

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL

FERNANDO DE BRITO GLUCK

**DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS EM
FILAMENTOS RECICLADOS DE PLA PARA IMPRESSORAS 3D**

Caxias do Sul

2023

FERNANDO DE BRITO GLUCK

**DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS EM
FILAMENTOS RECICLADOS DE PLA PARA IMPRESSORAS 3D**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais para a obtenção do grau de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Tecnologia e Engenharia de Materiais
Linha de Pesquisa: Tecnologia da transformação de materiais

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Luís Gasparin

CAXIAS DO SUL

2023

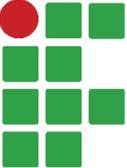
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

G567d Gluck, Fernando de Brito
Determinação das propriedades termomecânicas em filamentos reciclados de PLA para impressoras 3D / Fernando de Brito Gluck ; orientador Alexandre Luís Gasparin. – Caxias do Sul, 2023.
53 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – Campus Caxias do Sul. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais. Mestrado Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais. Caxias do Sul, 2023.

1. Ciência dos materiais. 2. Termoplásticos. 3. Ácido polilático (PLA) - Propriedades termomecânicas. 4. Impressão tridimensional. I. Gasparin, Alexandre Luís. II. Título.

CDU 678.741

	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul.	
	Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais.	

Dissertação intitulada 'Determinação das propriedades termomecânicas em filamentos reciclados de PLA para impressoras 3D', de autoria de 'Fernando de Brito Gluck', aprovada pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti
IFRS campus Farroupilha

Profa. Dra. Amanda Albertin Xavier da Silva
IFRS campus Caxias do Sul

Prof. Dr. Leandro Luís Corso
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Luís Gasparin
IFRS campus Caxias do Sul

Profa. Dra. Cinthia Gabriely Zimmer
Coordenadora do PPG-TEM

Data de apresentação: 10 de julho de 2023

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Alexandre Luís Gasparin, pela orientação, confiança, paciência e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti pelo auxílio e orientação nas análises de TGA, DSC e FTIR.

Ao IFRS, que através do edital de fomento interno de número 64/2019, proporcionou a compra de material e componentes para a linha de extrusão.

Aos Técnicos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS), campus Caxias do Sul e campus Farroupilha.

E a todos que de alguma forma contribuíram para execução deste trabalho.

RESUMO

Nos últimos tempos, a questão da reciclagem de plástico tornou-se uma das principais questões de proteção ambiental e gerenciamento de resíduos. Materiais poliméricos são encontrados aplicados em muitas áreas da vida diária e da indústria. Junto com seu uso prolongado, surgiu o problema dos resíduos plásticos porque, após a utilização, eles se tornaram resíduos persistentes e nocivos ao meio ambiente. A possibilidade de reaproveitamento de materiais poliméricos possibilita o aproveitamento de resíduos para a obtenção de produtos consumíveis. O mercado de impressão 3D é um setor em crescimento, os filamentos imprimíveis podem ser feitos de vários materiais termoplásticos, incluindo os de reciclagem. Este artigo estuda as propriedades termomecânicas do filamento de ácido polilático (PLA) reciclado, obtido de espécimes impressas em impressoras 3D. A análise foi primeiramente com o filamento virgem (PLA N) e, posteriormente, dois ciclos de reciclagem (PLA 1 e PLA 2). Foram avaliadas as propriedades térmicas para os três tipos de ensaio, a saber: calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e teste de tração para corpos de prova e filamentos. As temperaturas de transição vítrea (T_g) permaneceram em seus valores típicos. O mesmo aconteceu com a temperatura de fusão (T_m). No TGA, a estabilidade térmica do PLA manteve-se constante. O FTIR apresentou os grupos funcionais inalterados para as amostras recicladas. Na segunda reciclagem do filamento, a resistência à tração diminuiu 26%, e a deformação máxima foi de 40%, em relação ao PLA N. O mesmo ocorreu com os corpos de prova PLA 2; a tensão máxima e a deformação diminuíram 45% e 31%, respectivamente. Em termos de cristalinidade, esta apresentou uma variação de 86% do material virgem para o segundo ciclo de reciclagem, que correlacionado com a resistência à tração mostra uma fragilidade na estrutura do PLA reciclado, diminuindo a deformação até a fratura bem como a resistência à tração. Nesse sentido, a tomada de decisão de interrupção no primeiro reprocessamento, pode ser então sustentada, pois aproximadamente metade da resistência do material será perdida no segundo ciclo de reciclagem do mesmo material.

Palavras-chave: Ácido polilático, manufatura aditiva, reciclagem de filamentos de PLA, propriedades termomecânicas do PLA.

ABSTRACT

In recent times, the issue of plastic recycling has become one of the leading issues of environmental protection and waste management. Polymer materials are found applied in many areas of daily life and industry. Along with their extended use, the problem of plastic waste appeared because, after withdrawal from use, they became persistent and noxious wastes. The possibility of reusing polymeric materials enables waste utilization to obtain consumable products. The 3D printing market is a well-growing sector. Printable filaments can be made from various thermoplastic materials, including those from recycling. This paper studies the thermal-mechanical properties of recycled polylactic acid (PLA) material filaments obtained from 3D-printed specimens. The analysis was first with the virgin filament (PLA N) and, subsequently, two recycling cycles (PLA 1 and PLA 2). There were thermal properties evaluations for the three processing types, as follows: differential scanning calorimetry (DSC), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), and tensile test for both specimens and filaments. The glass transition temperatures (T_g) remained at their typical values. The same happened with the melting temperature (T_m). In the TGA, the PLA thermal stability remained constant. The FTIR presented the functional groups unaltered for the recycled samples. In the second filament recycling, the tensile strength decreased by 26%, and the maximum strain was 40%, compared to PLA N. The same occurred to PLA 2 specimens; the maximum stress and strain decreased by 45% and 31%, respectively. In terms of crystallinity, this presented a variation of 86% of the virgin material for the second recycling cycle, which correlated to tensile strength shows a weakness in the PLA recycled structure, decreasing the strain until the fracture and the tensile strength. In this way, the decision to interrupt the first reprocessing can then be sustained, since approximately half of the material's strength will be lost in the second recycling cycle of the same material

Keywords: Polylactic acid, additive manufacturing, PLA filament recycling, PLA thermomechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do método de impressão SLA.....	9
Figura 2 – Representação esquemática do método de impressão SLS.....	10
Figura 3 – Representação esquemática do método de impressão LOM.....	11
Figura 4 – Representação do método de impressão Binder Jetting.....	13
Figura 5 – Representação esquemática do método de impressão DED.....	14
Figura 6 – Representação esquemática do método de impressão MJ.....	15
Figura 7 – Representação esquemática do método de impressão FDM.....	15
Figura 8 – Impressoras do laboratório do IFRS - Campus Caxias.	22
Figura 9 – a) Impressão de 9 corpos de prova simultaneamente, b) Ângulo de preenchimento das camadas impressas (+45° e -45°).....	23
Figura 10 – Moinho de reciclagem.	24
Figura 11 – Extrusora utilizada na reciclagem dos filamentos.....	24
Figura 12 – Máquina de tração universal.	26
Figura 13 – Análise termogravimétrica do PLA, PLA 1 e PLA 2.....	30
Figura 14 – Curvas de DSC para os PLA.....	32
Figura 15 – FTIR PLA N.....	34
Figura 16 – FTIR do PLA N (azul); PLA 1 (verde) e PLA 2 (preto).....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Identificação das amostras.....	283
Tabela 2 - Resistência à tração dos filamentos.....	28
Tabela 3 – Resistência à tração dos corpos de prova.....	29
Tabela 4 – Temperaturas características da estabilidade térmica dos PLA.....	31
Tabela 5 – Parâmetros de DSC para as transições térmicas observadas em relação aos materiais PLA N, PLA1 e PLA2.	31

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO.....	3
1.2	OBJETIVO GERAL.....	5
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO.....	5
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
2.1	IMPRESSÃO 3D.....	6
2.2	PRINCIPAIS PROCESSOS DE IMPRESSÃO 3D.....	8
2.2.1	Estereolitografia (SLA)	8
2.2.2	Sinterização Seletiva a Laser (SLS)	10
2.2.3	Manufatura de Objetos Laminados (LOM)	11
2.2.4	<i>Binder Jetting</i>	12
2.2.5	Deposição de Energia Direcionada (DED)	13
2.2.6	Material Jetting (MJ)	14
2.2.7	Modelagem por Fusão e Deposição (FDM)	15
2.2.8	Parâmetros de Impressão	17
2.3	POLI (ÁCIDO LÁTICO) - PLA.....	18
3	MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	22
3.2	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	22
3.2.1	Impressão 3D	22
3.2.2	Preparação das Amostras	23
3.2.3	Moagem e Extrusão	24
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	25
3.3.1	Caracterização Mecânica do filamento virgem e reciclado	25
3.3.2	Caracterização Mecânica dos corpos de prova impressos virgem e reciclados	25
3.3.3	Termogravimetria (TGA)	26
3.3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	26
3.3.5	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	27
4	RESULTADOS E DISCUSÃO	28
4.1	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DOS FILAMENTOS E CORPOS DE PROVA IMPRESSOS	28
4.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	30

4.3	ANÁLISE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	31
4.4	ANÁLISE DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANFORMADA DE FOURIER (FTIR)	33
5	CONCLUSÕES	36
6	REFERÊNCIAS.....	38

1 INTRODUÇÃO

A manufatura aditiva (AM), geralmente conhecida como impressão 3D, é o termo geral para tecnologias que utilizam a deposição de sucessivas camadas para desenvolver peças (STAND.; 2015). Essa tecnologia é uma das áreas que mais avançaram na última década, representando um conjunto de novas tecnologias que permite criar objetos utilizando modelos digitais, alcançando rapidamente os setores industriais, incluindo aeroespacial, automotivo, medicina, arquitetura, artes e design, alimentos e construção (AL RASHID et al., 2020).

Comercialmente há uma extensa gama de máquinas e tecnologias de prototipagem rápida por adição de material, sendo o processo FDM (*Fused Deposition Modeling*) o mais usual (CANCIGLIERI; SELHORST; SANT'ANNA, 2015), devido aos seus resultados técnicos, como o controle dimensional, o acabamento de superfície e a diversidade de materiais termoplásticos para a impressão; bem como a relação custo-benefício (ALAFAGHANI et al., 2017; CHADHA et al., 2019; MAZZANTI; MALAGUTTI; MOLLICA, 2019).

O processo FDM consiste em construir modelos de peças camada por camada, aquecendo um filamento termoplástico até um estado fundido e viscoso; o filamento é gradualmente aquecido e extrusado por um bico de injeção o qual deposita o material sobre uma plataforma aquecida. O material depositado rapidamente resfria, solidifica, e se une às estruturas previamente extrudadas (ALAFAGHANI et al., 2017; BANJANIN et al., 2018; MAZZANTI; MALAGUTTI; MOLLICA, 2019). Uma vez depositado e coberto pela camada seguinte, formam-se sobreposições que podem criar rugosidade, dependendo do material, da proporção da peça, do bico de extrusão e da qualidade de fundição (ALAFAGHANI et al., 2017), as camadas depositadas seguem um padrão calculado pelo software da impressora, esse reproduz a geometria desejada da peça projetada, inserida através de um arquivo CAD (*Computer Aided Design*) (MAZZANTI; MALAGUTTI; MOLLICA, 2019).

No que diz respeito a produção do filamento termoplástico, o processo de fabricação por extrusão de filamento consiste na passagem de um material fundido através de uma matriz, formando, após a sua solidificação, um produto de seção transversal constante. O processo é realizado a partir da fusão e homogeneização do material termoplástico a uma dada vazão, pressão e temperatura. Uma rosca

mecânica ou parafuso sem fim propõe o material, o qual é sucessivamente compactado, fundido e conformado na forma de uma carga contínua de fluido viscoso. A extrusão da massa fundida é forçada através de um orifício de uma matriz com o diâmetro específico, a solidificação do segmento extrusado é acelerada por sistema de resfriamento por ar ou água imediatamente antes de sua passagem para um transportador móvel (STOOF; PICKERING, 2018).

Os principais materiais utilizados como filamentos para impressoras 3D são os termoplásticos Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS), Poli (ácido lático) (PLA), Politereftalato de Etileno Glicol (PETG), Policarbonato (PC) e Poliamida (PA) (CRESS et al., 2021; KIENDL; GAO, 2020; SAGIAS; GIANNAKOPOULOS; STERGIU, 2018; SIRJANI; CRAGG; DYMOND, 2019).

O PLA é um polímero termoplástico comumente utilizado para a fabricação de filamentos para o processo de impressão 3D e objeto de estudo neste trabalho, é sintetizado a partir de fontes renováveis como o açúcar de milho, batata e cana-de-açúcar, através de bi conversão e da polimerização (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Em relação a sua estrutura morfológica, o PLA é um material semicristalino ou amorfo que dispõe de características, tais como biocompatibilidade, biodegradabilidade, e absorção biológica. Outras características importantes do PLA são a fácil processabilidade em equipamentos tipo impressoras 3D, boa estabilidade dimensional de peças impressas além de boas propriedades mecânicas, estabilidade térmica e baixo impacto ambiental (CARRASCO et al., 2010a; DE ARAÚJO; AGRAWAL1; DE MÉLO, 2015). Esse biomaterial tem aplicações tanto na medicina quanto na indústria, devido a sua característica biodegradável. As principais aplicações estão na área de componentes médicos para implantes devido a questões de biocompatibilidade e protótipos industriais devido à rigidez e resistência mecânica. Na indústria pode ser utilizado em peças de acabamento onde a qualidade visual prevalece, tais como tampas, visores e peças decorativas. Todas estas características colocam o PLA como um dos principais polímeros de impressão 3D utilizados no processo FDM (SAINI; ARORA; KUMAR, 2016).

Um dos grandes desafios que surge com a popularização das impressoras 3D no meio doméstico é a quantidade de peças que passará a ser impressa. A facilidade de se imprimir peças com pequenas alterações, apesar de vantajosa sob o ponto de vista produtivo, incentiva que se imprima cada vez mais, o que gera um descarte ainda maior, em uma sociedade onde o modelo de consumo já é desenfreado. Diante deste

cenário, faz-se cada vez mais necessária a busca de alternativas para tornar o processo mais sustentável, visto que o uso descontrolado desses materiais acaba agravando problemas ambientais relacionados ao descarte incorreto de materiais plásticos.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo elencar iniciativas a nível acadêmico ou já disponíveis no mercado que visam encontrar possíveis maneiras de mitigar os possíveis problemas ambientais vinculados ao uso da impressão 3D.

1.1 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO

A reciclagem de peças prototipadas em impressoras 3D, através do reprocessamento por meio de extrusão de filamento para realimentar esse processo, vem principalmente da necessidade da diminuição dos custos para as instituições públicas ou privadas que utilizam esse processo de fabricação de grande ascensão, inclusive e principalmente nas indústrias do setor automotivo. As instituições de formação técnica e tecnologia não podem ficar de fora desse ramo de conhecimento, devendo prever em seus currículos escolares esse processo de fabricação. Não obstante, a Impressão 3D baseada em extrusão se popularizou muito nos últimos anos devido ao surgimento de projetos de código aberto e máquinas de baixo custo, que tornaram a tecnologia acessível a todos os níveis de usuários. Paralelamente, novos materiais, em geral filamentos termoplásticos, são inseridos no mercado para a aplicação neste tipo de técnica de fabricação, tornando cada vez mais necessário o desenvolvimento de estudos de caracterização experimentais dos materiais para fornecer dados técnicos aos utilizadores (CANCIGLIERI; SELHORST; SANT'ANNA, 2015). A deposição de material fundido (*Fused Deposition Modeling – FDM*) é o foco deste trabalho, por ser uma tecnologia popularizada no mercado e pela sua de aplicação em instituições de ensino pública com utilização de código fonte aberto e simplicidade de configuração (LEE et al., 2019).

O emprego das tecnologias de prototipagem rápida vem aumentando progressivamente ao longo dos anos, com indústrias buscando novas formas de melhorar seus produtos e reduzir o tempo entre a concepção e a comercialização do mesmo (PEREIRA; MORALES, 2014). Essa constante inovação faz com que seja

necessário aprofundar os estudos sobre a tecnologia de deposição de material fundido para que se compreenda e se delimite os parâmetros do processo com o objetivo de otimizar o uso destes equipamentos.

Máquinas voltadas para prototipagem rápida com base na FDM são capazes de utilizar diferentes tipos de termoplásticos. Para a correta seleção deste material é preciso estudar e analisar quais deles contêm propriedades mecânicas que melhor atendem às condições pelas quais o protótipo será submetido. Deste modo, empregando os termoplásticos como o PLA, torna-se importante fazer uma análise sobre a resistência de protótipos gerados a partir da tecnologia FDM presente nas impressoras 3D do campus IFRS Caxias do Sul usadas para a realização deste trabalho.

A tecnologia por deposição de material fundido está disponível há aproximadamente 25 anos no mercado, tendo um custo relativamente menor, quando comparada às tecnologias, Sinterização Seletiva a Laser (SSL) e Estereolitografia (SLA) (RAULINO, 2011). Desde o desenvolvimento dos primeiros equipamentos, foram publicados estudos sobre a tecnologia FDM que continuam até o presente, mostrando novas técnicas para se obterem melhores impressões, novas aplicações na indústria, redução de custos de peças e processos. Portanto, ampliar e aprofundar os conhecimentos voltados para área de prototipagem rápida com o uso da tecnologia de deposição de material fundido virgem e reciclado; a partir da construção de uma linha fabricação para reciclagem e fabricação dos filamentos e concomitantemente com a avaliação das propriedades mecânicas e termoquímicas do material pode ser um incentivo para alunos de mestrado, graduação e de ensino médio continuar ampliando a pesquisa sobre o assunto e desenvolver a indústria local pela disseminação do conhecimento acerca do ciclo produtivo do processo FDM.

Assim, o objetivo é o estudo da reciclabilidade do PLA e métodos voltados para a fabricação de filamentos termoplásticos em impressoras 3D, caracterizando através das propriedades mecânicas e termoquímicas os filamentos reciclados.

1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é estudar materiais e métodos necessários à fabricação de filamentos termoplásticos reciclados para impressoras 3D, caracterizando-os nos em diferentes níveis de reciclagem.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO

- ✓ aprofundar os estudos de técnicas na prototipagem rápida;
- ✓ analisar as propriedades mecânicas, térmicas e dimensionais de componentes produzidos a partir do processo de prototipagem rápida, correlacionando-as com as principais variáveis e aplicações do processo;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 IMPRESSÃO 3D

A técnica de impressão 3D, que é uma das diversas técnicas de impressão do mercado, surge como um processo inovador de prototipagem rápida para fabricação de protótipos em um único ciclo e com tempo reduzido. O termo prototipagem rápida se refere a uma série de tecnologias capazes de construir modelos físicos obtidos através de softwares computacionais CAD (*Computer Aided Design*), segundo Garcia (2010).

Diferente dos processos tradicionais de criação de objetos sólidos, como o fresamento ou o torneamento, por exemplo, que remove material de modo a esculpir o objeto, a impressão 3D funciona adicionando sucessivas camadas de material constituindo objetos de formatos diversos.

Originalmente, a manufatura aditiva era utilizada apenas como validação e/ou visualização de conceitos e projetos, mas o avanço da técnica de impressão 3D possibilitou o desenvolvimento de ferramentas e componentes.

As máquinas precedentes aos modelos modernos de prototipagem rápida começaram a surgir no início da década de 80 com Charles Hull e sua máquina capaz de fabricar objetos sólidos a partir da cura a laser de resinas poliméricas (GABRIEL; HULL, 1984)), dando início ao desenvolvimento da técnica de estereolitografia (*stereolithography*, SLA). Hull é considerado o criador do conceito de impressão 3D, cujo trabalho resultou na construção da primeira impressora 3D disponível comercialmente chamada de "*Stereolithography Apparatus*". Desde então, o trabalho de Hull desencadeou o desenvolvimento de uma grande variedade de métodos de impressão 3D, incluindo a impressão por jato de tinta (*inkjet printing*), sinterização seletiva a laser (*selective laser sintering*, SLS), manufatura de objeto laminado (*laminated object manufacturing*, LOM) e modelagem por fusão e deposição (*fused deposition modeling*, FDM).

No entanto, foi apenas a partir dos anos 2000 que as máquinas começaram a ser comercializadas por um valor acessível ao público, o que possibilitou a popularidade e acessibilidade deste tipo de tecnologia (VENTOLA, 2014). Para

Bradshaw et al. (2014), uma vez que os conteúdos referentes a impressão 3D foram disponibilizados, tanto na forma de fabricação de impressoras caseiras, como de protótipos prontos para serem impressos, a disseminação e a procura da impressão tridimensional obteve uma crescente procura. Na técnica de impressão tridimensional, o objeto é formado através da sobreposição de diversas camadas do material em questão, possibilitando a criação de geometrias complexas, que não seriam possíveis de serem criadas de outro modo. Hoje em dia, o termo “impressão 3D” tornou-se bem amplo, uma vez que com o passar dos anos foram aparecendo novas técnicas de deposição de material.

Dessa forma, a tecnologia vem ganhando crescente popularidade devido à sua capacidade de imprimir protótipos de forma simples, automatizada e com boa precisão, permitindo serem utilizados em aplicações médicas, indústrias automotivas, aeroespacial, e até mesmo em indústrias alimentícias (CASTILLO; SIQUEIROS, 2019).

Apesar de existirem vários métodos de impressão 3D, há algumas etapas fundamentais aplicadas em todos os sistemas de prototipagem rápida. Primeiramente, o objeto desejado deve ser modelado tridimensionalmente em um software 3D com o sistema CAD. Atualmente, diversos softwares estão disponíveis com este sistema, dentre os mais utilizados estão: SolidWorks, AutoCAD, CATIA, Solid Edge e FreeCAD. Cada software CAD utiliza algoritmos diferentes para simular objetos sólidos, dessa maneira, o formato STL (*stereolithography*), criado em 1987 pela 3D Systems Inc. (WONG; HERNANDEZ, 2012), foi adotado como padrão pela indústria de prototipagem rápida e é compatível com qualquer software de desenho digital para manufatura computadorizada. O objeto modelado é, portanto, convertido para o formato STL que descreve as superfícies do modelo através das coordenadas dos vértices que constituem cada uma de suas faces. O arquivo STL é enviado para um software CAM (*Computer Aided Manufacturing*) que processa o objeto a ser impresso dividindo-o em várias camadas. Deste modo, o software CAM permite configurar os parâmetros de impressão das camadas a serem impressas, e calcula o trajeto que a máquina deve fazer para depositar cada uma dessas camadas baseadas na geometria gerada no CAD.

O uso da técnica de manufatura aditiva com a utilização da impressora 3D apresenta algumas vantagens tais como: capacidade de produção de formas complexas e detalhadas; redução de *lead time* para peças únicas; desperdícios quase

nulos; possibilidade de instalação em diferentes ambientes. No entanto, as desvantagens desta tecnologia são: dependendo do nível de precisão e tamanho do objeto a ser impresso, o tempo pode ser longo; a maioria dos equipamentos fabrica itens com volume limitado; os materiais disponíveis para impressão são poucos; a qualidade final da superfície geralmente necessita de um acabamento secundário (TEREKHINA et al., 2020).

2.2 PRINCIPAIS PROCESSOS DE IMPRESSÃO 3D

Existem diversas tecnologias de impressão 3D, sendo que as principais técnicas de impressão são descritas a seguir, sendo elas: Modelagem por Fusão e Deposição (FDM), Estereolitografia (SLA), Sinterização Seletiva a Laser (SLS), Manufatura de Objetos Laminados (LOM), Binder Jetting, Material Jetting e Directed Energy Deposition (DED). Todas essas tecnologias apresentam particularidades e modos específicos para deposição de camadas de material.

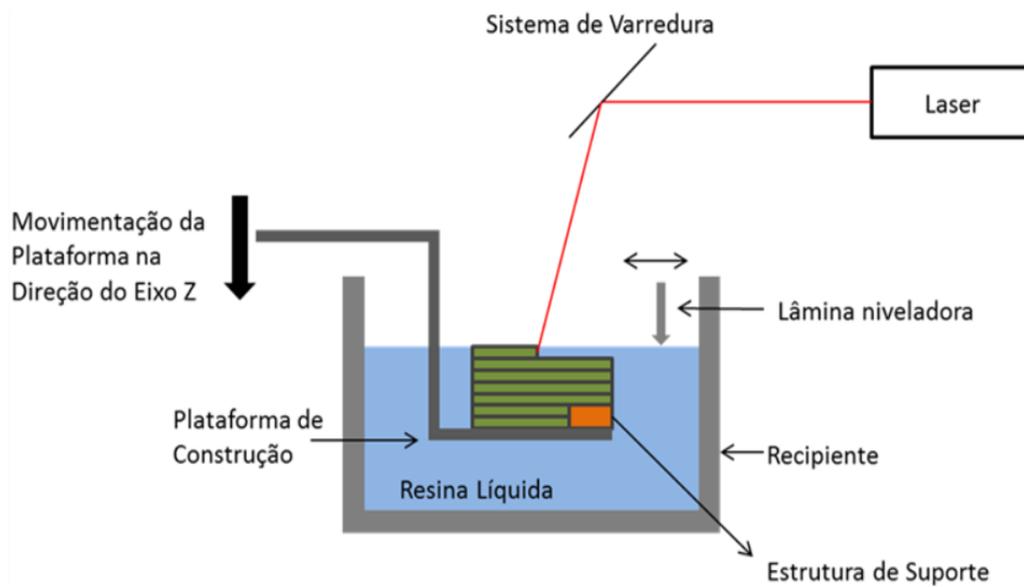
2.2.1 Estereolitografia (SLA)

A Estereolitografia (SLA) é a primeira tecnologia de impressão 3D comercializada, inventada nos anos 1980 por Chuck Hull, cofundador e diretor de tecnologia da 3D Systems. Esta técnica consiste numa plataforma perfurada posicionada em uma cuba contendo um polímero líquido que se solidifica quando expostos à luz ultravioleta (Figura 1). Geralmente, a fonte de luz ultravioleta ou um feixe de laser de baixa potência percorre o caminho determinado por um arranjo de espelhos rotativos ou por um sistema de eixos-XY, enrijecendo o polímero (COELHO; ARAUJO; THIRÉ, 2018).

Após a conclusão de cada camada, a plataforma é rebaixada de forma milimétrica e um novo feixe de luz é incidido na camada subsequente, este processo é repetido até a conclusão da peça. Após a conclusão da impressão, as peças produzidas em SLA necessitam de etapas de pós-processamento que envolvem a lavagem da peça em álcool etílico para remover o excesso de resina e a pós-cura, colocando as peças lavadas em um forno de luz ultravioleta para completar a cura das

partes parcialmente curadas do objeto (BÁRTOLO, 2011). A principal vantagem desta tecnologia é sua boa precisão e acabamento superficial, que permite a construção de camadas com até 60 μm , no entanto o custo de processo é elevado (WAHEED et al., 2016). A Figura 1 demonstra o esquema de impressão 3D utilizando a técnica de SLA.

Figura 1 – Representação esquemática do método de impressão SLA.



Fonte: (GIORDANO; DE SENZI ZANCUL; PIKANÇO RODRIGUES, 2016)

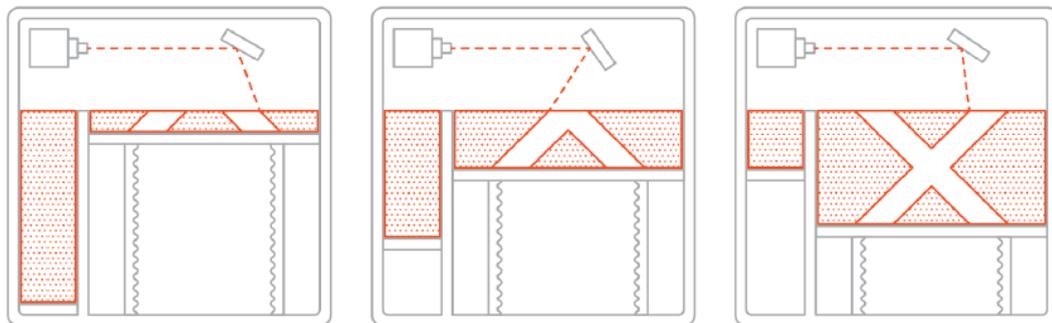
As resinas de SLA estão disponíveis em uma diversidade de cores reduzida em relação ao processo FDM, no entanto apresentam as propriedades mecânicas similares e podem produzir peças com características semelhantes ao ABS moldado por injeção ou polipropileno, adequadas para aplicações como montagem de encaixe rápido e componentes automotivos. Também estão disponíveis resinas de SLA para aplicações de temperatura mais alta e materiais transparentes com propriedades semelhantes ao policarbonato. Outras aplicações também incluem materiais biocompatíveis adequados para uma série de aplicações médicas, como ferramentas cirúrgicas, aparelhos dentários e aparelhos auditivos (HUANG; QIN; WANG, 2020) (JIGANG HUANG, 2020).

2.2.2 Sinterização Seletiva a Laser (SLS)

A primeira impressora de Sinterização Seletiva a Laser (*Selective Laser Sintering*, SLS) foi inventada por pesquisadores do Texas e patenteada em 1989, posteriormente foram disponibilizadas comercialmente em 1992. A peça é construída através da deposição de uma camada do material em forma de pó fundível, sendo que um laser de CO₂ é incidido sobre o pó traçando o formato desejado. O aquecimento dos grânulos promove a fusão conjunta do material criando um objeto sólido. Quando a primeira camada está completa, é depositado mais material em pó e o processo é repetido até a construção do objeto final. Uma característica da tecnologia SLS é a possibilidade de fabricar objetos com diversos tipos de materiais em pó incluindo cera, poliestireno, nylon, vidro, cerâmica, aço inoxidável, titânio e alumínio (BÁRTOLO, 2011).

Uma grande vantagem da técnica é a quantidade de materiais passíveis de utilização, como termoplásticos, cerâmicos, borrachas e até metais, no entanto não existe possibilidade de misturar diferentes materiais em uma só peça. Em contrapartida, o processo de SLS resulta em superfícies porosas, devido à matéria-prima base (COLORADO; VELÁSQUEZ; MONTEIRO, 2020). A Figura 2 representa um esquema de impressão 3D utilizando a técnica de SLS.

Figura 2 – Representação esquemática do método de impressão SLS.

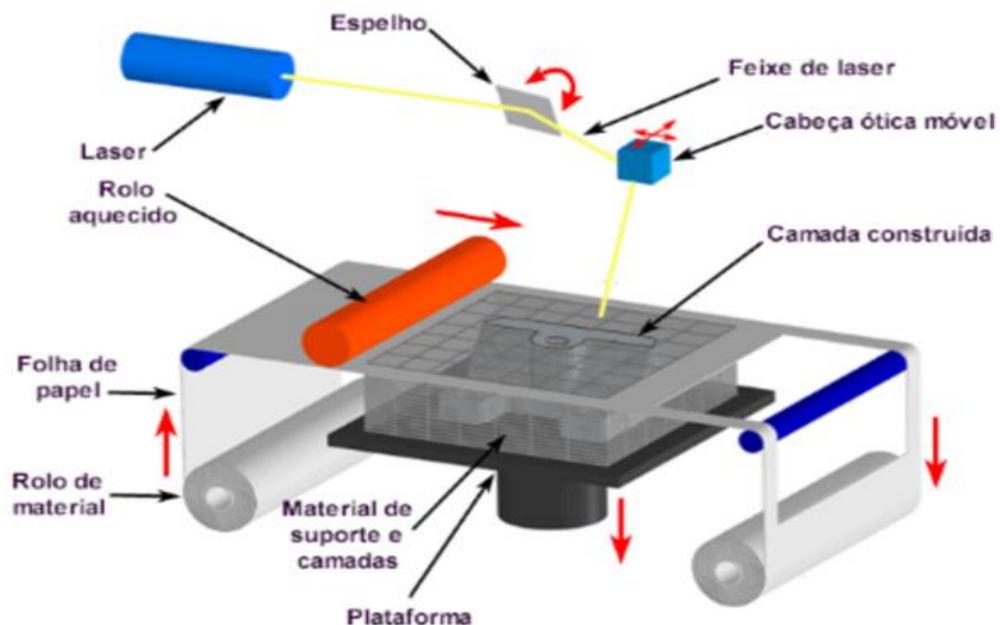


Fonte: (ALCALDE, 2018)

2.2.3 Manufatura de Objetos Laminados (LOM)

Na Manufatura de Objetos Laminados (*Laminated Object Manufacturing, LOM*), não é utilizada uma cabeça de impressão, ao invés disso, camadas de material em forma de finas lâminas são ligadas para formar um protótipo. A espessura da lâmina define a espessura de cada camada do modelo. A folha de plástico é aquecida, ligando o material na plataforma de impressão. Em seguida, um laser focalizado corta a primeira camada seguindo o contorno de cada seção da geometria, o excesso de material é removido e posterior a isso outras camadas de finas lâminas são aplicadas sobre a camada anterior, criando o formato da peça pretendida conforme demonstrado na Figura 3. Etapas de lixamento e polimento da peça podem ser necessárias para um melhor acabamento superficial (ATTARAN, 2017).

Figura 3 – Representação esquemática do método de impressão LOM.



Fonte: (ICHI, 2010).

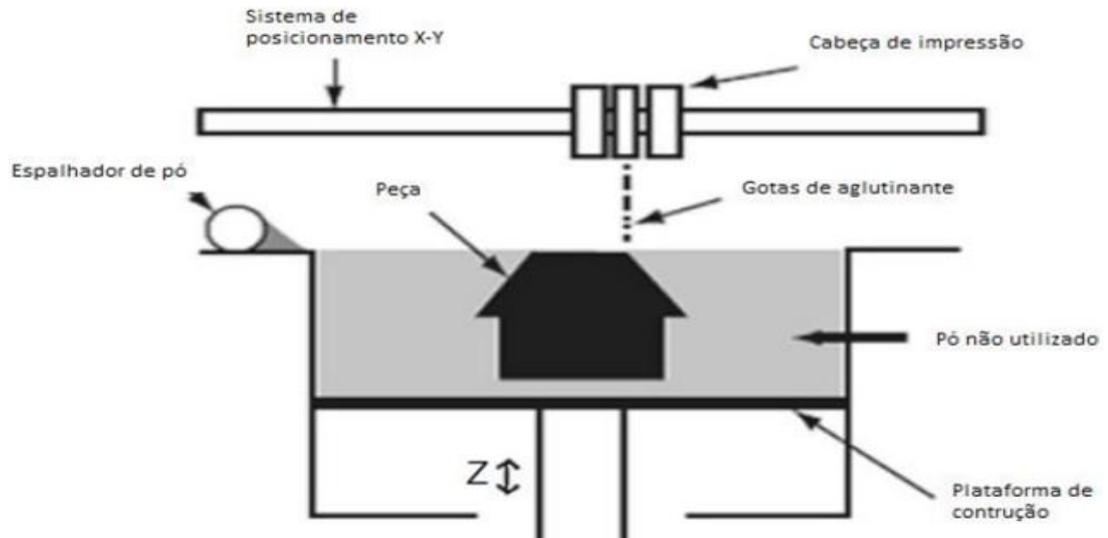
2.2.4 Binder Jetting

O *Binder Jetting* é uma das categorias de manufatura aditiva, a qual utiliza matéria prima em pó e gotículas de materiais aglutinantes como meio de produção para construir objetos tridimensionais. Esta técnica foi desenvolvida na década de 80 por pesquisadores do MIT (*Massachusetts Institute of Technology*). O *Binder Jetting* é uma tecnologia em que um agente de ligação líquido se liga seletivamente a regiões de um leito de pó. Esse processo é extremamente preciso, onde a máquina de impressão 3D aplicará o agente aglutinante apenas na região que fará parte daquela camada do objeto que será formado (MOSTAFAEI et al., 2021).

Nessa técnica, inicialmente haverá uma fina camada do pó do material a ser utilizado em uma espécie de bandeja. Na sequência, um cabeçote de jato de tinta libera, de forma seletiva, um fluido ligante para fundir o pó nas áreas desejadas, sobre uma plataforma., aplicando uma espécie de cola somente nos grãos que deverão ser unidos. Após uma camada terminada, a plataforma desce alguns milímetros e é liberado mais pó, e assim, sucessivamente até formar toda a peça, a Figura 4 representa um esquema de impressão 3D utilizando a técnica Binder Jetting. Peças acabadas podem receber cera, cola, ou outro selante, que melhoram sua durabilidade e o acabamento (MIAO et al., 2023).

Um ponto positivo é que esta tecnologia é simples, pois não usa lasers ou outro componente que requer alta demanda de energia. Há possibilidade também de imprimir em cores, uma vez que gotas de tinta (minúsculas) podem ser acrescentadas durante o processo. No entanto, a superfície final da peça é porosa (MIYANAJI, 2018).

Figura 4 – Representação do método de impressão Binder Jetting.



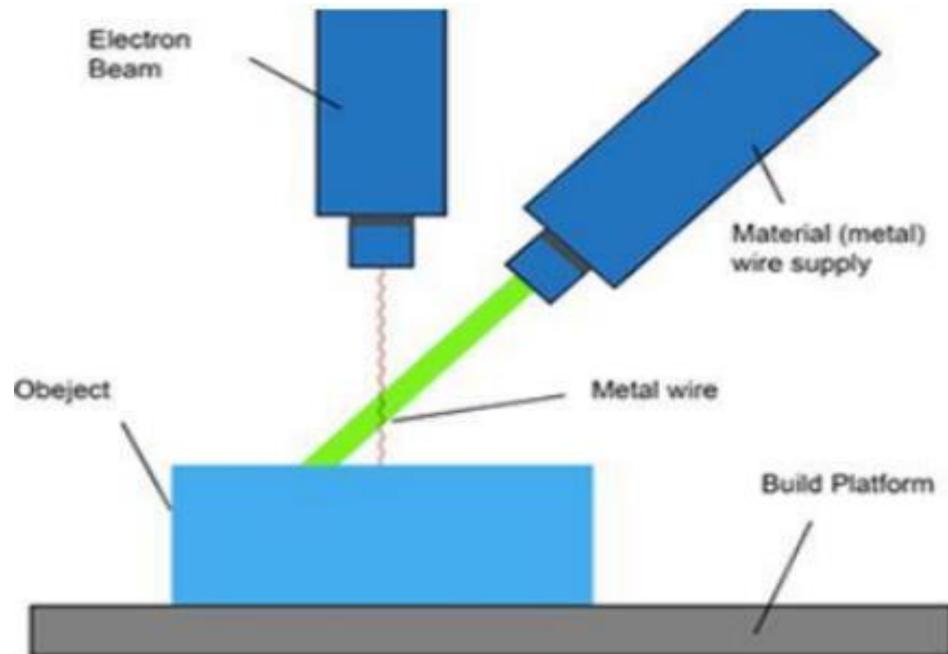
Fonte: (BECA FIGUEIREDO; IGNÁCIO GIOCONDO CESAR, 2022)

2.2.5 Deposição de Energia Direcionada (DED)

O DED (*Directed Energy Deposition*) apresenta uma particularidade quando comparada às demais técnicas, pois o material pode ser depositado de qualquer ângulo, possibilitando uma maior liberdade de movimentos e a criação de formas distintas. O processo é resumido basicamente a uma máquina de solda automatizada, onde o braço robótico tem, na sua extremidade, um cabeçote que deposita o laser na superfície especificada, soldando assim a matéria prima (SVETLIZKY et al., 2021).

O processo pode ser realizado com polímeros e cerâmicos, mas geralmente usa-se um metal sob forma de pó ou fio. Para Gibson et al. (GIBSON et al., 2010), o DED é bastante utilizado quando se pretende reparar ou acrescentar um material a componentes já existentes. A Figura 5 ilustra esta técnica de impressão.

Figura 5 – Representação esquemática do método de impressão DED.



Fonte:

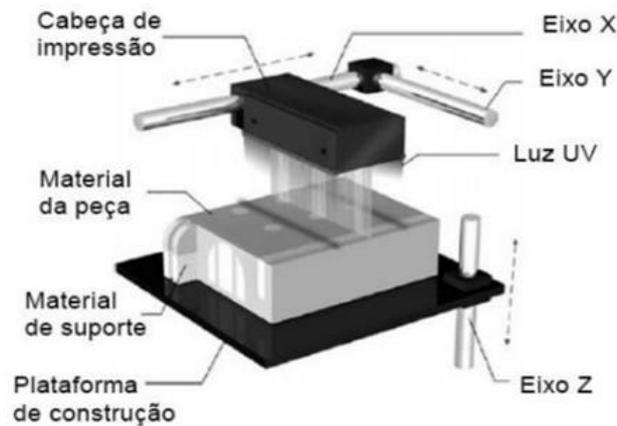
(NINPETCH et al., 2020)

2.2.6 Material Jetting (MJ)

Dentre as técnicas citadas, a Material Jetting apresenta uma grande vantagem, uma vez que possibilita a impressão de diferentes materiais em uma mesma peça. E, por possibilitar esta diversificação de materiais, o objeto final pode conter partes rígidas, macias e coloridas (GIBSON et al., 2010).

Este processo ocorre através da deposição da matéria prima em forma de gotas em uma forma. Após isso, ocorre a cura em uma luz ultravioleta (UV) ou a temperatura ambiente. Pode ser considerada uma desvantagem desta técnica o uso de suporte/molde para impressão. A Figura 6 representa o esquema da técnica Material Jetting.

Figura 6 – Representação esquemática do método de impressão MJ.



Fonte: (Liou,

2007)

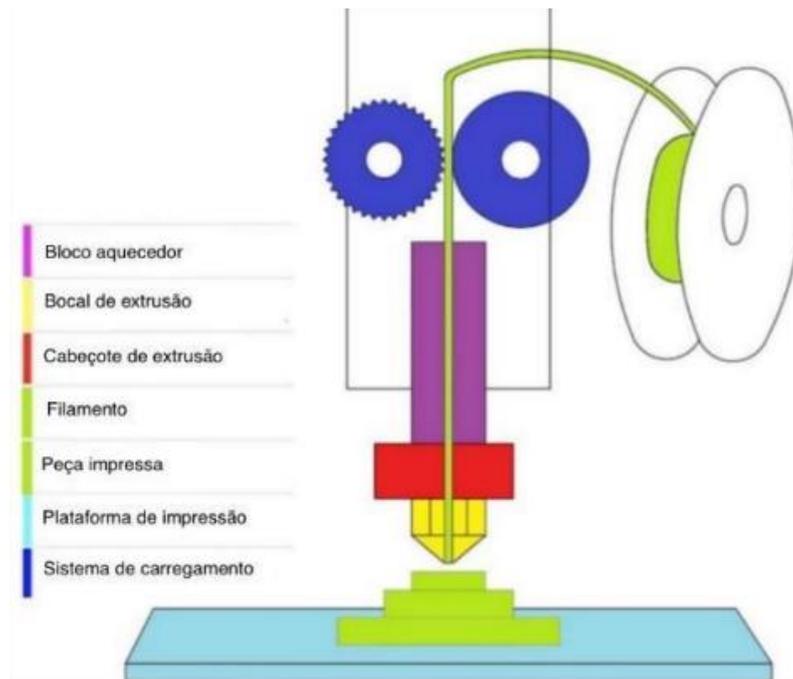
2.2.7 Modelagem por Fusão e Deposição (FDM)

A tecnologia de modelagem por fusão e deposição (FDM) foi introduzida pela primeira vez no mercado em 1988 por Scott Crump que desenvolveu e patenteou esta tecnologia, logo depois, em 1989 fundou a empresa Stratasys Inc para iniciar a comercialização do equipamento (MARWAH et al., 2017).

Esse método utiliza mecanismos de uma extrusora para depositar camadas de material termoplástico em pequenas quantidades por um bico extrusor sobre a plataforma de construção, a fim de formar a primeira camada. O cabeçote de extrusão aquece o material polimérico para um estado fundido e o deposita sobre uma plataforma de impressão. Após a deposição, a primeira camada endurece permitindo a deposição das camadas subsequentes, e assim sucessivamente, até que a peça esteja completamente formada.

A plataforma de construção se mantém a uma temperatura mais baixa, para que o termoplástico endureça de forma rápida. Este processo é repetido até a conclusão do objeto desejado (RAJAN et al., 2022). A Figura 7 representa o esquema da técnica FDM.

Figura 7 – Representação esquemática do método de impressão FDM.



Fonte: (KUNKEL et al., 2020)

O modo de impressão FDM é um dos processos mais utilizados em prototipagem rápida de objetos sólidos (SHALLAN et al., 2014). Impressoras 3D baseadas na tecnologia FDM são economicamente mais viáveis para aquisição quando comparadas a outros métodos de impressão, tais como SLA, impressão à jato de tinta e SLS.

Levando em consideração as impressoras 3D com a tecnologia FDM, o modelo *open-source RepRap (self-replicating rapid prototyper)* apresenta um ótimo custo benefício (BAECHLER; DEVUONO; PEARCE, 2013). Estas características economicamente atraentes fazem das impressoras 3D RepRap adequadas para fabricar dispositivos analíticos de baixo custo.

O método de construção do processo FDM, apesar de apresentar uma menor precisão quando comparado a outras técnicas de prototipagem rápida, como o SLA e o SLS, permite o uso de diversos materiais poliméricos. Nesse sentido, há uma diversidade de materiais que podem ser utilizados, tais como: politereftalato de etileno glicol (PETG), polietileno tereftalato (PET), náilon, termoplástico elastomérico (TPE), poliuretano termoplástico (TPU), ácido polilático (PLA), acrilonitrila butadieno estireno (ABS), policarbonato (PC) (GONZALEZ, 2016). Para Takagaki (TAKAGAKI, 2012) essa técnica de impressão oferece materiais mais baratos em relação a outros

processos, que são, em sua maioria vendidos em bobinas de filamentos, em diâmetros de 1,75 mm e 3 mm.

2.2.8 Parâmetros de Impressão

Devido às diversas variáveis existentes no que se refere a impressão 3D, torna-se necessária uma configuração prévia, com ajustes de parâmetros específicos e que resultarão nas características finais deste da peça ou componente a ser impresso, uma vez que estes parâmetros têm potencial para alterar a dimensão e o comportamento mecânico da peça final. As principais variáveis de processo são:

a) porcentagem de preenchimento: porcentagem ou densidade de preenchimento refere-se à quantidade de material impresso que a peça terá no seu interior. É medido em porcentagem, podendo variar de 0% a 100%, sendo que, este segundo corresponde a uma peça completamente sólida, e o primeiro, diz respeito a uma peça apenas com contorno. A medida que a porcentagem de preenchimento for aumentada, o objeto impresso se tornará mais pesado e resistente. Em contrapartida, o tempo e custo, será maior (CASTILLO; SIQUEIROS, 2019).

b) velocidade de Impressão: a velocidade de impressão caracteriza-se pela velocidade que o bico extrusor se movimentará durante todo o período de impressão (SOOD; OHDAR; MAHAPATRA, 2012). Segundo (MAGALHÃES DA SILVA et al., 2020) é indicado mantê-la moderada, para um melhor acabamento e qualidade, sendo que usualmente este valor é de 60mm/s, podendo chegar a 40 mm/s quando se buscar uma qualidade superficial melhor.

c) orientação de impressão: a orientação de impressão é a posição da peça na mesa de construção e relação aos eixos X, Y e Z (SOOD; OHDAR; MAHAPATRA, 2012). Este parâmetro deve ser analisado considerando a geometria da peça, o tempo para impressão e o acabamento que se espera. Além disso, certas orientações farão com que haja a necessidade da criação de suportes (GIBSON et a., 2010).

d) orientação dos filamentos: a orientação da deposição dos filamentos é a maneira como os filamentos são depositados, camada a camada 0°, 90° ou 45°, X, Y e Z respectivamente. Esta escolha fornece à peça diferentes comportamentos diante dos esforços a que ela será submetida. Para tanto, deve ser escolhido conforme a finalidade da peça (SOOD; OHDAR; MAHAPATRA, 2012).

e) espessura da camada: a espessura da camada é a dimensão da altura da camada medida na direção do eixo Z do modelo. É definida pelo diâmetro do bico extrusor, sendo que o mais comumente utilizado são dimensões entre 0,1mm e 0,3mm dependendo da qualidade pretendida e a finalidade da peça. Este parâmetro afeta qualidade, tempo de impressão, resistência entre outras características (MAGALHÃES DA SILVA et al., 2020).

2.3 POLI (ÁCIDO LÁTICO) - PLA

O PLA é um poliéster alifático produzido por síntese química a partir do ácido láctico sendo um polímero termoplástico, semicristalino ou amorfo, biocompatível e biodegradável de fórmula estrutural química $[C_3H_4O_2]_n$. O PLA possui boas propriedades mecânicas sendo que a sua principal desvantagem é a fragilidade, porém com o uso de plastificantes a base de ésteres citratos ou poliglicóis, além de misturas com outros polímeros, sua ductibilidade pode ser melhorada (ACRILATO et al., 2012).

Existem três métodos para a produção de PLA: a condensação direta, a desidratação azeotrópica e a polimerização através da formação de lactídeo. O processo de polimerização requer um monômero de alta pureza, pois as impurezas impedem a reação e reduzem a qualidade do polímero (AURAS; HARTE; SELKE, 2004).

De acordo com Auras (2004) na condensação direta o ácido láctico pode ser formado por meio da reação dos grupos hidroxilas e ácidos carboxílicos do ácido láctico, removendo-se a água a reação prossegue na direção dos produtos PLA. A preparação do PLA por condensação pode ser dividida em 3 estágios, no primeiro estágio ocorre a remoção de toda a água livre, no segundo estágio ocorre a policondensação do oligômero e na terceira etapa ocorre a policondensação em estado fundido, a remoção da água da massa viscosa na terceira etapa pode ser realçada utilizando vácuo em atmosfera inerte.

Na desidratação azeotrópica, estão presentes os mesmos estágios da condensação direta, com exceção do último estágio de alta viscosidade que é eliminado, pois a policondensação é realizada em solução, tornando mais fácil a remoção de água do meio reacional, facilitando a produção de um PLA de alta massa

molar. No processo de abertura de anel (ROP) é geralmente aplicado para os polilactatos e envolve três etapas: policondensação, produção do lactideo e polimerização por abertura de anel, para Lipsa (2010), o ácido láctico é normalmente polimerizado por condensação, com ou sem catalisador aumentando-se o vácuo e a temperatura gradativamente para se obter um polímero vítreo de baixa massa molar e quebradiço que deve ser modificado posteriormente com agentes de extensão de cadeia para aumentar a sua massa molar.

No estado sólido o PLA pode ser um polímero semicristalino ou amorfo com uma temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) aproximadamente entre 55-70 °C e 180 °C respectivamente (HAMAD et al., 2015). Quando semicristalinos, possuem unidades de repetição regulares que permitem que as cadeias se dobrem em regiões densas chamadas cristallitos, que atuam como reticulações permitindo uma maior resistência à tração e maior rigidez em relação aos amorfos (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016). A cristalização do PLA pode ser afetada por parâmetros de processamento (HAMAD et al., 2015). De acordo com HAMAD et al. (2015), em 80 °C o PLA possui uma combinação de rápida cristalização e relaxamento lento. Tanto a T_g quanto a T_m são importantes para determinar as temperaturas de utilização de polímeros semicristalinos, PLA é um deles, em aplicações, estas podem ser afetadas pela estrutura primária, histórico térmico e massa molar (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016). Acima da T_g , o PLA possui um comportamento borrachoso de um fluido viscoso e abaixo da T_g possui um comportamento vítreo com a habilidade de fluência até ser resfriado à sua temperatura de transição de aproximadamente -45 °C, abaixo da qual se comportará como um polímero quebradiço (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016).

O PLA possui propriedades mecânicas relevantes geralmente, com módulo de elasticidade entre 3 a 4 GPa e resistência a tração entre 50 a 70 MPa (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016). Podendo ser utilizado na substituição de outros polímeros convencionais em aplicações como embalagens, recipientes, biomateriais, entre outros (HAMAD et al., 2015). Por outro lado, possui alongamento na ruptura de 2-10%, o que pode limitá-lo para algumas outras aplicações, caracterizando-o como frágil e fraturando através do mecanismo de fissura. O PLA possui resistência à flexão média de 106 MPa e módulo de cisalhamento de 1287 MPa (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016).

O PLA tem sido utilizado com sucesso em implantes médicos além de ser aprovado por agências reguladoras em muitos países. Por se tratar de um material biodegradável, biocompatível, processável termoplasticamente e ecológico/renovável, ele possui vantagens sobre os biomateriais não degradáveis, tais como a degradação metabólica, excluindo a necessidade de remover os implantes, e proporcionar biocompatibilidade a longo prazo. Dentre os polímeros bioabsorvíveis, o PLA demonstra ser o mais promissor devido às suas propriedades mecânicas relativamente elevadas. O ácido lático é um produto natural associado à construção muscular em animais e humanos e que pode ser decomposto pelas vias metabólicas normais do organismo. O PLA é usado em uma ampla gama de aplicações biomédicas, tais como *stents*, suturas, parafusos, unhas, pinos, âncoras, gaiolas espinhais, implantes de tecidos moles, arcabouços em engenharia de tecidos, dispositivos de administração de fármacos, e aumentos craniofaciais em cirurgias plásticas (AURAS; HARTE; SELKE, 2004).

O PLA também pode ser utilizado em embalagens alimentícias pois possui um dos fatores mais importantes que são as suas propriedades de barreira, ou seja, a permeabilidade contra as transferências de gases, vapor de água e moléculas de aromas (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016).

Devido a questões ambientais, adaptabilidade para ser utilizado em diversos componentes, protótipos industriais, alta resistência e biodegradabilidade o PLA é um dos principais termoplásticos para prototipagem utilizando o processo FDM (SAINI; ARORA; KUMAR, 2016).

O processo de impressão 3D bem como outros processos de transformação de termoplásticos, têm como desvantagem a geração de resíduos, que em condições ambientes normais levarão centena de anos para degradar. Nesse sentido, (COLORADO; VELÁSQUEZ; MONTEIRO, 2020) apresentam estudos na área da reciclagem de resíduos termoplásticos para o uso na produção de filamentos com o intuito de se obter a sustentabilidade global. Portanto, o FDM permite a conversão de polímeros termoplásticos reciclados em produtos de qualidade superior. No entanto, existe uma desvantagem, a indução de formação de porosidade após a impressão, o que reduz desempenho mecânico e causa variações nas propriedades mecânicas da deposição fundida de polímeros. O uso seguro e confiável de filamentos reciclados para aplicação na impressão 3D utilizando a técnica FDM exige um melhor

entendimento do efeito da reciclagem nas suas propriedades mecânicas (CRESS et al., 2021).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

A matéria prima utilizada foi o filamento virgem de PLA transparente com diâmetro de 1,75 mm adquirido da 3DLab, empresa do Brasil. O preço da matéria-prima está estimado em R\$125,00/kg.

3.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

3.2.1 Impressão 3D

A impressora 3D de mesa da fabricante Anycubic, modelo Prusa i3 do laboratório de metrologia do IFRS campus Caxias do Sul, foi usada para a fabricação dos corpos de prova. Essa impressora tem o diâmetro do bico de extrusão de 0,4 mm e a capacidade de volume de impressão 210 x 210 x 250 mm, conforme mostra a Figura 8.

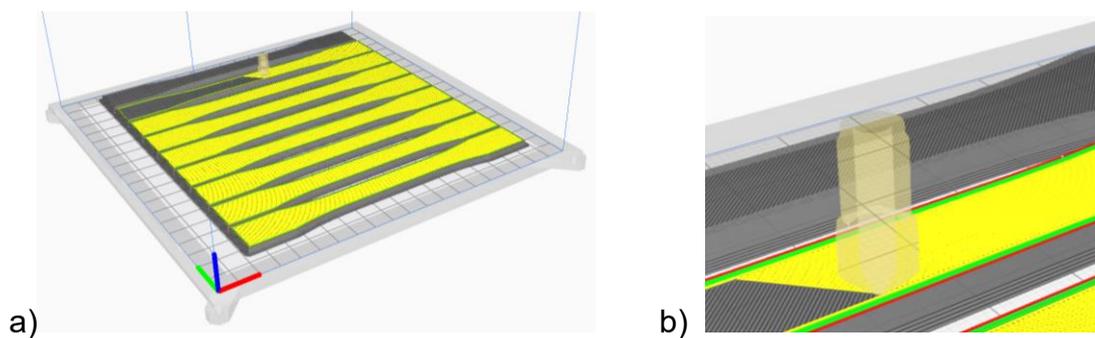
Figura 8 – Impressoras do laboratório do IFRS - Campus Caxias.



Fonte: Autor (2023)

As variáveis de processo utilizadas foram: temperatura de extrusão entre 200 a 220°C, temperatura da mesa de impressão 60°C, velocidade de impressão entre 40 e 60 mm/s, espessura de camada impressa de 0,2 mm, ângulo de impressão de cada camada +45° e seguinte -45°. Normalmente, ângulos de até 45° podem ser impressos sem perda de qualidade, isso porque qualquer camada em um ângulo de 45° é suportada pela camada de baixo, em outras palavras, cada nova camada tem suporte suficiente para permanecer intacta e possibilitar a impressão. No entanto, quando precisamos imprimir peças com ângulos de inclinação a partir de 45° com o plano da mesa, aconselha-se a utilização de suporte. As Figuras 9a e 9b, mostram a impressão simultânea de nove corpos de prova e os ângulos de impressão de cada camada, respectivamente.

Figura 9 – a) Impressão de 9 corpos de prova simultaneamente, b) Ângulo de preenchimento das camadas impressas (+45° e -45°).



Fonte: Autor (2023)

3.2.2 Preparação das Amostras

As amostras foram identificadas como: PLA N - amostra sem reciclagem, PLA1 - amostra proveniente da primeira impressão e PLA2 - amostra proveniente da segunda impressão, conforme Tabela 1, identificação das amostras.

Tabela 1 – Identificação das amostras.

Amostras	
PLA N	material (filamento virgem)
PLA 1	reciclado após primeira impressão
PLA 2	reciclado após segunda impressão

Fonte: Autor (2023)

3.2.3 Moagem e Extrusão

Para obtenção das amostras de PLA1 e PLA2, foi feito a moagem dos corpos de prova impressos através de um moinho de facas da marca SEIBT, modelo 200 LR, motor com potência de 2 HP, rotação de 210 a 285 rpm e peneira de 6 mm de diâmetro, conforme mostra a Figura 10.

Figura 10 – Moinho de reciclagem.



Fonte: Autor (2023)

O material moído foi desumidificado em estufa com circulação de ar na temperatura de 50 °C, por 4 horas e após este processo extrusado o filamento de PLA1 e PLA2 em uma extrusora monorosca, da fabricante SEIBT, modelo ES-25, com capacidade de extrusão de 8.000 g/h, conforme mostra a figura 11. O perfil de temperatura no canhão da extrusora foi de 147°C (zona de alimentação), 137°C (zona de compactação) e 156°C (zona de dosagem) e 130°C (matriz). A velocidade de rotação da rosca de extrusão foi de 27 rpm, para a obtenção de filamentos com um diâmetro médio de $1,75 \pm 0,02$ mm, que posteriormente foram para impressão 3D, obtendo-se novos corpos de prova.

Figura 11 – Extrusora utilizada na reciclagem dos filamentos.



Fonte: Autor (2023)

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

3.3.1 Caracterização Mecânica do filamento virgem e reciclado

O filamento virgem e reciclados foram submetidos ao Ensaio de Tração, conforme a norma ASTM D2256. Foi aplicada uma velocidade de tração de 100 mm/min, diâmetro inicial de 1,75 mm e comprimento inicial de 250 mm. Os testes de tração foram realizados numa máquina de tração universal da fabricante EMIC, localizada no laboratório de polímeros do IFRS campus Caxias do Sul, ver Figura 12.

3.3.2 Caracterização Mecânica dos corpos de prova impressos virgem e reciclados

Para a caracterização mecânica foram utilizados corpos de prova com sobreposição das camadas a $+45^\circ$ e -45° na impressão 3D e espessura de 3,2mm, com as dimensões segundo a norma ASTM D638. O corpo de prova utilizado foi o do tipo I, a velocidade de tração utilizada foi de 100 mm/min.. Os testes de tração foram realizados na máquina de tração universal da fabricante EMIC, localizada no laboratório de polímeros do IFRS campus Caxias do Sul, conforme Figura 12.

Figura 12 – Máquina de tração universal.



Fonte: Autor (2023)

3.3.3 Termogravimetria (TGA)

A degradação térmica do PLA foi determinada pela análise termogravimétrica (TGA) em um TGA 4000 Perkin Elmer, as amostras apresentavam massa de 10 mg e foram aquecidas de 20 °C a 900 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 ml.min⁻¹.

3.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras foram submetidas a análise de Calorimetria exploratória diferencial (DSC) em equipamento Perkin Elmer DSC 6000. Com massa de 6 mg, as amostras foram expostas ao primeiro aquecimento de 25°C até 220°C com taxa de aquecimento de 50°C.min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 ml.min⁻¹ para eliminar a história térmica do filamento, com isoterma de 220°C por 3 minutos. Após foi efetuado o resfriamento de 220°C a 25°C com taxa de resfriamento de 20°C.min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 ml.min⁻¹, com isoterma a 25°C por 3 minutos. O segundo

aquecimento iniciou em 25°C até 220°C com taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 ml.min⁻¹.

As temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão (T_m) e cristalização (T_c), e o grau de cristalinidade (X_c) foram determinados através da análise de DSC. A Equação 1 foi utilizada para o cálculo do percentual de cristalinidade, sendo aplicada a ΔH_m^∞ , entalpia teórica do PLA 100% cristalino, como sendo 93 J/g (PEREIRA; MORALES, 2014).

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{H_{m^\infty}} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: ΔH_m é a entalpia endotérmica de fusão, ΔH_c é a entalpia exotérmica associada aos cristais durante o aquecimento, ou seja, a entalpia da cristalização a frio do PLA e ΔH_m^∞ é a entalpia teórica do PLA 100% cristalino.

3.3.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros das amostras de PLA foram obtidos em um espectrômetro Bruker 1500, acoplado ao acessório de reflexão atenuada (ART), na faixa de absorção de 4.000 a 600 cm⁻¹. Para cada amostra foram realizadas 16 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DOS FILAMENTOS E CORPOS DE PROVA IMPRESSOS

Os filamentos produzidos a partir do PLA virgem passaram por um processo de trituração das amostras impressas para que fosse possível a extrusão de um novo filamento. No processo de trituração não foi possível garantir uma uniformidade na granulometria, sendo assim os grânulos não ficaram uniformes. Em relação ao processo de extrusão, a extrusora utilizada não permitiu o controle exato do sistema de aquecimento, desta forma a temperatura de processamento oscilou durante a fabricação do filamento. O resfriamento do filamento foi através de fluxo de ar e o bobinamento foi através de uma máquina com controle de velocidade. Estas variáveis de processo contribuíram para a produção de um filamento reciclado não uniforme em relação a espessura, com falhas em sua estrutura filamentar e com impurezas. Os resultados dos testes de tração do filamento são apresentados na Tabela 1. Nota-se que com o aumento do reprocessamento do PLA a tensão máxima e a deformação do PLA 2 apresentam declínio de 26% e 40% respectivamente em relação ao PLA N.

Tabela 2 – Resistência à tração dos filamentos.

Tipo	Quantidade	Força Máxima (N)	Tensão Máxima (MPa)	Desvio- Padrão (%)	Deformação na ruptura (%)	Desvio- Padrão (%)
PLA N	6	142,80	59,40	1,78	7,63	1,39
PLA 1	6	122,20	50,83	3,38	5,74	0,17
PLA 2	10	105,00	43,68	4,86	4,59	0,88

Fonte: Autor (2023)

Para J.H. Hong et al (HONG et al., 2020) que também estudou o efeito da reciclagem repetitiva nas propriedades térmicas e mecânicas do PLA; o processo de reciclagem afetou negativamente os valores da resistência à tração e também produziu uma grande variabilidade nos resultados, de acordo com este estudo a reciclagem cria regiões não uniformes no filamento devido as reações térmicas que ocorrem e devido a impurezas decorrentes do processo de reciclagem. A diminuição do desempenho mecânico ao longo dos ciclos de reprocessamento pode ser atribuída à processos de cisão da cadeia molecular, esta reorganização de cadeias no polímero pode afetar as propriedades mecânicas (BADIA et al., 2012).

Os resultados dos testes de tração dos corpos de prova são apresentados na Tabela 2. Nota-se através dos resultados que com o aumento do reprocessamento do PLA a tensão máxima e a deformação do PLA 2 apresentam declínio de 45% e 31% respectivamente em relação ao PLA N. Para Pillin (PILLIN et al., 2008) que estudou a reciclagem repetitiva do PLA, a redução das propriedades mecânicas foi atribuída à formação de frações cristalinas que favorecem a propagação de trincas na parte amorfa do polímero, e no que tange a diminuição da tensão máxima, este fenômeno pode ser uma consequência tanto da diminuição do comprimento da cadeia molecular do polímero quanto do aumento do grau de cristalinidade que favorece a propagação de trinca acima do ponto de elasticidade do PLA.

Tabela 2 – Resistência à tração dos corpos de prova.

Tipo	Quantidade	Tensão Máxima		Deformação	
		(MPa)	Desvio-Padrão	(%) ruptura	Desvio-Padrão
PLA N	13	33,10	2,87	12,94	2,82
PLA 1	10	36,43	1,44	11,20	1,10
PLA 2	9	18,28	8,76	8,95	1,14

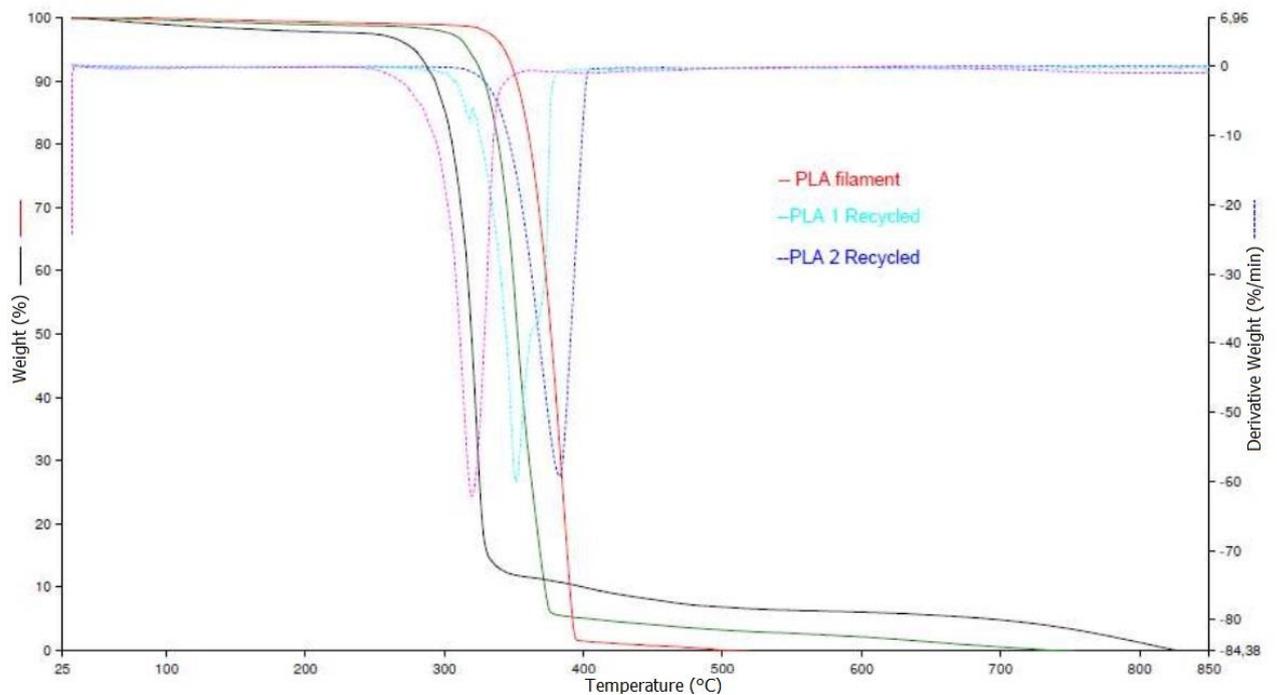
Fonte: Autor (2023)

Nota-se que a tensão máxima dos corpos de prova é inferior ao do filamento. Esses resultados podem ser atribuídos a degradação térmica do material no processo de impressão ao qual eram esperados uma vez que a deposição de camadas sucessivas gera menor resistência que a fusão e solidificação do filamento.

4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Para a análise Termogravimétrica (TGA), é apresentada a Figura 13 e a Tabela 3, onde estão representados os estágios de degradação térmica do PLA N, PLA 1 e PLA 2, desta forma, pode ser observado que as amostras sofrem degradação térmica ao passo que são submetidas a diferentes etapas de reprocessamento, o PLA mostra temperatura de degradação de 385 °C, com uma perda de massa de 97%, valores semelhante encontrados por Carrasco et al. (CARRASCO et al., 2010b), após o primeiro processamento.

Figura 13 – Análise termogravimétrica do PLA, PLA 1 e PLA 2.



Fonte: Autor (2023)

O PLA por ser uma molécula orgânica quando submetido a altas temperaturas em uma atmosfera inerte de nitrogênio, se decompõe quase que totalmente como evidenciado pelo baixo teor de cinzas de 0,5% (PLA N) para o material processado PLAN 1, 1 % e PLA 2, 1,5%, valores próximos ao encontrado por Carrasco et al (CARRASCO et al., 2010a) que associaram o aumento de cinzas com possíveis articulações devido a degradação térmica e o calor absorvido durante o processamento. Também se observa que com o aumento do número de

processamento ocorre a diminuição na temperatura de estabilidade térmica do PLA, possivelmente devido a diminuição do tamanho das cadeias poliméricas e posterior reticulação dos pequenos segmentos moleculares, conforme observado com o aumento do percentual de perda de massa em T95, os quais são degradados a temperaturas acima de 400 °C,(BADIA et al., 2012b).

T5, T50, e T95 são definidas respectivamente como temperaturas em que 5, 50 e 95% da massa total é volatilizada.

Tabela 3 – Temperaturas características da estabilidade térmica dos PLA.

AMOSTRA	T ₅ (°C)	T ₅₀ (°C)	Perda de massa (%)		Cinzas (%)
			T ₅₀	T ₉₅ (°C)	
PLA N	361	385	97	392	0,5
PLA 1	336	351	94	367	1
PLA 2	309	322	86	328	1,5

Fonte: Autor (2023)

4.3 ANÁLISE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Para a análise de DSC, foi elaborada a Tabela 4, em sua análise se observa que a temperatura de fusão (T_m) variou entre 178 °C a 176 °C; a temperatura de transição vítrea (T_g) variou entre 62,5 °C a 62,2 °C, resultados semelhantes encontrados por Pillin (PILLIN et al., 2008).

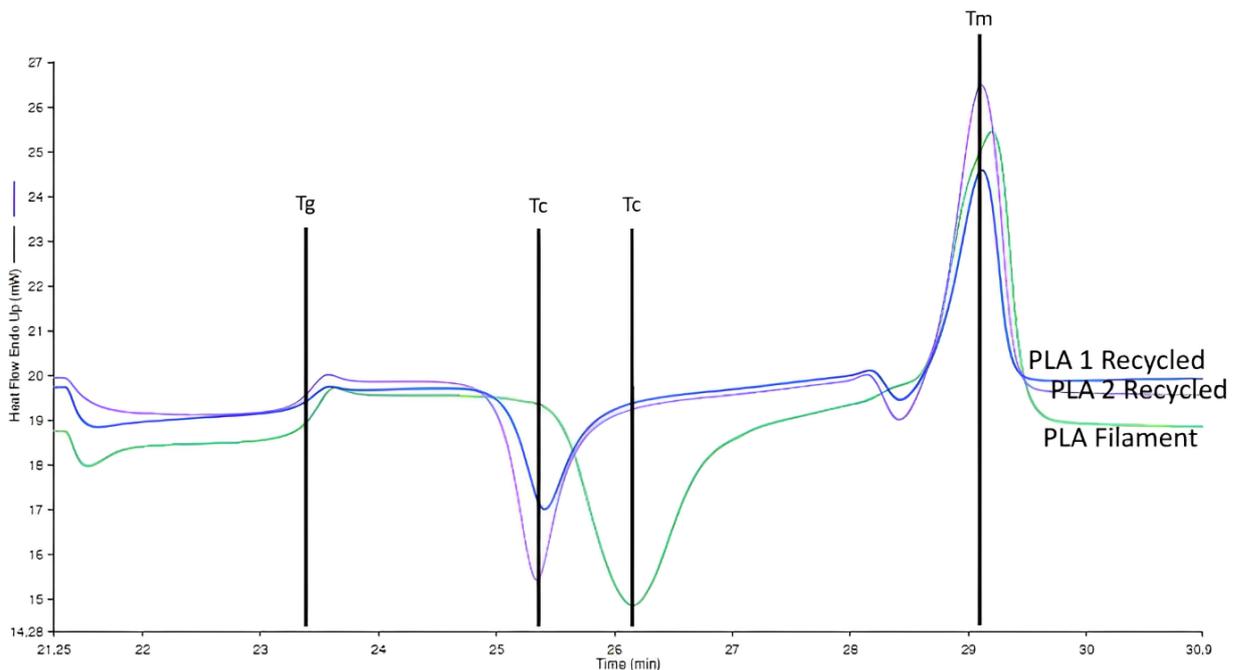
Tabela 4 – Parâmetros de DSC para as transições térmicas observadas em relação aos materiais PLA N, PLA1 e PLA2.

AMOSTRA	T _g (°C)	ΔH _c (J.g ⁻¹)	T _m (°C)	ΔH _m (J.g ⁻¹)	ΔH _m - ΔH _c (J.g ⁻¹)	X _c (%)
PLAN	62,5	39,6	178	40,4	0,8	0,86
PLA 1	62,4	29,1	176,3	38,6	9,5	10,21
PLA 2	62,2	31,1	176	43,3	12,2	12,11

Fonte: Autor (2023)

Após serem extrusados os filamentos e impressos os corpos de prova, as temperaturas de fusão não sofreram alterações indicando uma baixa cristalinidade. No entanto, se observa que os reprocessamentos provocaram um aumento da cristalinidade do PLA N para o PLA 1 e PLA 2; o que também foi observado por Carrasco et al (CARRASCO et al., 2010a), que associam a não alteração da Tg ao fato de que os cristais formados possuem estabilidade termodinâmica (em relação à espessura do cristal) e não foram afetadas pelas etapas de reprocessamento. Outro fator importante em relação a Tg é que se observa que os sinais endotérmicos são mais pronunciados nos filamentos reprocessados, como pode ser visto na Figura 14, fator também observado por Carrasco et al (CARRASCO et al., 2010a), que atribuem ao efeito do fenômeno de relaxação dos polímeros e que provoca a densificação, devido à diminuição do volume específico nas temperaturas abaixo da Tg durante o empacotamento do material.

Figura 14 – Curvas de DSC para os PLA.



Fonte: Autor (2023)

Ainda sobre a análise de DSC, a partir da Equação 1 foi possível calcular o grau de cristalinidade (X_c) mostrados na tabela 4, de modo a avaliar a influência do reprocessamento. De acordo com os resultados, constatou-se que o grau de cristalinidade do PLA aumentou em relação a sua condição inicial PLA N. Do valor

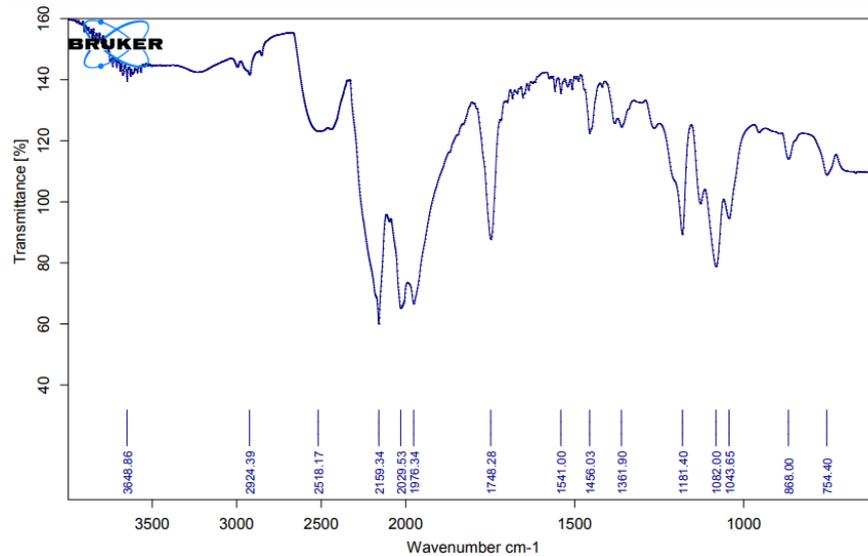
calculado para o polímero, o grau de cristalinidade para o filamento é de: PLA N 0,86%, PLA 1, 10,21% e PLA 2, 12,11%, nota-se um aumento de 85,9%, devido à ação dos processos de extrusão e impressão 3D. Esse resultado pode ser atribuído à maior organização molecular decorrente dos processos de extrusão e impressão 3D bem como a influência do resfriamento do lento quando da produção do filamento reciclado o que permite um melhor empacotamento da região cristalina do material, diferentemente do que acontece quando o material sofre um resfriamento abrupto. Segundo SONG et al. (SONG et al., 2017) que avaliou as características mecânicas do PLA no processo FDM, uma justificativa para o baixo grau de cristalinidade dos filamentos (condição inicial do material para o processo de Impressão 3D) se deve ao resfriamento rápido durante a fabricação deste produto, não permitindo assim um arrefecimento lento que colabore para o processo de cristalização. De acordo com Pillin (PILLIN et al., 2008) o aumento no grau de cristalinidade ocorre pelo fato que o peso molecular diminui com o aumento no ciclo de reprocessamento do material.

É possível correlacionar o aumento da cristalinidade com a redução da resistência à tração tanto nos filamentos quanto nos corpos de prova impressos, pois o aumento da cristalinidade favorece a propagação de trinca na parte amorfa do PLA, cisão das cadeias e conseqüente perda de peso molecular, promovendo à redução da resistência à tração de acordo com Pillin (2008).

4.4 ANÁLISE DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A partir do espectro de FTIR obtidos, conforme a Figura 15, todas bandas de absorção características do PLA podem ser distinguidas. Elas correspondem aos picos característicos para o PLA N descritos na literatura.

Figura 15 – FTIR PLA N.



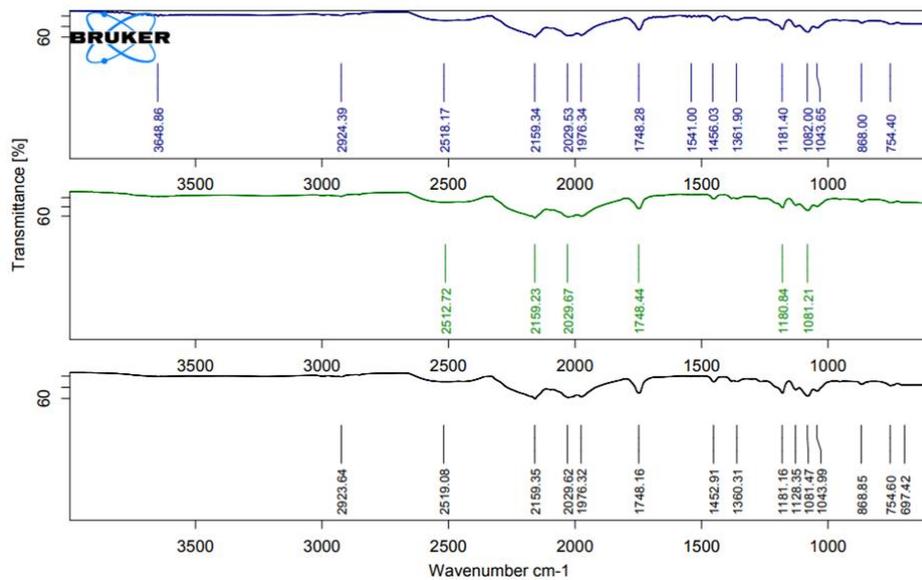
Fonte: Autor (2023)

Em análise aos espectros do PLA N, nota-se que os valores se encontram próximos aos resultados obtidos no trabalho de Santana e Cuiffo (CUIFFO et al., 2017; LEONARDO SANTANA et al., 2016), que no mesmo sentido deste trabalho, avaliaram o material no contexto da Impressão 3D. Para a interpretação dos números de ondas, outras referências sobre o PLA, no qual não se limitam a Manufatura Aditiva, foram utilizadas. Desta forma os picos contidos na faixa de valores de 3.000 cm⁻¹ correspondem ao estiramento CH (grupo CH₃) (CHIENG et al., 2014; CHOKSI; DESAI, 2017), as bandas na faixa de valores de 1747 cm⁻¹ foram associadas ao estiramento da carbonila C=O do grupo CO-O do PLA (SANTANA et al., 2018; SHARIFAH et al., 2017), o intervalo observado nos picos entre 1500 cm⁻¹ e 1250 cm⁻¹ está relacionado, de acordo com o padrão apresentado por Choksi e Desai (CHOKSI; DESAI, 2017) às vibrações de flexão CH₃. Na região entre 1250 cm⁻¹ e 1000 cm⁻¹ são encontrados espectros classificados como o estiramento C-O-C (BITENCOURT et al., 2017). A última região de espectros, apresenta uma banda em 867 cm⁻¹, que segundo Cuiffo (CUIFFO et al., 2017) equivale à vibração C-COO, e outra contida no intervalo entre 755 cm⁻¹ e 700 cm⁻¹ descrito por Xu (XU; XIE; LEI, 2017) como vibrações esqueléticas dos grupos metileno.

Os resultados agrupados, conforme demonstram os gráficos da Figura 16, do PLA N (linha azul), PLA1 (linha verde) e PLA2 (linha preta), demonstram que não houve mudanças significativas nos grupos funcionais com o reprocessamento do PLA, nota-se que a natureza química do material foi essencialmente a mesma, o que vem

de encontro com os estudos sobre o reprocessamento do PLA (BADIA et al., 2012b; BADÍA et al., 2011) e, portanto, assim não foram encontradas diferenças nos espectros de FTIR do PLA N , PLA1 e PLA2. Segundo Herrera-Kao (HERRERA-KAO et al., 2018) que analisaram a decomposição térmica do PLA, vários autores vem estudando a decomposição térmica do PLA, e embora alguns deles tenham encontrado resultados semelhantes, o processo ainda está longe de ser totalmente compreendido, devido à dificuldade de se identificar os produtos de degradação que se sobrepõe aos picos originais do PLA, como por exemplo o acetaldeído e o monômero de lactídeo, que são os principais produtos da degradação térmica do PLA, embora o dióxido de carbono e o monóxido de carbono também tenham sido detectados, mas em proporções menores, dificultando a identificação destes ao se sobrepor aos picos das carbonilas.

Figura 16 – FTIR do PLA N (azul); PLA 1 (verde) e PLA 2 (preto).



Fonte: Autor (2023)

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram avaliadas as propriedades mecânicas e térmicas do PLA virgem e com reprocessamento. Através dos ensaios de tração do filamento e dos corpos de prova verifica-se o declínio das propriedades mecânicas de Tensão Máxima e Deformação de ambos.

O filamento apresentou uma diminuição de propriedade em cada repetição de reciclagem, reduziu em 26% a Tensão Máxima e em 40% a deformação na ruptura, enquanto que os corpos de prova impressos a maior redução de propriedade é constatada na segunda reciclagem na Tensão de Resistência à Tração em 45% e, em 31% na deformação na ruptura, comparando-se o PLA N com o PLA 2. Ambos os declínios podem ser atribuídos ao aumento da cristalinidade do PLA, que foi de 0,86% do PLA natural até 12,11% para a segunda reciclagem. A elevação da cristalinidade associada a fatores como: processos de cisão da cadeia molecular e a sua posterior reorganização com a redução do tamanho da cadeia molecular, assim como, a formação de regiões cristalinas também favorece propagação de trincas na parte amorfa do polímero e a sua conseqüente diminuição da deformabilidade.

A partir na primeira reciclagem até se observou um aumento da resistência à tração dos corpos de prova, embora nos filamentos houve uma diminuição entre 10 a 20% aproximadamente; no entanto, na segunda reciclagem do PLA, tanto para o filamento reprocessado, quando para os corpos de prova impressos a perda foi expressiva. A tomada de decisão de interrupção no primeiro reprocessamento, pode ser então sustentada, pois aproximadamente metade da resistência do material será perdida no segundo ciclo de reciclagem do mesmo material. Neste caso para trabalhos futuros, seria possível analisar a melhoria desta propriedade com adição de aditivos químicos para aumentar a resistência mecânica do filamento e continuar o ciclo de reciclagem do material.

Na análise termogravimétrica do PLA notou-se a redução na temperatura de estabilidade térmica do PLA com o aumento do número de processamento do material sendo constatado através da perda de massa nos dois estágios de reciclagem. Em relação a variação da Tg e da Tm as variações encontradas são insignificantes com as repetidas reciclagens.

Em relação aos espectros de FTIR, nenhuma mudança significativa foi encontrada a partir da observação dos grupos funcionais para as amostras até a segunda reciclagem, o que demonstra que todos os picos característicos do PLA permaneceram os mesmos após os ciclos de reprocessamento.

Em suma, além das claras vantagens ambientais com a redução do consumo de plástico, reciclar filamentos além de trazer uma vantagem econômica, já que reduz a necessidade de adquirir filamentos feitos de plástico virgem com um alto valor agregado e custo elevado, diminui os impactos ambientais e sociais. Com isso, o processo se torna mais sustentável e acessível.

6 REFERÊNCIAS

ACRILATO, E. et al. Tenacificação do Poli (Ácido Lático) pela Adição do Terpolímero Toughening of Polylactide by Melt Blending with an. v. 22, p. 164–169, 2012.

AL RASHID, A. et al. **Additive manufacturing: Technology, applications, markets, and opportunities for the built environmentAutomation in Construction**Elsevier B.V., , 1 out. 2020.

ALAFAGHANI, A. et al. Experimental Optimization of Fused Deposition Modelling Processing Parameters: A Design-for-Manufacturing Approach. **Procedia Manufacturing**, v. 10, p. 791–803, 2017.

ALCALDE, E. Study of Technologies in Rapid Prototyping : Past , Present and Future Estudo Das Tecnologias Em Prototipagem Rápida : Passado , Presente E Futuro. n. November, 2018.

ATTARAN, M. Additive Manufacturing : The Most Promising Technology to Alter the Supply Chain and Logistics. p. 189–205, 2017.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, n. 9, p. 835–864, 2004.

BADIA, J. D. et al. Material valorisation of amorphous polylactide. Influence of thermo-mechanical degradation on the morphology, segmental dynamics, thermal and mechanical performance. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 4, p. 670–678, 2012a.

BADIA, J. D. et al. A methodology to assess the energetic valorization of bio-based polymers from the packaging industry: Pyrolysis of reprocessed polylactide. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 468–475, 2012b.

BADÍA, J. D. et al. Assessing the MALDI-TOF MS sample preparation procedure to analyze the influence of thermo-oxidative ageing and thermo-mechanical degradation on poly (Lactide). **European Polymer Journal**, v. 47, n. 7, p. 1416–1428, 2011.

BAECHLER, C.; DEVUONO, M.; PEARCE, J. M. Distributed recycling of waste polymer into RepRap feedstock. **Rapid Prototyping Journal**, v. 19, n. 2, p. 118–125, 2013.

BANJANIN, B. et al. Consistency analysis of mechanical properties of elements produced by FDM additive manufacturing technology. **Revista Materia**, v. 23, n. 4, 2018.

BÁRTOLO, P. J. **Stereolithography: materials, processes and applications**. Springer Science & Business Media, 2011. ISBN 0387929045.

BECA FIGUEIREDO, B.; IGNÁCIO GIOCONDO CESAR, F. Um Estudo Da Utilização Da Impressora 3D Na Engenharia E Na Medicina. **Recisatec - Revista Científica Saúde E Tecnologia - Issn 2763-8405**, v. 2, n. 1, p. e2170, 2022.

BITENCOURT, S. S. et al. Desenvolvimento de biocompósitos de poli(L-ácido láctico) (PLLA) com serragem de madeira. **Revista Materia**, v. 22, n. 4, 2017.

BRADSHAW, Simon; BOWYER, Adrian; HAUFE, Patrick. The Intellectual Property Implications of Low-Cost 3D Printing. *ScriptEd*, v. 7, n. 1, pp. 5-31, 2010.

CANCIGLIERI, O.; SELHORST, A.; SANT'ANNA, Â. M. O. Decision method for rapid prototyping processes in new products design. **Gestao e Producao**, v. 22, n. 2, p. 345–355, 1 abr. 2015.

CARRASCO, F. et al. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 2, p. 116–125, 2010a.

CARRASCO, F. et al. Kinetics of the thermal decomposition of processed poly(lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 12, p. 2508–2514, 2010b.

CASTILLO, H. I. M.; SIQUEIROS, J. Z. Design and Manufacturing Strategies for Fused Deposition Modelling in Additive Manufacturing: A Review. **Chinese Journal of Mechanical Engineering**, 2019.

CHADHA, A. et al. Effect of fused deposition modelling process parameters on mechanical properties of 3D printed parts. **World Journal of Engineering**, v. 16, n. 4, p. 550–559, 2019.

CHIENG, B. W. et al. Epoxidized vegetable oils plasticized poly(lactic acid) biocomposites: Mechanical, thermal and morphology properties. **Molecules**, v. 19, n. 10, p. 16024–16038, 2014.

CHOKSI, N.; DESAI, H. Synthesis of Biodegradable Polylactic Acid Polymer By Using Lactic Acid Monomer. **International Journal of Applied Chemistry**, v. 13, n. 2, p. 377–384, 2017.

COELHO, A. W. F.; ARAUJO, A. C.; THIRÉ, R. M. DA S. M. Manufatura aditiva por estereolitografia: análise da geometria da peça e da influência da posição e orientação de fabricação. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 4, 2018.

COLORADO, H. A.; VELÁSQUEZ, E. I. G.; MONTEIRO, S. N. Sustainability of additive manufacturing: the circular economy of materials and environmental perspectives. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 4, p. 8221–8234, 2020.

CRESS, A. K. et al. Effect of recycling on the mechanical behavior and structure of additively manufactured acrylonitrile butadiene styrene (ABS). **Journal of Cleaner Production**, v. 279, 2021.

CUIFFO, M. A. et al. Impact of the fused deposition (FDM) printing process on polylactic acid (PLA) chemistry and structure. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 7, n. 6, p. 1–14, 2017.

DE ARAÚJO, J. P.; AGRAWAL, P.; DE MÉLO, T. J. A. Blendas PLA/PEgAA: Avaliação da reatividade entre os polímeros e da concentração de PEgAA nas propriedades e na morfologia. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 3, p. 118–127, 2015.

FARAH, S.; ANDERSON, D. G.; LANGER, R. Physical and Mechanical Properties of PLA, and their Functions in Widespread Applications - a Comprehensive Review. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 2016.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811–816, 2006.

GABRIEL, S.; HULL, C. W. United States Patent (19). n. 19, 1984.

GARCIA, Amauri; SPIM, Jaime Alvares; SANTOS, Carlos dos. **Ensaio dos Materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GIBSON, Ian; ROSEN, David; STUCKER, Brent. **Additive Manufacturing Technologies – Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing**. New York: Springer 2010.

GONZALEZ, Sergio Gomez. **Impresión 3D**. 1 ed. Marcombo: 2016

GIORDANO, C. M.; DE SENZI ZANCUL, E.; PICAÑO RODRIGUES, V. Análise dos custos da produção por manufatura aditiva em comparação a métodos convencionais. **Revista Produção Online**, v. 16, n. 2, p. 499, 2016.

HAMAD, K. et al. Properties and medical applications of polylactic acid : A review. v. 9, n. 5, p. 435–455, 2015.

HERRERA-KAO, W. A. et al. Thermal degradation of poly(caprolactone), poly(lactic acid), and poly(hydroxybutyrate) studied by TGA/FTIR and other analytical techniques. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 9, p. 4191–4205, 2018.

HONG, J. H. et al. Repetitive recycling of 3D printing PLA filament as renewable resources on mechanical and thermal loads. **International Journal of Modern Physics B**, v. 34, n. 22–24, p. 1–5, 2020.

HUANG, J.; QIN, Q.; WANG, J. A Review of Stereolithography : Processes. 2020.

ALCALDE, E. Study of Technologies in Rapid Prototyping : Past , Present and Future Estudo Das Tecnologias Em Prototipagem Rápida : Passado , Presente E Futuro. n. November, 2018.

BECA FIGUEIREDO, B.; IGNÁCIO GIOCONDO CESAR, F. Um Estudo Da Utilização Da Impressora 3D Na Engenharia E Na Medicina. **Recisatec - Revista Científica Saúde E Tecnologia - Issn 2763-8405**, v. 2, n. 1, p. e2170, 2022.

GIORDANO, C. M.; DE SENZI ZANCUL, E.; PIKANÇO RODRIGUES, V. Análise dos custos da produção por manufatura aditiva em comparação a métodos convencionais. **Revista Produção Online**, v. 16, n. 2, p. 499, 2016.

KUNKEL, M. E. et al. Manufatura Aditiva do Tipo FDM na Engenharia Biomédica. **Maria Elizete Kunkel. (Org.). Fundamentos e Tendências em Inovação Tecnológica: v.1**, n. April, p. 49–64, 2020.

NINPETCH, P. et al. A review of computer simulations of metal 3D printing. **AIP Conference Proceedings**, v. 2279, n. October, 2020.

ICHI, Á. **Análise da viabilidade da aplicação da tecnologia CAD-CAM por prototipagem rápida na confecção de estrutura metálica da prótese parcial removível comparando-a ao método convencional.** São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2010.

KIENDL, J.; GAO, C. Controlling toughness and strength of FDM 3D-printed PLA components through the raster layup. **Composites Part B: Engineering**, v. 180, 1 jan. 2020.

KUNKEL, M. E. et al. Manufatura Aditiva do Tipo FDM na Engenharia Biomédica. **Maria Elizete Kunkel. (Org.). Fundamentos e Tendências em Inovação Tecnológica: v.1**, n. April, p. 49–64, 2020.

LEONARDO SANTANA et al. Avaliação Da Composição Química E Das Características Térmicas De Filamentos De Pla Para Impressoras 3D De Código Aberto. **Anais do IX Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, n. January 2015, 2016.

LIPSA, R.; TUDORACHI, N.; VASILE, C. Poly (α -hydroxyacids) in biomedical applications : synthesis and properties of lactic acid polymers. n. August, 2010.

LIOU, Frank. **Rapid prototyping and engineering applications: a toolbox for prototype development**. Missouri: Taylor & Francis (CRC Press), 2007.

MAGALHÃES DA SILVA, S. P. et al. Cork-like filaments for Additive Manufacturing. **Additive Manufacturing**, v. 34, n. March, 2020.

MARWAH, O. M. F. et al. Direct Investment Casting For Developed By Desktop 3D Printer Pattern. v. 00036, 2017.

MAZZANTI, V.; MALAGUTTI, L.; MOLLICA, F. FDM 3D printing of polymers containing natural fillers: A review of their mechanical properties. **Polymers**, v. 11, n. 7, 2019.

MIAO, G. et al. Binder Jetting Additive Manufacturing : Powder Packing in Shell Printing. 2023.

MIYANAJI, H. ThinkIR : The University of Louisville ' s Institutional Repository Binder jetting additive manufacturing process fundamentals and the resultant influences on part quality . 2018.

MOSTAFAEI, A. et al. Binder jet 3D printing—Process parameters, materials, properties, modeling, and challenges. **Progress in Materials Science**, v. 119, n. May 2020, p. 100707, 2021.

NINPETCH, P. et al. A review of computer simulations of metal 3D printing. **AIP Conference Proceedings**, v. 2279, n. October, 2020.

PEREIRA, R. B.; MORALES, A. R. Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. **Polimeros**, v. 24, n. 2, p. 198–202, 2014.

PILLIN, I. et al. Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 2, p. 321–328, 2008.

Rajan, K.; Samykano, M.; Kadirgama, K.; Harun, W.S.W.; Rahman, M.M. Fused Deposition Modeling: Process, Materials, Parameters, Properties, and Applications.

The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 120(4). 2022. 120, 1531–1570.

SAGIAS, V. D.; GIANNAKOPOULOS, K. I.; STERGIOU, C. Mechanical properties of 3D printed polymer specimens. **Procedia Structural Integrity**, v. 10, p. 85–90, 2018.

SAINI, P.; ARORA, M.; KUMAR, M. N. V. R. Poly(lactic acid) blends in biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 47–59, 2016.

SANTANA, L. et al. A comparative study between PETG and PLA for 3D printing through thermal, chemical and mechanical characterization. **Revista Materia**, v. 23, n. 4, 2018.

SHALLAN, A. I. et al. Cost-Effective Three-Dimensional Printing of Visibly Transparent Microchips within Minutes. 2014.

SHARIFAH, I. S. S. et al. Thermal, Structural and Mechanical Properties of Melt Drawn Cur-loaded Poly(lactic acid) Fibers. **Procedia Engineering**, v. 184, p. 544–551, 2017.

SIRJANI, E.; CRAGG, P. J.; DYMOND, M. K. Glass transition temperatures, melting temperatures, water contact angles and dimensional precision of simple fused deposition model 3D prints and 3D printed channels constructed from a range of commercially available filaments. **Chemical Data Collections**, v. 22, 1 ago. 2019.

SONG, Y. et al. Measurements of the mechanical response of unidirectional 3D-printed PLA. **Materials and Design**, v. 123, p. 154–164, 2017.

SOOD, A. K.; OHDAR, R. K.; MAHAPATRA, S. S. Experimental investigation and empirical modelling of FDM process for compressive strength improvement. **Journal of Advanced Research**, v. 3, n. 1, p. 81–90, 2012.

STAND., I. I.-I.; 2015, U. ISO/ASTM 52900–Additive manufacturing–general principles–terminology. v. i, p. 1–9, 2015.

STOOF, D.; PICKERING, K. Sustainable composite fused deposition modelling filament using recycled pre-consumer polypropylene. **Composites Part B: Engineering**, v. 135, p. 110–118, 2018.

SVETLIZKY, D. et al. Directed energy deposition (DED) additive manufacturing: Physical characteristics, defects, challenges and applications. **Materials Today**, v. xxx, n. xx, 2021.

TAKAGAKI, Luiz Koiti. Tecnologia de Impressão 3D. **Revista Inovação Tecnológica**, v. 2, n. 2, p. 28 - 40, 2012.

TEREKHINA, S. et al. The effect of build orientation on both flexural quasi-static and fatigue behaviours of filament deposited PA6 polymer. **International Journal of Fatigue**, v. 140, n. July, p. 105825, 2020.

VENTOLA, C Lee. Medical Applications for 3D Printing: Current and Projected Uses. *P&T*, v. 39, n. 10, p. 704- 711, out, 2014.

WAHEED, S.; CABOT, J. M.; MACDONALD, N. P.; LEWIS, T.; GUIJT, R. M.; PAULL, B.; BREADMORE, M. C. 3D printed microfluidic devices: enablers and barriers. *Lab on a Chip*, v. 16, n. 11, p. 1993-2013, 2016.

WONG, K. V; HERNANDEZ, A. A Review of Additive Manufacturing. v. 2012, 2012.

XU, R.; XIE, J.; LEI, C. Influence of melt-draw ratio on the crystalline behaviour of a polylactic acid cast film with a chi structure. **RSC Advances**, v. 7, n. 63, p. 39914–39921, 2017.