR0, PETR3 e PETR5 apresentaram diâmetros variando entre 1,3 e 1,8 mm.



Figura 19: Comparação entre os filamentos. De cima para baixo, respectivamente, pedaços de filamentos de PETG, PETR, PETR0, PETR3 e PETR5

5.1.1. Índice de Fluidiez (MFI)

A Tabela 2 apresenta os valores de índice de fluidez do filamento comercial PETR e dos materiais produzidos, PETR0, PETR3 e PETR5.

Tabela 2: Índices de fluidez referentes às amostras de PETR, PETR0, PETR3 e PETR5

Amostra	Índice de fluidez
PETR	219,2g/10min
PETR0	277,1g/10min
PETR3	209,2g/10min
PETR5	204,9g/10min

É possível observar que, ainda que altos, os valores de MFI foram reduzidos conforme a introdução e o aumento da quantidade do extensor de cadeia. Isso sugere que alguma reação de extensão de cadeia (Figuras 12 e 13) ocorreu, já que o aumento da massa molar contribui para o aumento da viscosidade, logo redução do MFI, do material polimérico. A confirmação dessas reações pode ser feita através da caracterização das amostras por cromatografia de permeação em gel (GPC).

5.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A Tabela 3 apresenta os valores de temperatura de degradação inicial (T_{onset}), de temperatura de degradação máxima (T_d) e de resíduos de todas as amostras. É possível observar que a amostra com 0,5% de PMDA é a que apresenta a temperatura mais baixa de início de degradação, enquanto que o filamento comercial apresenta a maior temperatura inicial de degradação. Já com relação à temperatura de degradação máxima, as amostras com adição do extensor de cadeia e o filamento comercial de PETG apresentaram valores semelhantes menores, e a amostra de PET puro e o comercial apresentaram valores semelhantes maiores.

Tabela 3: Resultados obtidos a partir das curvas de análise termogravimétrica das amostras comerciais de PETG e PETR e dos não comerciais PETR0, PETR3 e PETR5

	PETG	PETR	PETR0	PETR3	PETR5
T_{onset} (°C)	425	430	420	415	410
T_d (°C)	450	460	460	450	450
Resíduo (%)	3,6	10,4	8,4	10,4	7,4

Esses resultados foram obtidos graficamente pela estimativa do início da mudança de inclinação (para T_{onset}) e pela primeira derivada (para T_d), ambos utilizando o software Origin, a partir das curvas de degradação térmica da Figura 20. Pode-se observar que os padrões de degradação são semelhantes e atendem aos requisitos básicos de temperatura para que os demais testes sejam feitos.

Outro ponto importante para observação, é que a curva de degradação da amostra PETR apresentou uma segunda queda a partir de 500°C muito parecida com a segunda curva de degradação do PETG, também a partir dessa temperatura. Tendo como base as curvas das amostras PETR0, PETR3 e PETR5, todas contendo 100% de PET pós-consumo, vemos que a degradação do PET ocorre até 500°C, sobrando resíduos de até 10% equivalentes a aditivos utilizados previamente. Essa segunda queda da amostra PETR de 500°C a 800°C, considerando a variação de massa com relação às amostras não-comerciais, indica que este filamento não contenha apenas PET, mas 10% de outro material, provavelmente PETG, se levarmos em consideração os espectros de FTIR do item 5.1.4.

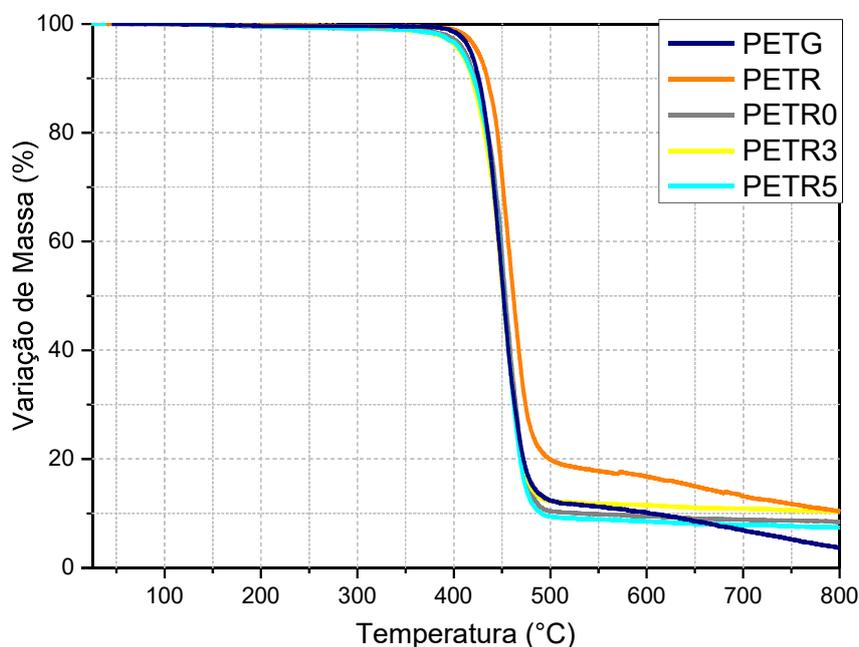


Figura 20: Curvas de degradação térmica das amostras PETG, PETR, PETR0, PETR3 e PETR5.

5.1.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As Tabelas 4, 5 e 6 apresentam os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão, (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade (X_c) de todas as amostras. Foram observadas analisadas as curvas do 1º aquecimento, do resfriamento e do 2º aquecimento. As curvas podem ser observadas nos Anexos (Capítulo 9) deste documento. Os resultados da 1ª curva de cada amostra

foram obtidos manualmente por análise pelo software Origin, enquanto que os resultados das curvas de resfriamento e 2º aquecimento foram obtidos pelo operador do equipamento de DSC.

Tabela 4: Parâmetros térmicos obtidos a partir da 1ª curva de aquecimento no DSC

Amostras	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
PETR	64,4	124,1	36,3	247,3	57,5	41,1
PETR0	64,5	122,1	40,2	248,3	56,9	40,6
PETR3	69,1	-	-	248,4	61,1	43,7
PETR5	67,7	-	-	247,8	62,3	44,5
PETG	77,2	-	-	-	-	-

Tabela 5: Parâmetros térmicos obtidos a partir da curva de resfriamento no DSC

Amostras	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
PETR	197,7	43,0
PETR0	203,6	43,8
PETR3	199,6	42,0
PETR5	190,5	37,3
PETG	-	-

Tabela 6: Parâmetros térmicos obtidos a partir da 2ª curva de aquecimento no DSC

Amostras	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
PETR	83,5	-	-	246,8	36,5	26,1
PETR0	83,1	-	-	249,0	39,1	27,9
PETR3	85,3	-	-	246,3	39,5	28,2
PETR5	79,4	134,7	8,9	244,8	36,1	25,8
PETG	80,7	-	-	-	-	-

A adição de PMDA à matriz de PET foi feita com a intenção de que a cristalinidade deste reduzisse. Esse comportamento é esperado já que a reação tem como objetivo gerar um aumento das cadeias e, ocasionalmente, formar ramificações que dificultam o empacotamento das cadeias poliméricas.

A Tabela 4 mostra que, após o primeiro processo de extrusão e pelletização, os materiais PETR0, PETR3 e PETR5 se mostraram altamente cristalinos, já que apresentaram cristalinidade 10% maior do que o normal para garrafas PET. Além disso, pode-se observar um certo aumento do grau de cristalinidade com o aumento da quantidade do extensor.

A história térmica dos materiais foi, então, apagada com sua completa fusão e, com um processo de resfriamento e segundo aquecimento, foi possível avaliar as condições térmicas dos materiais sem a influência do processamento.

É possível observar pela Tabela 6 que a adição de 0,3% do extensor causou um pequeno aumento da cristalinidade, pouco mais de 1% com relação ao filamento PETR0. Já com a adição de 0,5% do extensor, a cristalinidade apresentou uma variação mais acentuada com redução de 7,5%.

Apesar de os valores de cristalinidade não estarem tão distantes do grau de garrafas, é possível que a incorporação do extensor a partir de 0,5% continue gerando uma redução do grau de cristalinidade do material, sendo necessário mais estudos sobre essa questão.

Apenas o material PETR5 apresentou cristalização durante o segundo aquecimento, além da cristalização ocorrida durante o resfriamento da amostra.

Ademais, a amostra comercial de PETG se mostrou completamente amorfa.

5.1.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR podem ser observados na Figura 21. Não há diferenças significativas, em termos químicos, entre eles, como a presença de novas bandas ou ausência de bandas de vibração específicas.

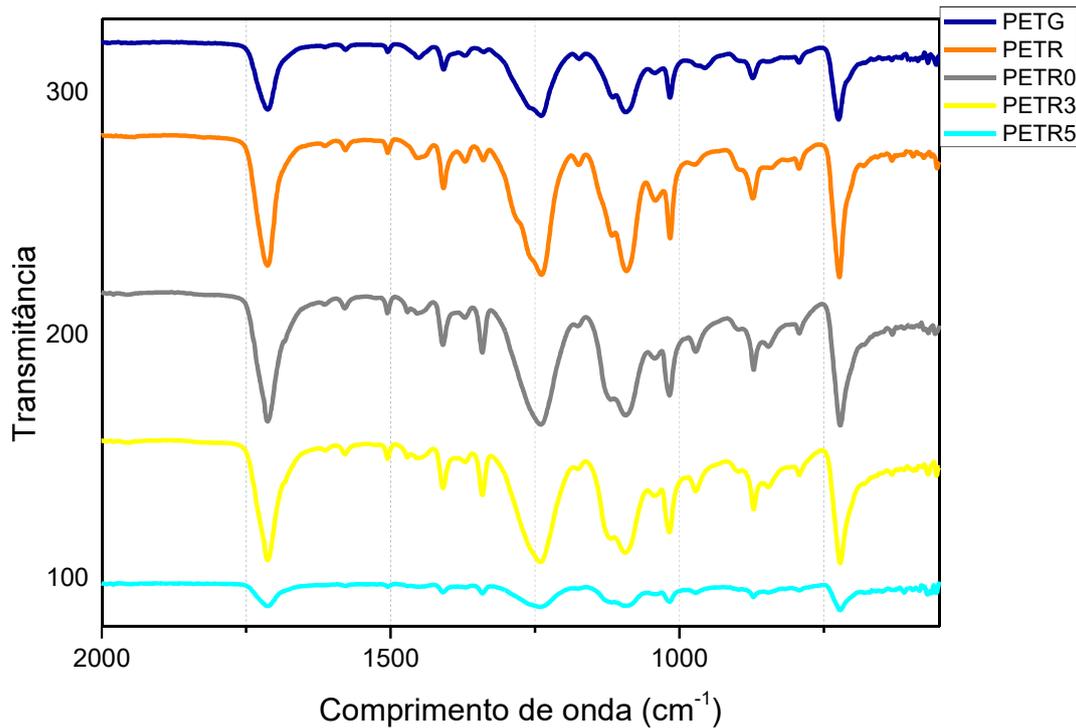


Figura 21: Espectros de FTIR contendo as bandas de vibração das amostras de PETG, PETR, PETR0, PETR3 e PETR5

5.2. Caracterização dos corpos de prova impressos por FDM

Os corpos de prova de tração impressos pela técnica de FDM com os filamentos PETG, PETR, PETR0, PETR3 e PETR5 podem ser vistos nas Figura 22. Segundo a norma ASTM D638-14, esses corpos de prova apresentam comprimento total de 63,5 mm, largura total de 9,53 mm, largura da seção reduzida de 3,18 mm e espessura de 3,2 mm.



Figura 22: Fotografia dos corpos de prova de tração tipo V produzidos com os filamentos de PETG, PETR, PETR0, PETR3 e PETR5, respectivamente.

5.2.1. Otimização dos parâmetros de temperatura de impressão

Apesar de a empresa B-Pet indicar uma temperatura de 242°C para a impressão (B-PET, 2015), foi necessário um pequeno estudo para se obter uma temperatura ótima de impressão. Isso porque na temperatura indicada é possível que tenha ocorrido um processo de recozimento do material dentro do bico de extrusão, impossibilitando a impressão das peças, devido à ocorrência de cristalização. Foram utilizadas diferentes temperaturas a partir de 245°C para imprimir os corpos de prova e mesmo a 290°C o fenômeno de cristalização ainda ocorria. Além da interrupção da impressão, era necessário utilizar sempre temperaturas mais altas para fundir novamente o material que estava carregado no bico de impressão. Apenas a 295°C foi possível imprimir por completo as peças e, essa temperatura, se encontra de acordo com o resultado obtido pelo estudo de CHEN *et al.* (2013).

CHEN *et al.* (2013) estudaram o efeito da cristalização secundária no PET fundido. Foram analisadas as curvas endotérmicas de fusão obtidas por DSC de amostras cristalizadas entre 224°C e 234°C. Assim, as temperaturas relativas ao último traço de cristalinidade no aquecimento (T_c) foram utilizadas na medição da temperatura de fusão (T_m) do material pela relação de Hoffman-Week (Equação 1).

Equação 2:

$$T_m = T_m^0(1 - 1/\gamma) + T_c/2\gamma$$

onde T_m^0 é a temperatura de fusão no equilíbrio e γ é uma relação entre a energia livre das superfícies entre lamelas formadas na cristalização secundária.

Foram observadas curvas endotérmicas entre 245°C e 265°C que se deslocavam para temperaturas mais altas conforme o aumento da temperatura de cristalização. Para se obter a temperatura de fusão de equilíbrio, foi plotado um gráfico $T_m \times T_c$ (Figura 23) que indicou a condição de equilíbrio (onde o processo de fusão ganha do processo de cristalização) a uma temperatura de 294 ± 2 °C.

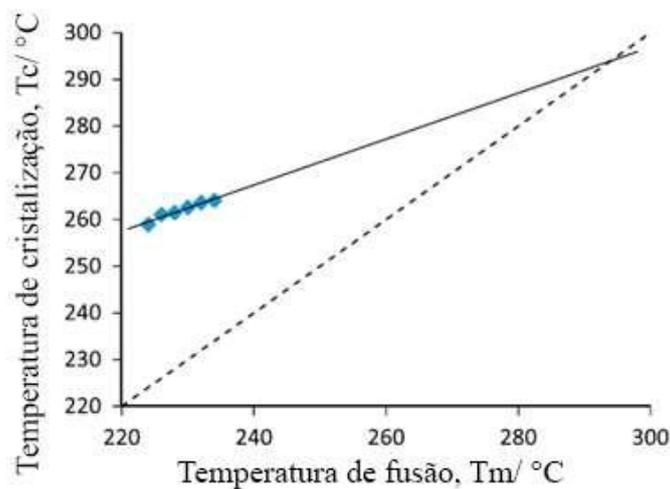


Figura 23: Visualização gráfica da equação de Hoffman-Week para o PET (Adaptado de CHEN *et al.*, 2013).

Diferentemente dos filamentos de PET puro, os filamentos PETR3 e PETR5 não apresentaram fenômeno de cristalização. Foram feitos teste de impressão a partir de 250°C e foi observado que, das vezes em que a impressão foi interrompida, o material conseguia ser empurrado manualmente pelo bico na mesma temperatura. A conclusão do porquê da interrupção foi de que o filamento, por apresentar partes mais finas do que o especificado no G-code, não tinha força suficiente para empurrar o material viscoso. A temperatura ótima de impressão em que esse fenômeno não mais ocorreu foi de 290°C, temperatura esse em que o material fundido apresentou menor viscosidade e mesmo partes mais finas do filamento conseguiam empurrar pelo bico de impressão.

5.2.2. Rugosidade

Para se avaliar a rugosidade superficial, é necessário entender antes o aparelho de medição pode operar em dois modos: perfilômetro e rugosímetro. No primeiro caso, avalia-se diferenças de forma de 1ª e 2ª ordem, ou seja, aquelas que podem ser observadas em toda a extensão da peça, como desigualdades, circularidades ou ovalização, e aquelas que se repetem e suas distâncias são um múltiplo considerável a suas profundidades, como ondulações, respectivamente (FILHO & FILHO, 1996).

Já no caso do modo rugosímetro, são avaliadas diferenças de forma de 3ª, 4ª e 5ª ordem, ou seja, aquelas que se repetem, mas que suas distâncias são um múltiplo reduzido de suas profundidades, como sulcos, estrias, escamas, processos de cristalização, dentre outros (FILHO & FILHO, 1996).

Considerando que as peças impressas pela técnica de FDM apresentam ondulações inerentes ao processo e, logo, ao acabamento da peça, o perfil da superfície será composta de rugosidades e ondulações e é necessária a aplicação de um filtro adequado para que estes sejam distinguidos. Essa distinção é feita aplicando-se o filtro *cut-off*, valor tabelado que depende do espaçamento médio entre vales do material depositado (FILHO & FILHO, 1996).

A Tabela 7 mostra, então, as médias dos valores de rugosidade superficial das peças impressas com a aplicação do filtro *cut-off*.

Vale lembrar que os corpos de prova escolhidos foram os que visualmente apresentavam menos defeitos visíveis e mais regularidade dos filamentos depositados, ou seja, com menos problemas de impressão como falhas e vazios.

Tabela 7: Rugosidade superficial média das peças impressas por FDM

	PETG	PETR	PETR0	PETR3	PETR5
Média (μm)	5,2	19,8	45,6	31,1	45,1
Desvio padrão (μm)	0,5	7,2	22,9	11,6	1,4

Análises de rugosidade superficial nos oferecem dados quantitativos quando certa utilização é esperada de um material, por exemplo peças de encaixe, peças sujeitas à abrasão, dentre outros.

No caso deste trabalho, a avaliação da rugosidade superficial oferece informações qualitativas sobre o acabamento final da peça produzida pela técnica de FDM.

Apesar de serem dois extremos, as peças produzidas com filamento PETG e PETR5 apresentaram os menores desvios padrões dentre todas as amostras. Isso indica que esses materiais apresentaram maior reprodutibilidade no processo de impressão.

Também é importante salientar que a alta rugosidade encontrada nas peças impressas com filamentos não comerciais pode ser devido à produção dos próprios filamentos. A presença de contaminantes, a não-uniformidade do diâmetro dos filamentos, dentre outros fatores, pode ter influenciado na qualidade final das peças.

Ademais, as peças produzidas com filamentos PETR, PETR0 e PETR3 apresentaram variações, entre si, dentro da faixa de desvio padrão medida.

5.2.3. Variação dimensional

Os resultados de variação dimensional foram obtidos e as médias podem ser observadas na Figura 24. Como resultado, é possível observar que os corpos de prova de PETG apresentaram os menores valores de erro dimensional.

Fatores como a dilatação do material (intrínseco ao polímero utilizado) e altura de camada (intrínseca ao processo de impressão) influenciam na acurácia das peças produzidas. Quando se avalia o comprimento total das peças produzidas, é possível observar que não há variação significativa para nenhum dos materiais analisados porque, nesse caso, o efeito da dilatação dos materiais é mínimo. Já quando analisamos as medidas de largura e espessura da seção reduzida das peças, vemos variações muito maiores em todos os materiais.

Considerando os valores de largura dos filamentos depositados e altura de camada medidos pela técnica de MEV (Tabelas 8 e 9 do item 5.2.5.) e, comparando-os com os valores teóricos vindos da parametrização no software fatiador, percebemos que de fato ocorre um processo de dilatação que influencia na acurácia final das peças produzidas, tendendo estas a apresentar valores positivos de variação dimensional.

A fim de observação, pelo gráfico da Figura 24, é visto que as peças produzidas por PETR0 apresentaram maior acurácia quando comparadas às peças produzidas com filamento comercial PETR em relação à espessura da seção reduzida e ao comprimento total da peça e, que não apresentaram variação significativa da largura da seção reduzida na mesma comparação de materiais.

Na avaliação dos três casos, largura, espessura e comprimento, é possível observar que em todos, apesar de as médias de erro apresentarem valores similares, o desvio padrão das peças produzidas por PETR5 é sempre significativamente menor do que o desvio padrão das pelas produzidas por PETR3. Isso indica que o aumento da quantidade de extensor de cadeia gera certas reações que causam uma maior reprodutibilidade de resultados.

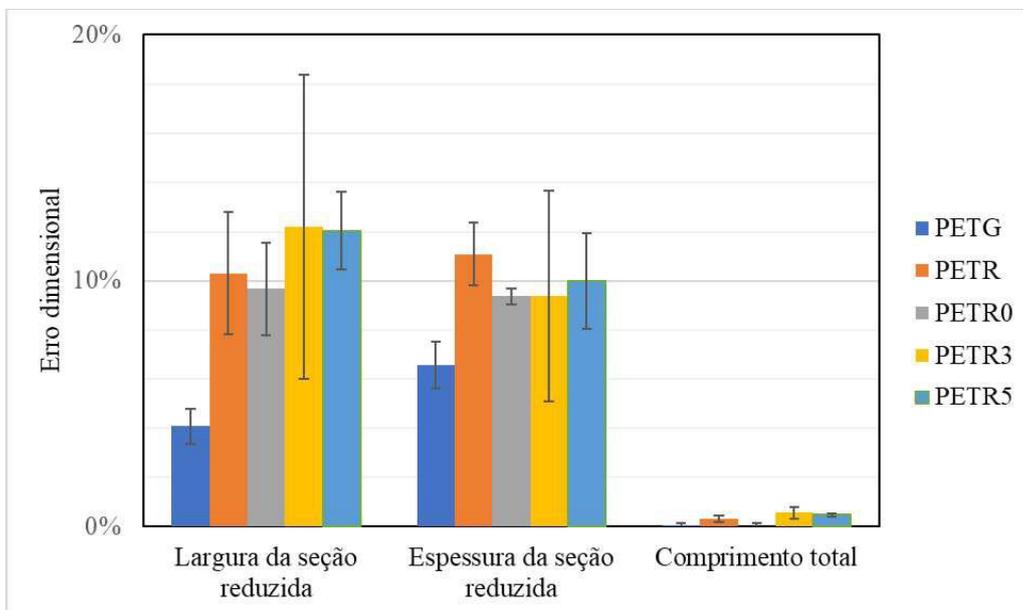


Figura 24: Variação dimensional dos corpos de prova de tração produzidos pela técnica de FDM em três diferentes eixos.

É necessário destacar que a qualidade final da peça não depende apenas dos parâmetros de impressão. Durante todo o processo de impressão das peças, foi observado que o diâmetro do filamento é uma característica muito importante e deve ser levada em consideração durante a impressão. Isso porque o arquivo G-code utiliza a informação do diâmetro do filamento para calibrar a quantidade de material que será empurrada pelo bico para obedecer aos parâmetros de impressão escolhidos (como altura de camada, preenchimento, velocidade de impressão, etc). Se em algum momento o filamento exibe um diâmetro menor do que o informado, a peça apresentará falhas na forma de vazios e,

caso contrário, o filamento apresente um diâmetro maior do que o informado, ocorrerá um excesso de material depositado que será empurrado para as bordas da peça, causando variações dimensionais.

Com isso é possível explicar, em parte, as maiores variações dimensionais das peças fabricadas pelos filamentos não comerciais já que esses apresentaram diâmetros variando entre 1,3 mm e 1,8 mm.

5.2.4. Difração de raios-x (DRX)

Corpos de prova de DRX foram impressos e caracterizados segundo essa técnica. O resultado pode ser observado pela Figura 25. Verifica-se o halo amorfo em todos os materiais, apesar de os filamentos produzidos e caracterizados por DSC (pelo item 5.1.3) apresentarem certos graus de cristalização.

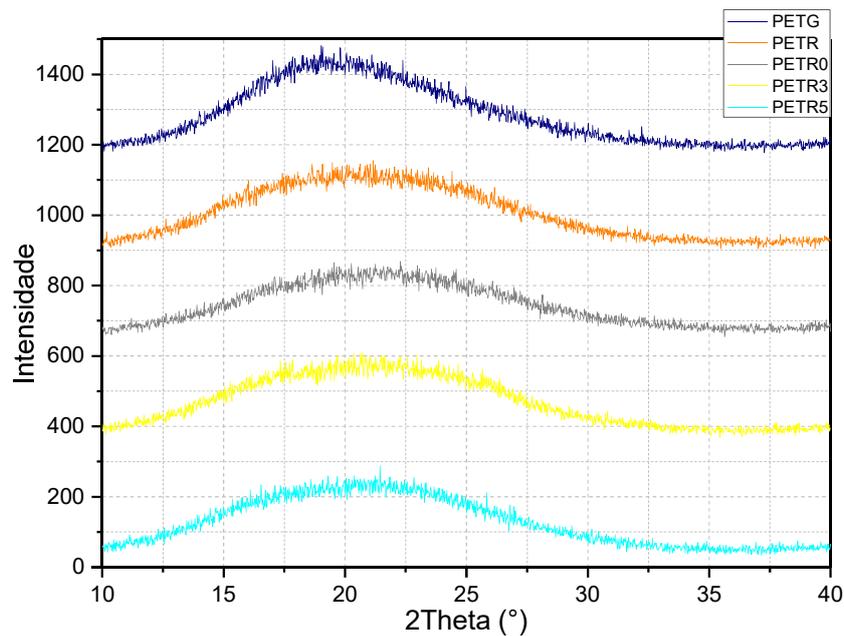


Figura 25: Curvas de DRX dos corpos de prova impressos com filamentos de PETG, PETR, PETR0, PETR3 e PETR5.

5.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o auxílio do software Image J, foi possível obter valores médios, a partir de 5 medidas, de largura dos filamentos depositados e altura das camadas depositadas das imagens obtidas por MEV. Os valores podem ser observados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8: Média das larguras dos filamentos depositados

	PETG	PETR	PETRO	PETR3	PETR5
Média (mm)	0,745	0,709	0,714	0,529	0,725
Desvio padrão (mm)	0,009	0,037	0,032	0,029	0,027

Tabela 9: Média das alturas das camadas depositadas

	PETG	PETR	PETRO	PETR3	PETR5
Média (mm)	0,096	0,122	0,120	0,241	0,212
Desvio padrão (mm)	0,025	0,021	0,028	0,036	0,033

É necessário lembrar que o diâmetro do bico de extrusão é de 0,4 mm. Sendo assim, é possível observar que ocorre dilatação do material fundido ao ser depositado sobre a camada anterior. Essa dilatação está ligada à capacidade do material de aderir à camada anterior tendo como força motriz a energia térmica do sistema.

Não somente se aderir à camada anterior, é necessário que os filamentos depositados se adiram aos filamentos adjacentes. Assim, pode-se dizer que, caso o sistema apresente energia térmica suficiente para que isso ocorra, haverá um empescoamento entre os filamentos e haverá a formação de *air gaps* negativos. Caso contrário, em que não há energia térmica suficiente, não haverá adesão entre os filamentos depositados, criando espaços livres chamados de *air gaps* positivos.

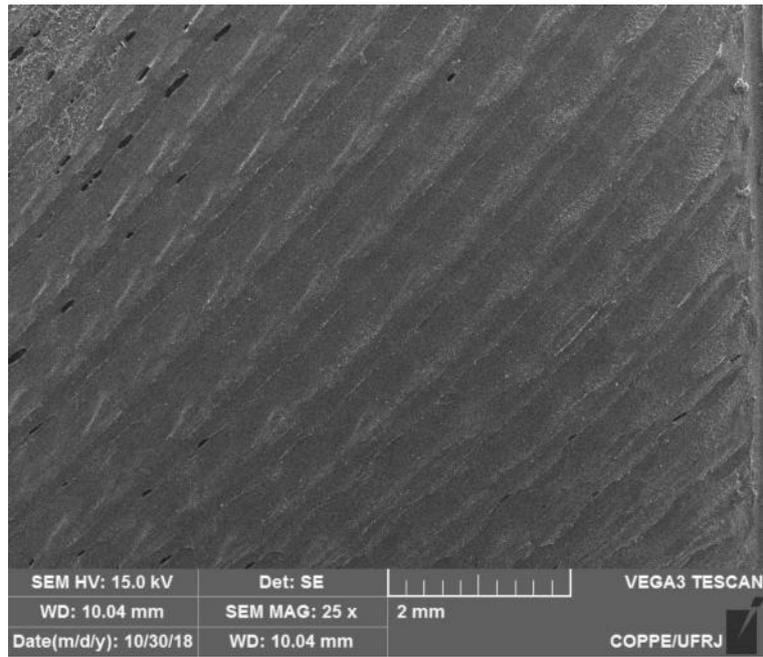


Figura 26: Micrografia da superfície de corpo de prova de DRX produzido com filamento de PETG.

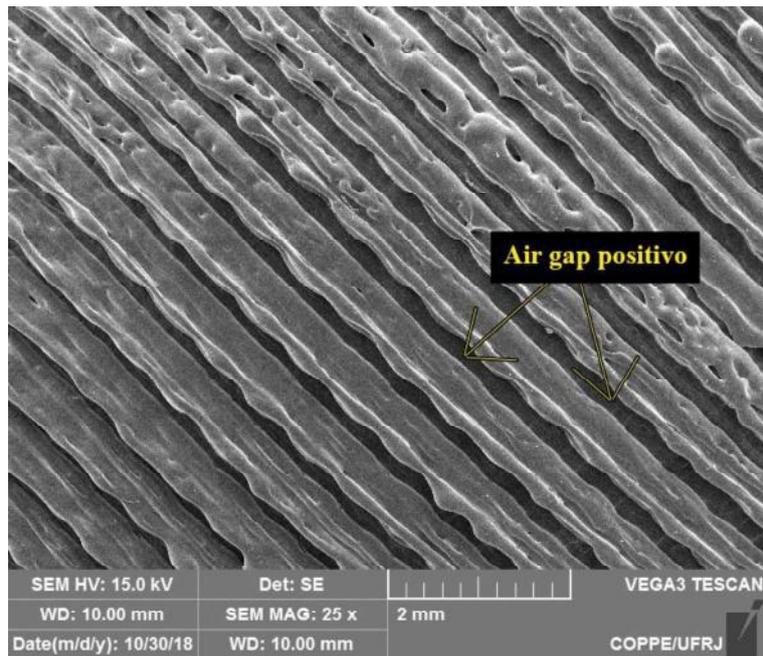


Figura 27: Micrografia da superfície de corpo de prova de DRX produzido com filamento de PETR3. Detalhe de *air gaps* positivos causados pela não-adesão entre os filamentos depositados.

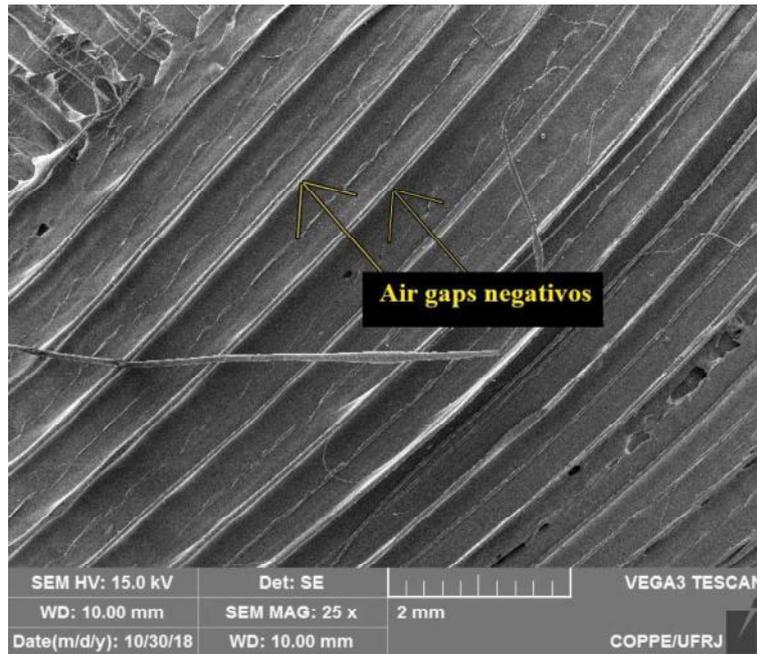


Figura 28: Micrografia da superfície de corpo de prova de DRX produzido com filamento de PETR5. Detalhe da sobreposição dos filamentos depositados gerando *air gaps* negativos.

Nas Figuras 30, 31 e 32, é possível observar as superfícies de fratura de diferentes corpos de prova. Foi observado que as peças impressas por PETG, PETR e PETR0 apresentaram fratura do tipo dúctil. Já as amostras de PETR3 e PETR5 apresentaram fratura do tipo frágil. Nesse último caso, as fraturas tiveram o ponto de início em defeitos de vazios.

A orientação de deposição de camadas pelas técnicas de impressão 3D gera peças com comportamentos anisotrópicos, ou seja, peças com comportamentos diferentes em direções diferentes. Por exemplo, se o corpo de prova de tração for impresso de forma que seu comprimento total esteja deitado sobre o plano XY, esta peça apresentará um certo comportamento mecânico. Entretanto, se a orientação de deposição for diferente, e o comprimento total esteja em pé sobre o plano XY, esta peça apresentará comportamento mecânico completamente diferente (AHN *et al.*, 2002). Isso porque a adesão entre as camadas é mais fraca do que a adesão dentro das mesmas (entre os filamentos depositados). Um exemplo de produção de peças em diferentes orientações pode ser visto na Figura 29.

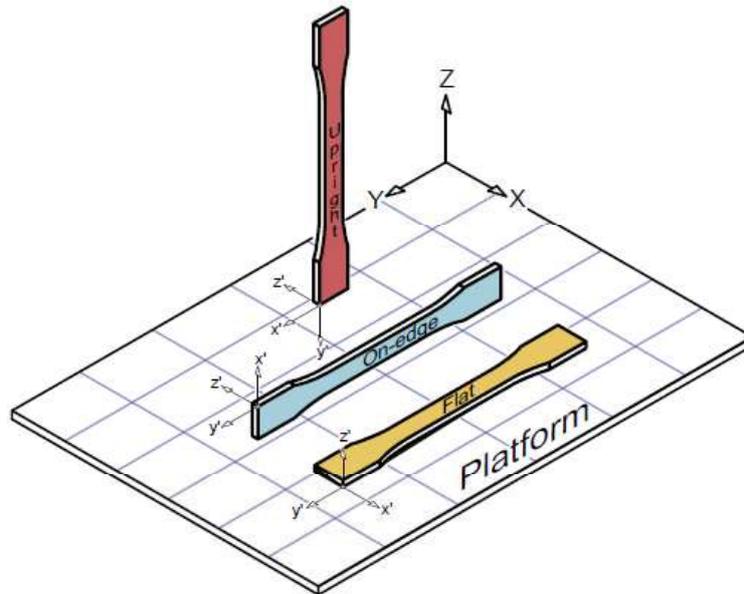


Figura 29: Diferentes orientações de deposição de camada para a produção de um mesmo corpo de prova (Adaptado de CHACÓN *et al.*, 2017).

Pela Figura 30, é possível observar que houve um descolamento entre as camadas depositadas (sobre o plano XY). Ou seja, a resistência da peça na direção da aplicação da força de tração é maior do que a resistência da peça na direção normal à aplicação da força. Pode-se então dizer, que a resistência total da peça é calculada pela soma de resistências de cada camada agindo separadamente.

Pela Figura 31, apesar de não se conseguir ver nitidamente a diferença entre as camadas, é provável que o mesmo fenômeno tenha ocorrido, com a diferença de que houve um grau maior de deformação plástica das camadas, o que atrapalha a visualização de toda a superfície de fratura.

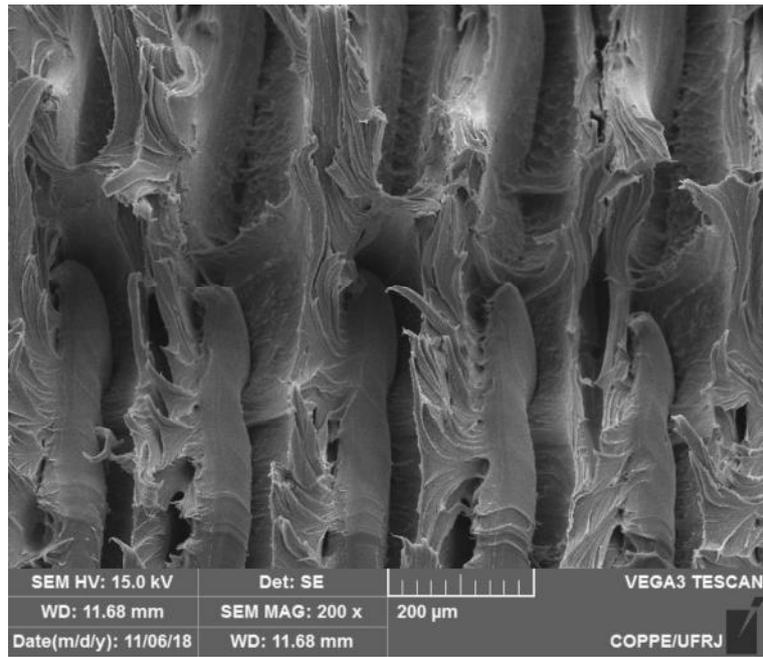


Figura 30: Micrografia da superfície de fratura de peça impressa com filamento de PETG

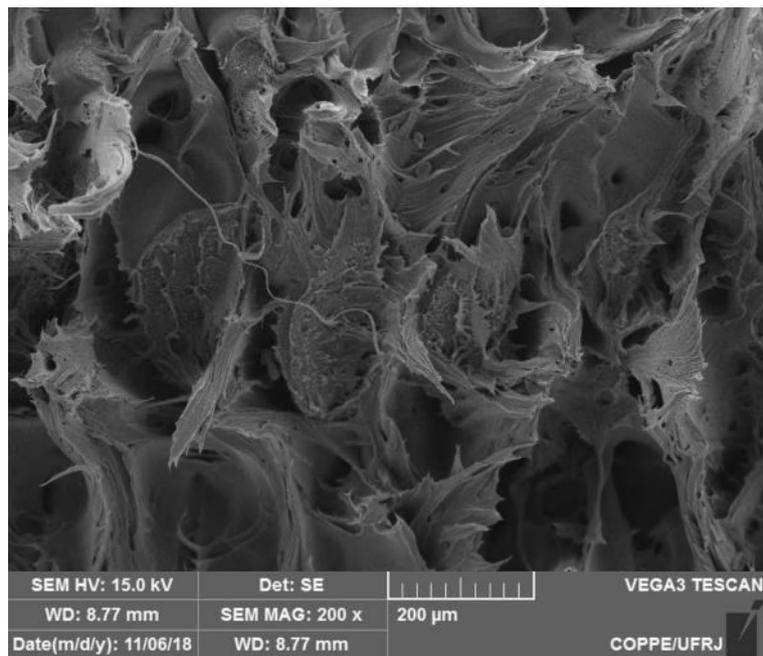


Figura 31: Micrografia de superfície de fratura de peça impressa com filamento de PETRO

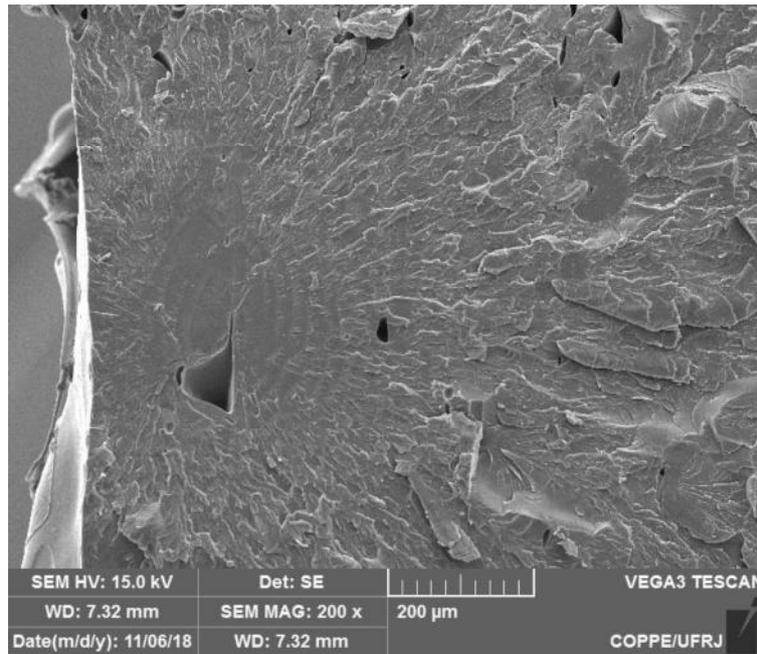


Figura 32: Micrografia de superfície de fratura de peça impressa com filamento de PETR5

5.2.6. Testes de tração

Os testes de tração foram feitos em 5 réplicas para cada material analisado. Curvas típicas de cada material foram plotadas e podem ser observadas na Figura 33. Todas as curvas apresentaram até 0,005 de deformação uma pré-carga condizente com o primeiro ajuste do ensaio. Esses valores de tensão e deformação podem, então, ser ignorados dos cálculos finais. Todas as curvas também apresentaram um platô em torno de 5 MPa que pode ser explicado como um escorregamento das peças nas garras durante o ensaio. Por isso, a análise de alongamento das peças foi prejudicada e não pôde ser considerada. Os valores de módulo de Young foram obtidos pelo valor de tangente na parte linear de cada curva.

Os resultados de módulo de Young e tensão máxima podem ser observados nas Figuras 34 e 35, respectivamente. É preciso salientar que a escolha por tensão máxima, ao invés de tensão na ruptura, se deu pelo fato de que, nos casos de PETG, PETR e PETR0, as camadas dos contornos (paralelas à tensão aplicada) continuaram sustentando a carga mesmo após a completa ruptura do interior dos corpos de prova. Por não haver mais integridade física no interior dos corpos de prova, os valores de ruptura dos mesmos

não seriam significativos. No caso dos corpos de prova de PETR3 e PETR5, tensão máxima e tensão de ruptura são termos equivalentes.

Comparando-se os filamentos comerciais, é possível observar que as peças produzidas com PETR apresentam maior rigidez (maior módulo de Young) quando comparadas às peças produzidas por PETG.

Apesar de a média dos módulos e ter sido maior para o PETR0, as diferenças com o PETR estão dentro da faixa de desvio padrão medida. Logo, pode-se dizer que não houve mudança significativa neste resultado na comparação desses dois materiais.

Entretanto, quando consideramos as peças impressas com filamentos PETR3 e PETR5, tem-se um aumento considerável da média de módulos quando comparados aos das peças impressas com filamentos puros (tanto os comerciais quanto o não comercial sem adição de extensor de cadeia), visto que as medidas de desvio padrão não estão na mesma faixa.

Apesar da grande variabilidade das médias de tensão máxima, as diferenças estão em faixas semelhantes de desvio padrão.

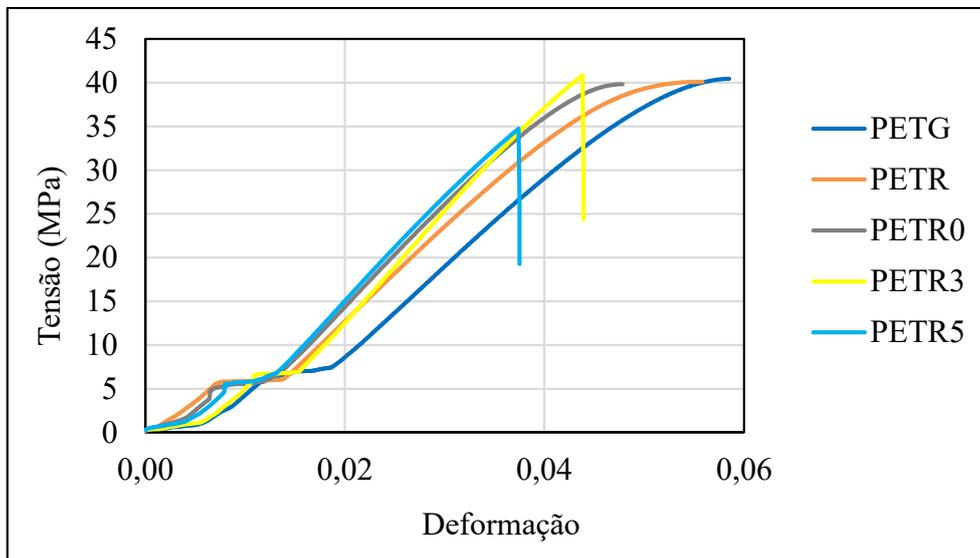


Figura 33: Curvas de Tensão x Deformação típicas de cada material analisado

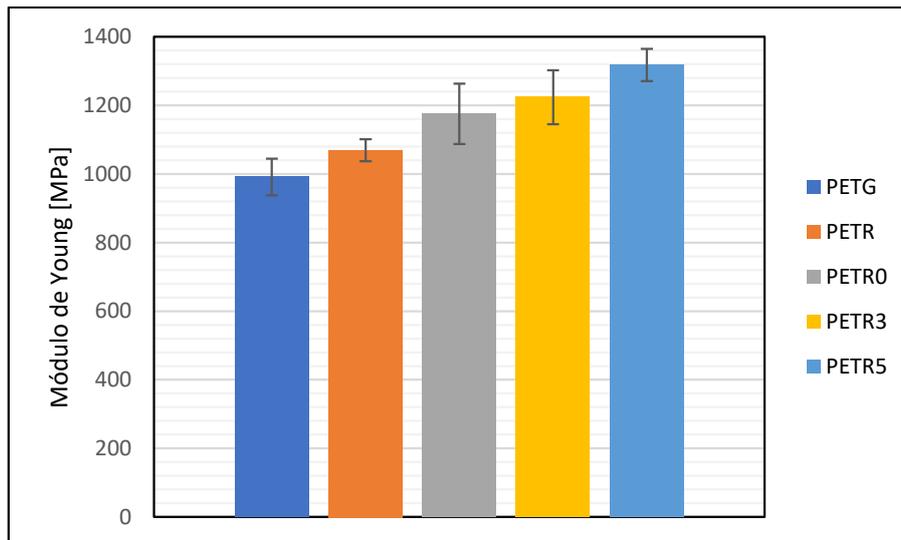


Figura 34: Valores médios de módulo de Young e seus respectivos desvios padrões para cada material analisado

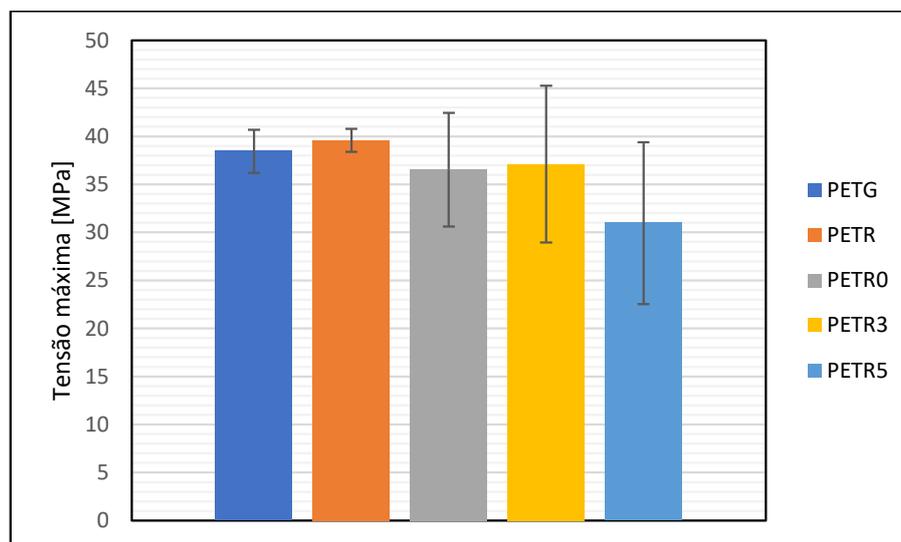


Figura 35: Valores médios de tensão máxima e seus respectivos desvios padrões para cada material analisado

Existem diversos estudos focados nas propriedades mecânicas de partes produzidas pela técnica de FDM, principalmente com relação aos dois principais materiais utilizados: ABS e PLA. Apesar de a escolha de parâmetros de impressão variar de um estudo para outro, ainda é possível fazer uma boa comparação entre eles.

Alguns exemplos de estudos estão discriminados na Tabela 10.

Observa-se que mesmo os valores mais baixos de tensão e módulo encontrados neste trabalho ainda se encontram dentro das faixas encontradas por outros pesquisadores, mesmo para materiais comerciais já bem estabelecidos no mercado.

Tabela 10: Comparação das propriedades mecânicas de peças produzidas por diferentes materiais em diferentes estudos

	Material	Corpo de prova	Módulo de Young (MPa)	Tensão máxima (MPa)
KOLINSKI (2014)	ABS	Não informado	99,8 – 2413	36 – 71,64
CHACÓN <i>et al.</i> (2017)	PLA	Não informado	2020 – 3550	15,5 – 72,2
ZANDER <i>et al.</i> (2018)	rPET	Tipo V	2112	35,1
ZANDER <i>et al.</i> (2018)	PC-ABS	Tipo V	–	37
TORRADO & ROBERSON (2016)	ABS	Tipo V	–	28,6 – 37,6
PEREZ <i>et al.</i> (2014)	ABS	Tipo V	1530	28,5

6. Conclusões

A aditivação do PET pós-consumo com o extensor de cadeia PMDA se mostrou um método atrativo para agregar valor a esse material. Com a popularização das técnicas de impressão 3D, em especial a técnica de FDM, a produção de filamentos de PET reciclado tem capacidade de tornar a reciclagem desse material mais atrativa.

Os resultados mostraram que a presença do PMDA tem capacidade de melhorar as propriedades mecânicas do PET reciclado e que o aumento desse teor, ainda que necessário avaliar seu máximo, oferece maior reprodutibilidade nos resultados encontrados.

Também foi observado que as peças impressas por esses materiais, advindos de processos de reciclagem, e, tendo em vista a rápida degradação do PET conforme mais ciclos de reciclagem são adotados, apresentaram propriedades mecânicas comparáveis a peças advindas de filamentos comerciais produzidos por polímeros virgens.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Melhorar as condições de alimentação para garantir filamentos com diâmetro uniforme;
- Avaliar as propriedades do material com quantidades maiores do extensor de cadeia;
- Analisar anisotropia do material com a impressão em diferentes eixos.
- Avaliar as propriedades do material com a adição de outro extensor de cadeia ou agente nucleante.

8. Referências Bibliográficas

- ABIPET, 2012, “Reciclagem de PET”. Disponível em: <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarInstitucional&id=68>, <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarInstitucional&id=69> e <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarInstitucional&id=70>. Acesso em: 17 out. 2017.
- ABIPET, 2013, “Indústria de PET no Brasil”. Disponível em: <http://www.abipet.org.br/uploads/File/Market%20Overview%202013.pdf>. Acesso em: 17 out. 2017.
- ABIPET, 2016, “Décimo Censo da Reciclagem de PET no Brasil”. Disponível em: <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarDownloads&categoria.id=3>. Acesso em: 26 jun. 2018.
- ABIPLAST, 2017, “Perfil 2017 – Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico”. Disponível em: http://file.abiplast.org.br/file/download/2018/Perfil_WEB.pdf. Acesso em: 26 jun. 2018.
- AHN, S-H., MONTERO, M., ODELL, D., *et al.*, 2002, “Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS”, *Rapid Prototyping Journal*, v. 8, pp. 248-257.
- ALAFAGHANI, A., QATTAWI, A., ALRAWI, B., *et al.*, 2017, “Experimental Optimization of Fused-Deposition Modelling Processing Parameters: a Design-for-Manufacturing Approach”, *Procedia Manufacturing*, v. 10, pp. 791-803.
- AWAJA, F., DAVER, F., KOSIOR, E., 2004, “Recycled Poly(ethylene terephthalate) Chain Extension by a Reactive Extrusion Process”, *Polymer Engineering and Science*, v. 44, n. 8, pp. 1579-1587.
- AWAJA, F., PAVEL, D., 2005, “Recycling of PET”, *European Polymer Journal*, v. 41, pp. 1453-1477.
- BADÍA, J. D., VILAPLANA, F., KARLSSON, S., *et al.*, 2009, “Thermal analysis as a quality tool for assessing the influence of thermo-mechanical degradation on recycled poly(ethylene terephthalate)”, *Polymer Testing*, v. 28, pp. 169-175.
- B-PET, 2015. Disponível em: <https://bpetfilament.com/>. Acesso em: 26 dez. 2018

- CALIGNANO, F., MANFREDI, D., AMBROSIO, E. P., *et al.*, 2017, “Overview on Additive Manufacturing Technologies”, *Proceeding of the IEEE*, pp. 1-20.
- CARDI, N., PO, R., GIANNOTTA, G., *et al.*, 1993, “Chain Extension of Recycled Poly(ethylene terephthalate) with 2,2’-Bis(2-oxazoline)”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 50, pp. 1501-1509.
- CHACÓN, J.M., CAMINERO, M.A., GARCÍA-PLAZA, E., *et al.* (2017), “Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection”, *Materials Design*, v. 124, pp. 143-157.
- CHEN, T., JIANG, G., LI, G., *et al.*, 2015a, “Poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) random copolymers: effect of copolymer composition and microstructure on the thermal properties and crystallization behavior”, *Royal Society of Chemistry Advances*, v. 5, pp. 60570-60580.
- CHEN, T., ZHANG, W., ZHANG, J., 2015b, “Alkali resistance of poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) (PETG) copolyesters: The role of compositions”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 120, pp. 232-243.
- CHEN, Z., HAY, J.N., JENKINS, M.J., 2013, “The effect of secondary crystallization on melting”, *European Polymer Journal*, v. 49, pp. 2697-2703.
- COELHO, T. M., CASTRO, R., GOBBO JR, J. A., 2011, “PET containers in Brazil: Opportunities and challenges of a logistics model for post-consumer waste recycling”, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 55, pp. 291-299.
- CRUZ, F., LANZA, S., BOUDAUD, H., *et al.* “Polymer Recycling and Additive Manufacturing in an Open Source context: Optimization of processes and methods”. In: *2015 Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium- An Additive Manufacturing Conference*, pp. 10-12, Texas, Ago. 2015.
- DAVER, F., GUPTA, R., KOSIOR, E., 2008, “Rheological characterisation of recycled poly(ethylene terephthalate) modified by reactive extrusion”, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 204, pp. 397-402.
- DUARTE, I. S., TAVARES, A. A., LIMA, P. S., *et al.*, 2016, “Chain extension of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate): Effect of processing conditions and reprocessing”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 124, pp. 26-34.

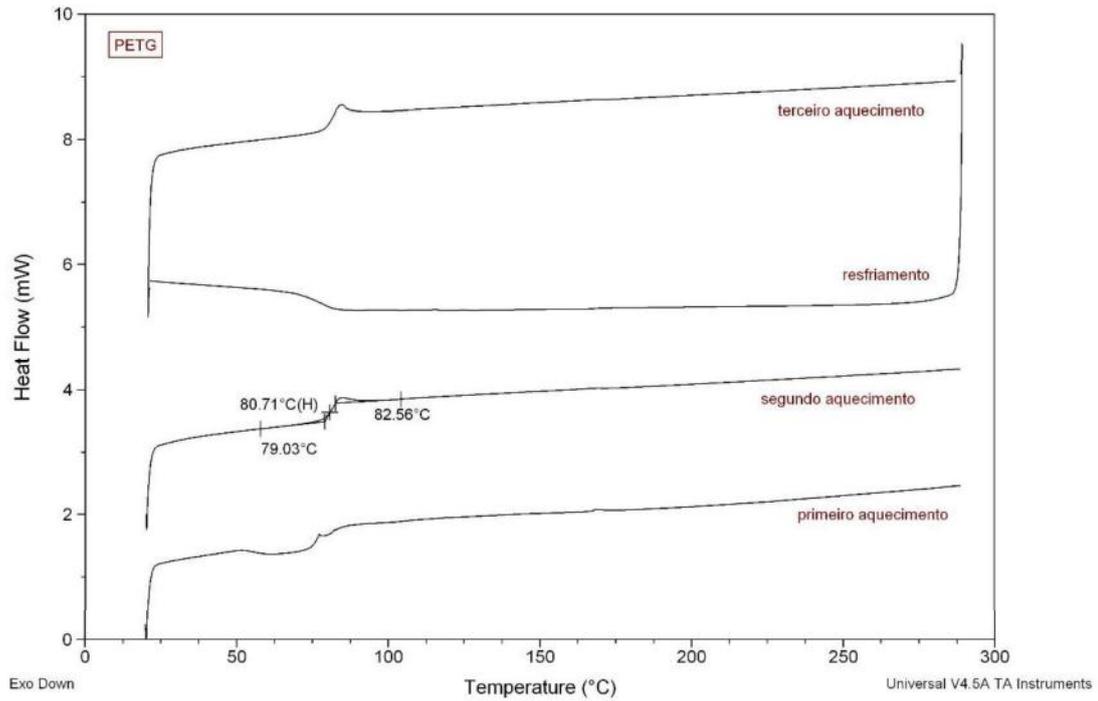
- FILHO, F. M., FILHO, J. S., 1996, “Apostila de metrologia”, *Cadernos Didáticos UFRJ*.
- FINK, J. K., “Reactive Extrusion”. In: Fink, J. K. (ed), *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*, 2 ed., chapter 15, Oxford, UK, Elsevier Inc., 2013.
- FORD, S., DESPEISSE, M., 2016, “Additive manufacturing and sustainability: an exploratory study of the advantages and challenges”, *Journal of Cleaner Production*, v. 137, pp. 1573-1587.
- GROSS, B. C., ERKAL, J. L., LOCKWOOD, S. Y., *et al.*, 2014, “Evaluation of 3D Printing and Its Potential Impact on Biotechnology and the Chemical Sciences”, *Analytical Chemistry*, v. 86, pp. 3240-3253.
- HUANG, S. H., LIU, P., MOKASDAR, A., *et al.*, 2013, “Additive manufacturing and its societal impact: a literature review”, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 67, pp. 1191-1203.
- INCARNATO, L., SCARFATO, P., DI MAIO, L., *et al.*, 2000, “Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion”, *Polymer*, v. 41, pp. 6825-6831.
- KOLINSKI, J., 2014, “Mechanical properties of commercial rapid prototyping materials”, *Rapid Prototyping Journal*, v. 20, pp. 499-510.
- KRAWCZAK, P., 2015, “Editorial corner – a personal view Additive manufacturing of plastic and polymer composite parts: Promises and challenges of 3D-printing”, *Express Polymer Letters*, v. 9, n. 11, pp. 959.
- KUMAR, G. P., REGALLA, S. P., 2011, “Optimization of Support Material and Build Time in Fused Deposition Modeling (FDM)”, *Applied Mechanics and Materials*, v. 110-116, pp. 2245-2251.
- LI, Y., WHITE, D. J., PEYTON, R. L., 1998, “Composite material from fly ash and post-consumer PET”, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 24, pp. 87-93.
- LOCKER, A., 2017, “PETG Filament for 3D Printing: Explained & Compared”. Disponível em: <https://all3dp.com/petg-filament-3d-printing/>. Acesso em: 17 out. 2017.
- MAKKAM, S., HARNNARONGCHAI, W., 2014, “Rheological and Mechanical Properties of Recycled PET Modified by Reactive Extrusion”, *Energy Procedia*, v. 56, pp. 547-553.

- MOHAMED, O. A., MASOOD, S. H., BHOWMIK, J. L., 2015, “Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects”, *Additive Manufacturing*, v. 3, pp. 42-53.
- MORETTI, J., “Rugosidade”. [s.d.]
- PACHECO, E. B.A.V., RONCHETTI, L. M., MASANET, E., 2012, “An overview of plastic recycling in Rio de Janeiro”, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 60, pp. 140-146.
- PAKKANEN, J., MANFREDI, D., MINETOLA, P., *et al.*, 2017, “About the Use of Recycled or Biodegradable Filaments for Sustainability of 3D Printing”. In: Campana G., Howlett R., Setchi R., Cimatti B. (eds) *Sustainable Design and Manufacturing 2017. SDM 2017. Smart Innovation, Systems and Technologies*, v. 68, Springer, Cham.
- PAUL, B. K., VOORAKARNAM, V., 2001, “Effect of Layer Thickness and Orientation Angle on Surface Roughness in Laminated Object Manufacturing”, *Journal of Manufacturing Processes*, v. 3, n. 2, pp. 94-101.
- PEREZ, A.R.T., ROBERSON, D.A., WICKER, R.B., 2014, “Fracture Surface Analysis of 3D-Printed Tensile Specimens of Novel ABS-Based Materials”, *J Fail. Anal. and Preven.*, v. 14, pp. 343-353.
- REIS, J. M. L., CHIANELLI-JUNIOR, R., CARDOSO, J. L., *et al.*, 2011, “Effect of recycled PET in the fracture mechanics of polymer mortar”, *Construction and Building Materials*, v. 25, pp. 2799-2804.
- ROMÃO, W., SPINACÉ, M. A. S., PAOLI, M-A., 2009, “Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre Os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, n. 2, pp. 121-132.
- SHEN, L., NIEUWLAAT, E., WORRELL, E., *et al.*, 2011, “Life cycle energy and GHG emissions of PET recycling: change-oriented effects”, *International Journal of Life Cycle Assessment*, v. 16, pp. 522-536.
- SHEN, L., WORRELL, E., PATEL, M. K., 2010, “Open-loop recycling: A LCA case study of PET bottle-to-fibre recycling”, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 55, pp. 34-52.

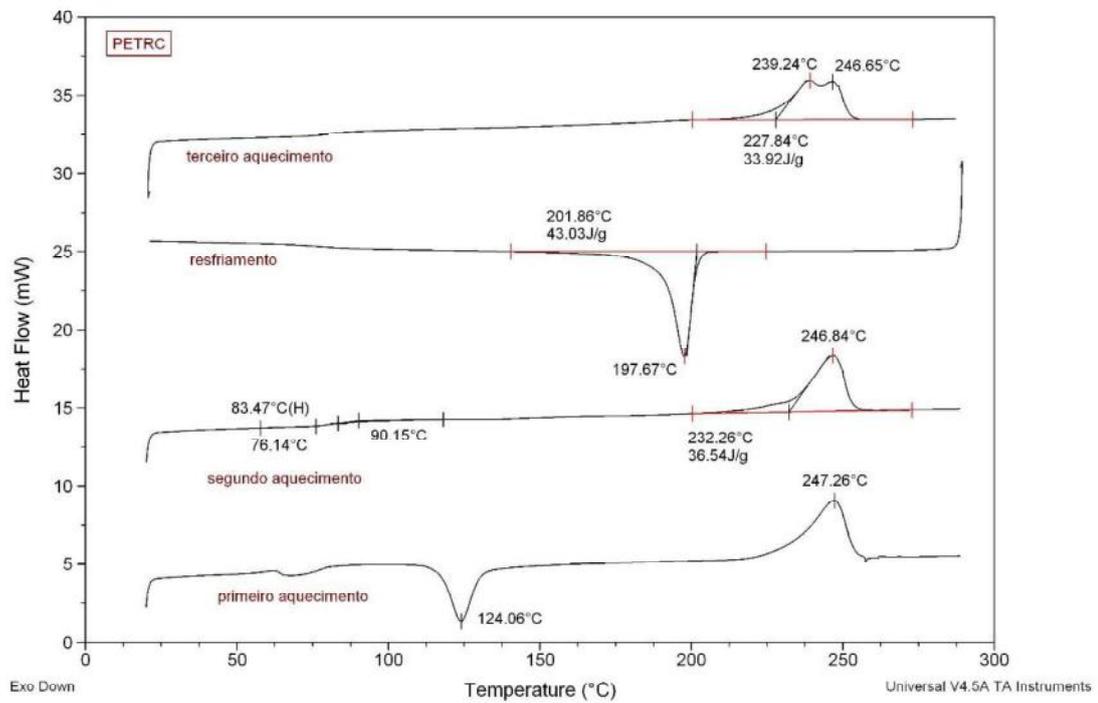
- SUN, Q., RIZVI, G.M., BELLEHUMEUR, C.T., GU, P., 2008, “Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments”, *Rapid Prototyping Journal*, v. 14, Iss. 2, pp. 72-80.
- TORRADO, A., ROBERSON, D., 2016, “Failure Analysis and Anisotropy Evaluation of 3D-Printed Tensile Test Specimens of Different Geometries and Print Raster Patterns”, *J Fail. Anal. and Preven.*, v.16, pp. 154-164.
- TORRES, N., ROBIN, J. J., BOUTEVIN, B., 2000, “Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding”, *European Polymer Journal*, v. 36, pp. 2075-2080.
- TSAI, Y., FAN, C-H., HUNG, C-Y., *et al.*, 2008, “Amorphous Copolyesters Based on 1,3/1,4-Cyclohexanedimethanol: Synthesis, Characterization and Properties”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 109, pp. 2598-2604.
- TURNER, B. N., STRONG. R., GOLD, S. A., 2014, “A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling”, *Rapid Prototyping Journal*, v. 20, n. 3, pp. 192-204.
- WONG, K. V., HERNANDEZ, A., 2012, “A Review of Additive Manufacturing”, *ISRN Mechanical Engineering*, v. 2012, pp. 1-11.
- XIA. X-L., LIU, W-T., TANG, X-Y., *et al.*, 2014, “Degradation behaviors, thermostability and mechanical properties, of poly(ethylene terephthalate)/polylactic acid blends”, *J. Cent. South Univ.*, v. 21, pp. 1725-1732.
- ZANDER, N., GILLAN, M., LAMBETH, R., 2018, “Recycled polyethylene terephthalate as a new FFF feedstock material”, *Additive Manufacturing*, v. 21, pp. 174-182.

9. Anexos: Curvas de DSC

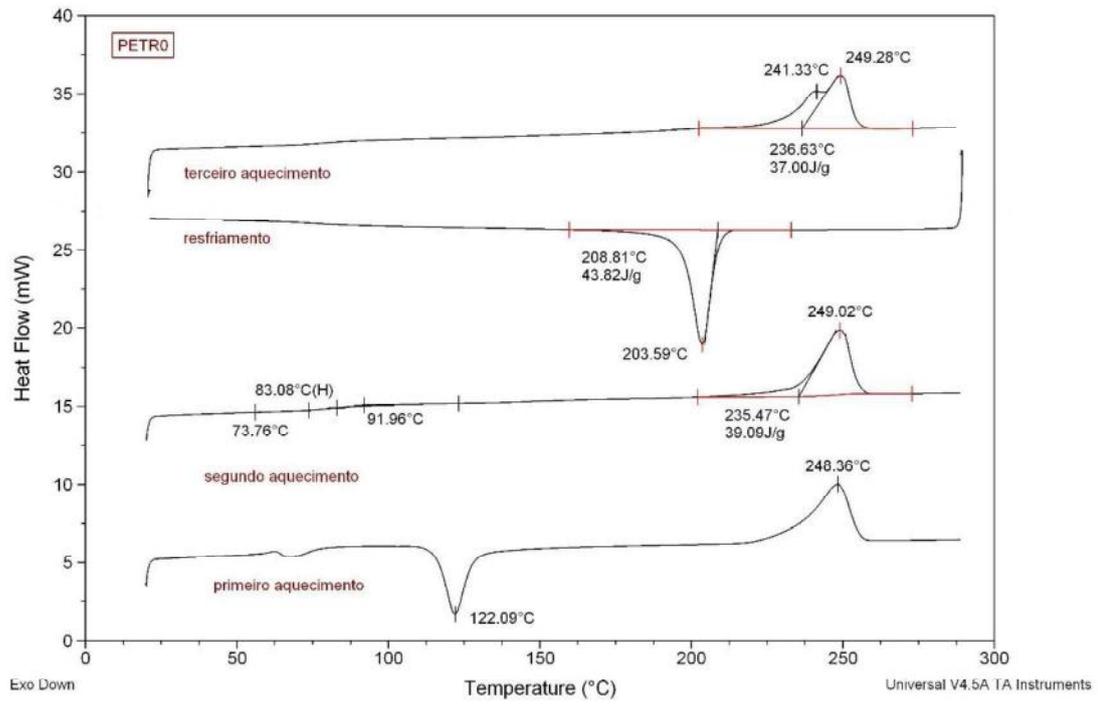
1. Amostra de PETG



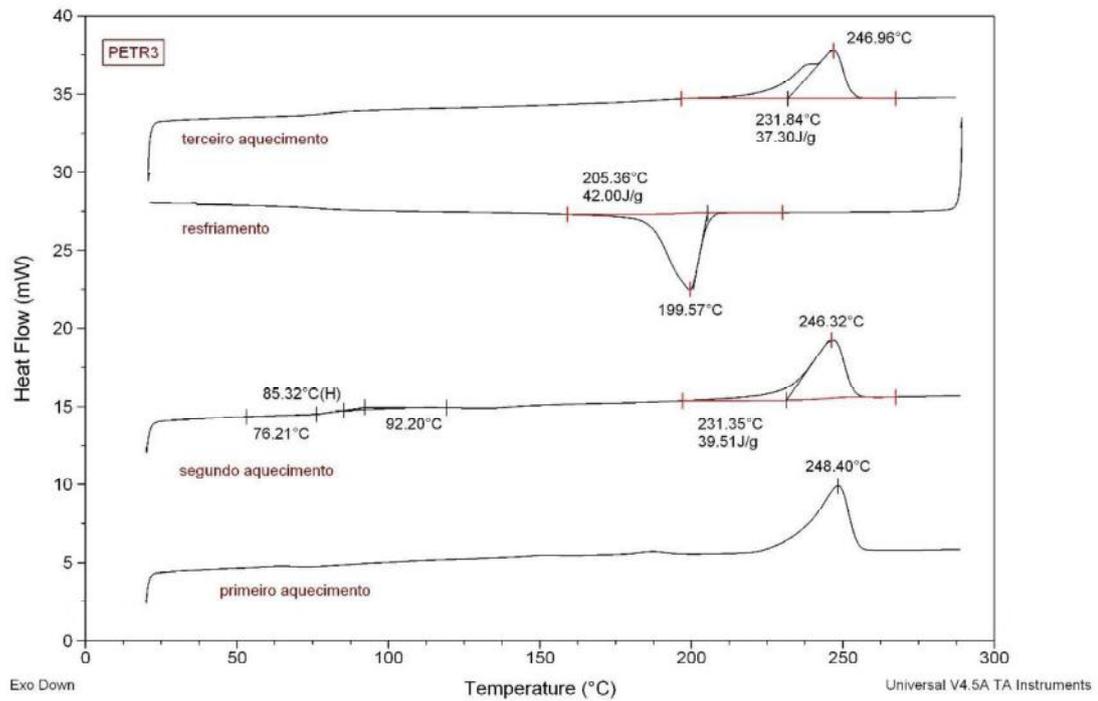
2. Amostra de PETR



3. Amostra de PETR0



4. Amostra de PETR3



5. Amostra de PETR5

