

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

JULIANA MASSAE ANDREATTA
KAIQUE ACÁCIO NUERNBERG

**ANÁLISE DE BLENDAS À BASE DE AMIDO
TERMOPLÁSTICO/PELMD VISANDO APLICAÇÃO NA
MANUFATURA ADITIVA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
(Tcc2 – N° de Inscrição - 07)

CURITIBA

2017

JULIANA MASSAE ANDREATTA

KAIQUE ACÁCIO NUERNBERG

**ANÁLISE DE BLENDAS À BASE DE AMIDO
TERMOPLÁSTICO/PELMD VISANDO APLICAÇÃO NA
MANUFATURA ADITIVA**

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – TCC 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientadora: Prof.^a Ph.D. Márcia Silva de Araújo

CURITIBA

2017

TERMO DE ENCAMINHAMENTO

Venho por meio deste termo, encaminhar para apresentação a monografia do Projeto de Pesquisa "ANÁLISE DE BLENDA À BASE DE AMIDO TERMOPLÁSTICO/PELMD VISANDO APLICAÇÃO NA MANUFATURA ADITIVA.", realizado pelos alunos Juliana Massae Andreatta e Kaique Acácio Nuernberg, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso - TCC 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^a Ph.D. Márcia Silva de Araújo

Damec, UTFPR

Curitiba, 16 de novembro de 2017.

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa "ANÁLISE DE BLENDAS À BASE DE AMIDO TERMOPLÁSTICO VISANDO APLICAÇÃO NA MANUFATURA ADITIVA", realizado pelos alunos Juliana Massae Andreatta e Kaique Acácio Nuernberg, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof^a. Ph.D. Márcia Silva de Araújo

Damec, UTFPR

Orientador

Prof^a. Dr^a. Juliana Regina Kloss

Daqbi, UTFPR

Avaliador

Prof. Dr. Lucas Freitas Berti

Damec, UTFPR

Avaliador

Curitiba, 16 de novembro de 2017.

RESUMO

ANDREATA, Juliana Massae; NUERNBERG, Kaique Acácio. **ANÁLISE DE BLENDAS À BASE DE AMIDO TERMOPLÁSTICO VISANDO APLICAÇÃO NA MANUFATURA ADITIVA**. 2017. (65) f. Monografia do Projeto de Pesquisa – Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

A manufatura aditiva vem conquistando espaço crescente no mercado industrial. Técnicas como a modelagem por fusão e deposição (FDM) transformam monofilamentos simples em objetos com geometrias complexas. Ao mesmo tempo, devido às demandas ecológicas e a limitação dos recursos petroquímicos, surge a necessidade de expandir os estudos em torno de polímero menos agressivos ao meio ambiente. Polímeros à base de amido são uma alternativa promissora para a substituição dos materiais convencionais. O presente trabalho teve por objetivo principal o desenvolvimento e análise de um material cuja matéria-prima principal é o amido termoplástico e o polietileno linear de média densidade, para que fosse possível a verificação da sua utilização na indústria de manufatura aditiva, causando o mínimo de interferência na qualidade final do produto fabricado. Para isso, numa primeira etapa foi verificado o efeito de ácido cítrico (AC) e polietilenoglicol (PEG) no amido termoplástico (TPS), obtido por extrusão reativa, utilizando a proporção mássica constante de 70% de amido de milho e 30% de glicerol. O propósito era verificar a melhora na compatibilidade de amido termoplástico com Polietileno. Primeiramente, foram misturados os materiais em um misturador mecânico, até ser obtido um composto homogêneo. As amostras tinham PEG e AC nas seguintes proporções: 0:0% (AM01), 3:0% (AM02), 1,5:1,5% (AM03), 3:3% (AM04) e 0:3% (AM05). Em uma segunda etapa, foi adicionado polietileno ao TPS modificado na proporção de 50:50%. Foi realizada microscopia óptica de reflexão em amostras prensadas com e sem polietileno e as amostras sem PEG se apresentaram mais homogêneas. Ficou evidente nos ensaios de dureza Shore A que a amostra sem aditivos e a amostra com adição de 3% de ácido cítrico apresentaram dureza semelhante à do PE (75.2, 66.2 e 75.1, respectivamente). Em relação ao ensaio de tração observou-se que nenhuma amostra apresentou melhora significativa da resistência à tração. O TPS foi obtido com sucesso, porém a fragilidade apresentada limita sua utilização no processo FDM. A blenda TPS/PELMD foi obtida, porém suas propriedades mecânicas não foram satisfatórias quando comparadas com os materiais utilizados atualmente na manufatura aditiva (ABS, PLA e PETG).

Palavras-chave: Amido. Extrusão reativa. Blenda.

ABSTRACT

ANDREATTA, Juliana Massae; NUERNBERG, Kaique Acácio. **ANÁLISE DE BLENDAS À BASE DE AMIDO TERMOPLÁSTICO VISANDO APLICAÇÃO NA MANUFATURA ADITIVA**. 2017. (65) f. Monografia do Projeto de Pesquisa – Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Additive manufacturing has been gaining space in the industrial market. Techniques as the Fused Deposition Modelling (FDM) transform simple monofilaments in objects with complex geometry. At the same time, due to ecological demands and the limitation of the petrochemical resources, the need to expand studies around less environmental aggressive polymers arises. Starch-based polymers are considered to be a promising alternative for the replacement of the conventional materials. The main objective of the present work is the development and analysis of a material whose main raw material is starch and linear medium density polyethylene, so that it was possible to verify its use in the additive manufacturing industry, causing minimal interference in the final quality of the manufactured product. As the first step, it was verified the effect of the citric acid (AC) and the polyethylene glycol (PEG) on the thermoplastic starch (TPS) obtained by reactive extrusion using the constant mass ratio of 70% starch and 30% glycerol. The purpose was to verify the improvement in the compatibility of the TPS with PE. First, the materials were mixed in a mechanical mixer until a homogeneous compound was obtained. The samples had PEG and AC in the following proportions: 0:0% (AM01), 3:0% (AM02), 1,5:1,5% (AM03), 3:3% (AM04) e 0:3% (AM05). The second step, polyethylene was added to the modified TPS in the ratio of 50:50%. Optical reflection microscopy was performed in the samples with and without polyethylene, and the samples without PEG were more homogeneous. It was evident in the Shore A hardness tests that the sample without any additives and the sample with 3% of citric acid had similar hardness to the polyethylene sample (75.2, 66.2 e 75.1, respectively). From the tensile test performed, it was observed that no sample showed a significant improvement in the tensile strength between their different compositions. The TPS was successfully obtained, however, the fragility limits your use in the FDM process. The /LMDPE blend was obtained, but your mechanical properties were not satisfactory when compared with materials that are already used in the manufacturing industry (ABS, PLA and PETG).

Keywords: Starch. Reactive Extrusion. Blend.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Polímeros sintéticos de uso geral.....	16
Tabela 2 – Alguns produtores de biopolímeros e suas aplicações.....	18
Tabela 3 – Estudo comparativo das substâncias utilizadas no processo de gelatinização do amido.....	22
Tabela 4 – Utilização do AC para modificação do Amido.....	24
Tabela 5 – Características técnicas de filamentos para impressão 3D	31
Tabela 6 – Ensaio de tração segundo a Norma ASTM D638-14 em corpos de prova impressos.....	31
Tabela 7 – Ensaio de dureza segundo a Norma ASTM 2240-05 em corpos de prova impressos.....	31
Tabela 8 – Propriedades do PEG Carbowax 4000.....	33
Tabela 9 - Propriedades do PELMD.....	33
Tabela 10 – Identificação das amostras de TPS modificadas e das respectivas blendas.....	35
Tabela 11 – Dimensões dos corpos de prova, segundo a norma ASTM D638-14.....	38
Tabela 12 – Resultados do teste de Student t para as médias de tensão máxima ...	64
Tabela 13 – Resultados do teste de Student t para as médias de deformação	64
Tabela 14 - Resultados do teste de Student t para as médias de módulo de elasticidade	65
Tabela 15 - Resultados do teste de Student t para as médias de módulo de ruptura	65

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Classificação dos biopolímeros de acordo com matéria-prima e degradabilidade.....	17
Figura 2 – A - Amilose, B - Amilopectina.....	19
Figura 3 – Estrutura molecular do Glicerol.....	24
Figura 4 – Estrutura molecular do Ácido Cítrico.....	24
Figura 5 – Possível reticulação do amido com AC e Glicerol (SELIGRA <i>et al.</i> , 2016).....	25
Figura 6 – (1) Funil de Alimentação (2) Pellets poliméricos (3) Trocadores de calor (4) Cabeçote extrusor (5) Rosca (6) Cilindro (7) Polímero fundido (8) Extrudado.....	27
Figura 7 – Desenho esquemático processo FDM (MONTEIRO, 2017).....	30
Figura 8 – Fluxograma com as etapas do projeto.....	34
Figura 9 – Molde dos filmes de TPS.....	37
Figura 10 – Molde dos corpos de prova gravata.....	38
Figura 11 – Geometria corpo de prova (ASTM D638–14, 2014).....	38
Figura 12 – Durômetro Shore A.....	40
Figura 13 – Ensaio tração do PELMD.....	41
Figura 14 – Amostra que sofreu decomposição durante processo de extrusão (AM03).....	43
Figura 15 – Rosca retirada após a tentativa de passar a composição maior que 5% de PEG.....	43
Figura 16 – Exemplo de monofilamento obtido (AM01).....	44
Figura 17 – Exemplo de grânulos obtidos (AM01).....	45
Figura 18 – Filmes de TPS obtidos.....	46
Figura 19 – Extrudado da composição AM03-PE.....	47
Figura 20 – Grânulos da composição AM03-PE.....	48
Figura 21 – Blenda AM03-PE com granulação fina.....	48

Figura 22 – Microscopia Óptica de Reflexão das amostras de TPS modificados	49
Figura 23 – Microscopia Óptica de Reflexão do PE puro e das Amostras com adição de PELMD	50
Figura 24 – Gráfico do ensaio de dureza Shore A das amostras com PELMD	51
Figura 25 – Gráfico das tensões máximas das amostras das blendas e de PELMD	52
Figura 26 – Gráfico do módulo de elasticidade das blendas e de PELMD	53
Figura 27 – Gráfico do módulo de ruptura das blendas e de PELMD	54
Figura 28 – Gráfico da deformação máxima das blendas e de PELMD	55
Figura 29 – Corpos de prova após o ensaio de tração	55

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

ABS	Terpolímero de acrilonitrila butadieno e estireno
AC	Ácido Cítrico
CAD	Desenho assistido por computador - <i>Computer aided design</i>
CUR	Ureia-formaldeído
ER	Epóxi
FDM	Modelagem por fusão e deposição– Fused deposition modeling
MOE	Módulo de Elasticidade
MOR	Módulo de Ruptura
MR	Melamina-formaldeído
PA	Poliamida alifática (nylon)
PBT	Poli(tereftalato de butileno)
PC	Policarbonato
PCL	Policaprolatona
PE	Poliétileno
PELMD	Poliétileno linear de média densidade
PELBD	Poliétileno linear de baixa densidade
PET	Tereftalato de polietileno
PETG	Tereftalato de polietileno modificado com glicol
PLA	Poli(ácido láctico)
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
POM	Poli(óxido de metileno)
PP	Polipropileno
PPO	Poli(óxido de fenileno)

PR	Fenol-formaldeído
PS	Poliestireno
PSAI	Poliestireno de alto impacto
PU	Poliuretano
PVA	Poli(álcool vinílico)
PVC	Poli(cloreto de viníla)
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
REX	Extrusão reativa – <i>Reactiv extrusion</i>
SAN	Copolímero(estireno-acrilonitrila)
TPS	Amido termoplástico – <i>Thermoplastic starch</i>
TSCA	Lei de controle de substâncias tóxicas - <i>Toxic Substances Control Act</i>

Sumário

1.	INTRODUÇÃO.....	12
1.1.	Contextualização do tema	12
1.2.	Caracterização do problema.....	13
1.3.	Objetivos.....	13
1.4.	Justificativa	14
2.	REVISÃO DA LITERATURA.....	15
2.1.	Polímeros.....	15
2.2.	Polímeros Sintéticos	15
2.3.	Biopolímeros.....	16
2.4.	Amido.....	18
2.4.1.	Gelatinização e Retrogradação do Amido	20
2.5.	Amido Termoplástico (TPS).....	22
2.5.1.	Plastificantes	23
2.5.2.	Ácido Cítrico	24
2.6.	Blendas Poliméricas	26
2.7.	Extrusão.....	26
2.7.1.	Extrusão Reativa	28
2.7.2.	Compatibilização do Amido com Polietileno.....	29
2.8.	Manufatura Aditiva	29
3.	METODOLOGIA	33
3.1.	Materiais	33

	11
3.2. Composições	33
3.3. Conformação	35
3.3.1. Monofilamento e grânulos	35
3.3.2. Filme de TPS	36
3.3.3. Corpos de Prova (Gravata).....	37
3.4. Caracterização Das Amostras	39
3.4.1. Microscopia Óptica	39
3.4.2. Ensaio de dureza.....	39
3.4.3. Ensaio de Tração	40
4. RESULTADOS.....	42
4.1. Obtenção de TPS Modificado	42
4.2. Blendas de TPS/PELMD.....	46
4.3. Microscopia Óptica das Amostras de TPS Modificado	49
4.4. Microscopia Óptica das Blendas de TPS/PELMD.....	50
4.5. Ensaio de Dureza	51
4.6. Ensaio de Tração.....	52
4.6.1. Teste t de Student	56
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	57
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
REFERÊNCIAS	59
APÊNDICE A	64

1. INTRODUÇÃO

A manufatura aditiva vem conquistando espaço crescente no mercado industrial. Apesar de estar comercialmente disponível desde 1980, sofreu um salto tecnológico devido ao desenvolvimento de novos materiais e equipamentos (MARQUES, 2014).

A técnica mais utilizada na manufatura aditiva, atualmente, é a modelagem por fusão e deposição (*fused deposition modeling*). A tecnologia de modelagem por fusão e deposição (FDM) utiliza monofilamento de polímero ou de metal, disposto em carretel. O monofilamento é tracionado e direcionado à um bico extrusor aquecido, o qual derrete o material durante o processo de impressão. Nesse sistema o objeto 3D é gerado por meio da deposição do material fundido camada sobre camada (GODOY, 2016).

Não há relatos da utilização de amido termoplástico (TPS) como matéria-prima para a manufatura aditiva. Porém, como ele é um biopolímero, o seu uso daria a este processo um viés mais sustentável.

1.1. Contextualização do tema

Os polímeros de origem petroquímica mais utilizados nesse processo são a poliamida (nylon), o terpolímero de acrilonitrila butadieno e estireno (ABS), o policarbonato (PC) e o Tereftalato de polietileno modificado com glicol (PETG). Porém, com o crescimento da indústria aditiva e, conseqüentemente, com a maior utilização de polímeros como matéria prima, surge um grande problema que pode ter sérias conseqüências, caso não seja prevenido o quanto antes: o impacto ambiental causado pelo descarte desses materiais. Tendo em vista que, em geral, polímeros derivados do petróleo são extremamente estáveis, é possível afirmar que eles permanecem por muito tempo intactos após o seu descarte no meio ambiente, causando sérios problemas ecológicos (FERREIRA *et al.*, 2016).

Devido às demandas ecológicas e a limitação de recursos petroquímicos, surge a necessidade de expandir os estudos em torno dos materiais à base de biomassa. A crescente conscientização por parte da opinião pública, da classe política, da indústria e do setor de pesquisa e desenvolvimento, também impulsiona a criação de opções ecologicamente amigáveis (ENDRES *et al.*, 2017).

Polímeros à base de amido são uma alternativa promissora para a substituição dos materiais convencionais. O amido, segundo Miranda e Carvalho (2011) é produzido em grandes quantidades e em praticamente todas as regiões do mundo, tem baixo custo e pode ser utilizado tanto na produção de insumos químicos básicos, como diretamente na composição de polímeros termoplásticos. O Brasil ocupa papel de destaque na produção de amido, sendo o segundo produtor mundial de mandioca, ficando atrás apenas da Nigéria e terceiro produtor mundial de milho, ficando atrás dos Estados Unidos da América e da China. Portanto, o desenvolvimento de novos materiais a partir do amido, com maior valor agregado é de grande interesse acadêmico, social e tecnológico.

1.2. Caracterização do problema

O amido apresenta-se como um material muito versátil, porém, para o presente trabalho destaca-se a sua utilização como amido termoplástico (TPS), que envolve sua desestruturação, com a conseqüente destruição do grânulo, dando origem a um material amorfo, que pode se recristalizar parcialmente após o processamento ou durante estocagem (MIRANDA; CARVALHO, 2011).

O Poli(ácido láctico) (PLA) é um biopolímero à base de amido já muito utilizado na indústria de manufatura aditiva. Dos materiais citados ele é o único fabricado a partir de fontes renováveis. Este material passa por um processo bioquímico (fermentação usando bactérias que produzem o ácido láctico a partir do amido, entre outras fontes de carboidrato) para poder então ser transformado em monofilamento e utilizado em impressões 3D (ENDRES *et al.*, 2017). Já o amido termoplástico é obtido via extrusão reativa, o que o torna mais fácil de ser processado. Entretanto, ele apresenta características muito frágeis, o que dificulta a obtenção de um monofilamento contínuo. Por esse motivo, as pesquisas relacionadas ao TPS abrangem a produção de blendas.

1.3. Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo geral o desenvolvimento e análise de uma blenda TPS/PELMD, visando sua utilização na indústria de manufatura aditiva. O que se buscou foi a verificação da sua possível utilização na indústria de manufatura aditiva.

Para isso foi realizado um estudo sobre a produção de TPS e todas as suas propriedades, assim como as modificações feitas para melhorar a sua compatibilidade em blendas.

Foram obtidos compostos em laboratório por extrusão reativa de TPS puro e modificado com polietilenoglicol e ácido cítrico. Nesta etapa o objetivo específico era a preparação de uma composição que plasticizasse o amido, ao passar pela extrusora durante o seu curto tempo de residência e, não danificasse o equipamento. Obtendo assim um monofilamento mais espesso, vulgarmente denominado de macarrão, que foi posteriormente granulado. Na etapa seguinte o objetivo específico foi obter blendas de PE com estas mesmas composições de TPS modificado por extrusão, nos quais foram realizados testes para verificar se foram atingidas as propriedades ideais para serem utilizados na indústria de manufatura aditiva.

1.4. Justificativa

Haja vista toda a preocupação atual com o meio ambiente e com a finitude (FASSA *et al.*, 1996) dos recursos naturais utilizados em grande escala atualmente, o estudo proposto neste trabalho é muito pertinente, já que traz uma possível solução para um problema que só tende a aumentar.

Este trabalho justifica-se com o desenvolvimento de um material que apresenta uma composição química compatível com a necessidade da indústria aditiva, além de boas propriedades mecânicas e físicas. A composição deve possuir características de um polímero biodegradável, já que sua matéria-prima principal é o amido de milho, o que faz com que ele não contribua significativamente com o grande impacto ambiental causado pelo descarte de materiais poliméricos. Além de todas essas vantagens que o amido possui, é importante citar também o seu custo, que é muito menor se comparado com matérias-primas derivadas do petróleo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Polímeros

Incluem-se na família dos polímeros todos os materiais plásticos e de borracha. Geralmente são compostos orgânicos quimicamente baseados em carbono, hidrogênio e outros elementos não-metálicos. Possuem estruturas moleculares muito grandes, em forma de cadeias, nas quais o carbono age como espinha dorsal (CALLISTER, 2008).

A maior parte dos polímeros são extremamente dúcteis e flexíveis, podendo ser facilmente conformados em formas mais complexas. São relativamente inertes quimicamente e não-reativos em diferentes ambientes. Uma das maiores desvantagens dos polímeros é a sua tendência de amolecer ou se decompor em temperaturas modestas (CALLISTER, 2008).

Os polímeros, devido aos seus tamanhos, são frequentemente chamadas de macromoléculas. O termo monômero se refere à molécula a partir da qual um polímero é sintetizado. A cadeia do polímero se forma pela adição sequencial de unidades monoméricas com variedades estruturais repetitivas, sendo que, normalmente esta unidade que se repete é de baixo peso molecular (CALLISTER, 2008).

O tamanho e o formato dos polímeros estão diretamente ligados às suas propriedades. O formato também está conectado com o tamanho das inúmeras unidades que formam as macromoléculas e as ligações primárias e secundárias que estão presentes dentro e entre as cadeias (EBEWELE, 2008).

2.2. Polímeros Sintéticos

Segundo Callister (2008), desde o fim da Segunda Guerra Mundial, o campo dos materiais foi virtualmente revolucionado pelo advento dos polímeros sintéticos. Estes podem ser produzidos a baixos custos e suas propriedades podem ser alteradas deixando-as superiores às dos materiais naturais.

De acordo com Wiebeck e Harada (2008) os plásticos de uso geral podem ser termoplásticos ou termorrígidos. Alguns exemplos de polímeros sintéticos encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Polímeros sintéticos de uso geral

Termorrígidos	Termoplásticos
Epóxi (ER)	Polietileno (PE)
Fenol-formaldeído (PR)	Poli(óxido de metileno) (POM)
Ureia-formaldeído (CUR)	Polipropileno (PP)
Melamina-formaldeído (MR)	Tereftalato de Polietileno (PET)
Poliuretano (PU)	Poliestireno (PS)
	Poli(tereftalato de butileno) (PBT)
	Poliestireno de alto impacto (PSAI)
	Policarbonato (PC)
	Copolímero(estireno-acrilonitrila) (SAN)
	Poliamida alifática (PA)
	Poli(cloreto de viníla) (PVC)
	Poli(óxido de fenileno) (PPO)
	Poli(metacrilato de metila) (PMMA)
	Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)

Fonte: WIEBECK e HARADA (2008)

2.3. Biopolímeros

Biopolímero (ou bioplástico) é um polímero ou copolímero produzido a partir de matérias-primas de fontes renováveis (NBR 15448-1, 2008). O biopolímero deve apresentar uma ou duas características, como ter origem natural e/ou apresentar degradabilidade ecológica, como evidenciado na Figura 1. Portanto pode-se dividir os biopolímeros nos seguintes grupos básicos: Biopolímeros degradáveis de origem petrolífera; Biopolímeros degradáveis (predominantemente) de origem biológica; Biopolímeros não degradáveis de origem biológica (ENDRES *et al.*, 2017).

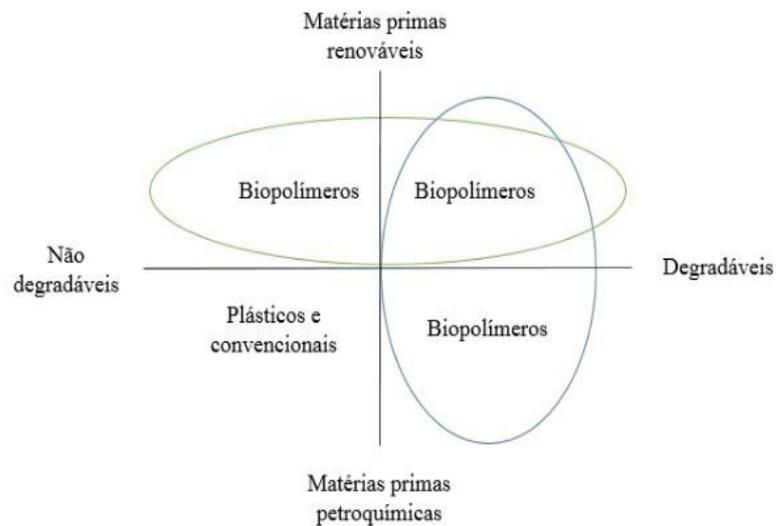


Figura 1 - Classificação dos biopolímeros de acordo com matéria-prima e degradabilidade

Adaptado de: (ENDRES *et al.*, 2017)

A degradabilidade depende da microestrutura química e física, e é influenciada pela origem das matérias-primas utilizadas na síntese do polímero. Segundo a *Toxic Substances Control Act* (TSCA), a ação microbiana deve promover a quebra de compostos orgânicos para produzir CO₂, H₂O, óxidos ou sais minerais de outros elementos. Caso outros produtos sejam formados, estes devem ser associados aos processos metabólicos normais dos microrganismos (INNOCENTINI-MEI; MARIANI, 2005).

O tempo de degradação é outro fator importante na caracterização dos biopolímeros. É desejável que a degradação, bem como a assimilação dos produtos de baixo peso molecular resultantes, ocorra a uma taxa suficientemente rápida, de modo a evitar o acúmulo de materiais no ambiente. Para biopolímeros, em geral, o tempo médio para degradação é de 18 semanas (INNOCENTINI-MEI; MARIANI, 2005). Alguns exemplos de biopolímeros encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Alguns produtores de biopolímeros e suas aplicações

Produtor	Marca Registrada	Aplicação	Materiais
Bayer	BAK 1095 ®	Filmes e chapas	Poliéster amidas
Idroplast	Agribag ®	Distribuidor químico	Poli(álcool vinílico) (PVA)
Biotec	Bioplast ®	Filmes e chapas	TPS
Novamont	MaterBi ®	Mantas protetoras de plantações e vasos	Amido/Policaprolactona (PCL)
Solvay SA	CAPA ®, 600	Liberação controlada de fertilizantes	Policaprolactona (PCL)
Cargill Dow	EcoPLA	Mantas protetoras de plantações e vasos	Poli(ácido láctico) (PLA)
Eastman	Eastar Bio	Cobertura de raízes	Copoliésteres
Novon	Degra-Novon ®	Mantas protetoras de plantações	Amido modificado
TPS, Inc.	Vinex ®	Embalagens para produtos químicos	Poli(álcool vinílico)(PVA)
BSL	Sconacell	Filmes e vasos	Amido modificado
Du Pont	Biomax ®	Mantas protetoras de plantações e vasos	Resinas Poliéster

Adaptado de: (INNOCENTINI-MEI; MARIANI, 2005)

2.4. Amido

O amido se encontra amplamente distribuído em diversas espécies vegetais como um carboidrato de reserva, sendo abundante em grãos de cereais,

leguminosas, tubérculos e frutas. Encontra-se sob a forma de grânulos que em cereais - como trigo, milho e cevada - podem ser classificados como simples (DENARDIN; SILVA, 2008).

Estruturalmente, o amido é um homopolissacarídeo composto por cadeias de amilose e amilopectina. As proporções em que essas estruturas aparecem diferem em relação às fontes botânicas, variedades de uma mesma espécie e de acordo com o grau de maturação da planta (DENARDIN; SILVA, 2008).

O amido é composto por carbono, hidrogênio e oxigênio em uma proporção de 6:10:5 ($C_6H_{10}O_5$), portanto pertence à classe de compostos carboidratos orgânicos. Porém, é considerado um polímero de glicose com ligações entre as unidades de glicose formadas durante a condensação. Essas unidades são conectadas por um átomo de oxigênio, que liga o primeiro átomo de carbono de uma glicose com o carbono número quatro da próxima unidade. Com isso, uma longa cadeia de unidades de glicose interconectadas é formada (NAFCHI *et al.*, 2013).

A amilose é formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas, originando uma cadeia linear (Figura 2- A). Já a amilopectina é formada por unidades de glicose, formando uma estrutura ramificada (Figura 2 - B).

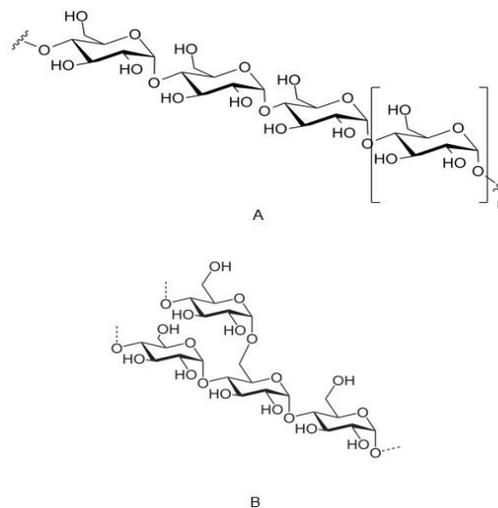


Figura 2 – A - Amilose, B - Amilopectina

O amido apresenta birrefringência quando observado em luz polarizada. Isso indica um grau de organização molecular. Ao contrário de que acontece com o

PE, as regiões amorfas são formadas pelas cadeias lineares da amilose e as ramificações adjacentes da cadeia de amilopectina formam hélices duplas que compõem a base da região cristalina (SHANKS *et al.*, 2012). Os pequenos grânulos podem ter diferentes tamanhos e formatos, dependendo da sua origem biológica. O tamanho médio dos grânulos de amido de milho é 10 micrômetros (NAFCHI *et al.*, 2013).

Por ser um material de baixo custo e fácil de ser encontrado, desde a década de 1920, estudos são realizados para a utilização do amido na indústria plástica. Porém, comparado com materiais poliméricos convencionais, o amido apresenta duas principais desvantagens. A primeira consiste no fato de que a amilose dissolve e a amilopectina incha na presença de água. Com isso, conclui-se que o amido se desintegra e perde suas propriedades quando exposto a certo nível de umidade. A segunda desvantagem é detectada pelo simples fato de que o amido não é termoplástico em sua forma original. Quando é aquecido, sofre pirólise antes de atingir o ponto de fusão cristalina. Por esse motivo, o amido não pode ser processado (fundido) por equipamentos convencionais de processamento de polímeros (NAFCHI *et al.*, 2013), devendo primeiro ser plasticizado antes, para que a temperatura de fusão seja menor que a de degradação.

2.4.1. Gelatinização e Retrogradação do Amido

Quando os grânulos são aquecidos em água, eles incham irreversivelmente, devido à absorção de água nas regiões amorfas. Esse fenômeno denomina-se gelatinização, no qual com ele ocorre a perda da organização estrutural, com fusão dos cristais. O fim da gelatinização se dá com o conjunto de mudanças que envolvem a ruptura da estrutura granular, o inchamento, a hidratação e a solubilização das moléculas de amido (DENARDIN; SILVA, 2008).

O processo de gelatinização geralmente ocorre numa ampla faixa de temperatura, que se altera para cada origem botânica do amido. Muitos fatores podem afetar a temperatura de gelatinização, porém o principal deles é a presença de água. Isso ocorre porque a água age como o agente plastificante nos cristais de amido, com isso sua presença diminui a temperatura de transição vítrea, diminuindo, conseqüentemente, a temperatura de fusão dos cristais (SINGH *et al.*, 2003).

A presença da amilose reduz o ponto de fusão e a energia necessária para o início da gelatinização. Essa correlação indica que amidos com maior conteúdo de amilose, por apresentarem mais regiões amorfas, apresentam menores temperaturas de gelatinização (DENARDIN; SILVA, 2008).

Apesar do amido se apresentar como um material muito promissor, sua aplicação ainda é limitada devido a elevada fragilidade diante da água. Essas características, associadas à recristalização após o processamento e elevada viscosidade do material fundido, têm impedido um maior crescimento do seu uso.

Uma das formas encontradas para melhorar as propriedades do amido e que tem sido empregada com sucesso na produção de produtos industriais é a composição do amido com outros polímeros para dar origem a blendas poliméricas (FERREIRA *et al.*, 2016).

O processo de gelatinização do amido exige uma combinação de disponibilidade de água ou glicerol e temperatura adequada e inicia-se com a transformação da suspensão aquecida levando à um ligeiro aumento volumétrico dos grânulos (HENRIQUE; EVANGELISTA, 2006).

O aumento de temperatura ocasiona o rompimento da estrutura, extravasando os seus constituintes (amilose e amilopectina), os quais transformam-se em substâncias gelatinosas denominadas gel de amido. Admite-se que o gel retém em sua estrutura a amilose. A temperatura que se dá a gelatinização varia de acordo com o tipo de amido (HENRIQUE; EVANGELISTA, 2006).

Seligra *et al.* (2016) misturaram o ácido cítrico com água, glicerol e amido antes do processo de gelatinização, enquanto outros, para evitar a hidrólise, gelatinizaram primeiro o amido, arrefeceram a mistura, adicionaram o ácido e secaram o material. Misturando o ácido com água, glicerol e amido antes da gelatinização, foi possível completar a formação de gel de amido, à uma temperatura 5°C menor do que sem a adição do AC (SELIGRA *et al.*, 2016).

Após gelatinizado e resfriado, o amido pode sofrer um fenômeno denominado retrogradação. Segundo Denardin e Silva (2008), com o passar do tempo, as moléculas do amido vão perdendo energia e as ligações de hidrogênio tornam-se mais fortes, assim, as cadeias começam a se reassociar num estado

mais ordenado. A reassociação faz com que a formação se torne simples e de duplas hélices, resultando na formação de áreas cristalinas. A área cristalizada altera o índice de refração, por isso o gel vai se tornando mais opaco à medida que a retrogradação se processa. Com isso, a viscosidade do material aumenta, tornando-o um sistema viscoelástico turvo ou em concentrações de amido suficientemente altas num gel elástico opaco.

Um estudo comparativo entre as quantidades de glicerol utilizadas na literatura pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3 – Estudo comparativo das substâncias utilizadas no processo de gelatinização do amido

Autor	Amido	Glicerol	Temperatura
(SENNA <i>et al.</i> , 2008)	83%	17%	170°C
(SHUJUN <i>et al.</i> , 2006)	50%*	30%	150°C
(YOU <i>et al.</i> , 2003)	80%	19%**	150°C

*Além do amido foi utilizado PE na composição.

**2%de Ureia foi adicionada com glicerol.

2.5. Amido Termoplástico (TPS)

O TPS é um material amigável ecologicamente, já que é de fonte renovável, podendo inclusive ser utilizado como fertilizante após seu descarte. Possui diversos atributos além da biodegradabilidade: é flexível e pode ser utilizado em diferentes processos de termoplastificação, inclusive com equipamentos padrão utilizados na manufatura de polímeros sintéticos. Esses processos incluem injeção e extrusão (NAFCHI *et al.*, 2013).

O amido termoplástico pode ser obtido por meio da ruptura da estrutura granular do amido orgânico, quando este é misturado com uma quantidade controlada de água, sujeito à altas temperaturas e forças mecânicas, na presença de plastificantes que não evaporam com facilidade durante o processo. A estabilidade, processamento e propriedades físicas do TPS dependem da natureza das zonas cristalinas e amorfas da estrutura dos grânulos (NAFCHI *et al.*, 2013).

Os plastificantes utilizados no processo de obtenção do amido termoplástico, diminuem a absorção de água, o que previne o material de tornar-se frágil. Além disso, permitem manter algumas propriedades mecânicas, como alongamento e resistência à tração.

Com o tempo de estocagem a fragilidade aumenta devido a retrogradação. Isto ocorre principalmente devido à absorção de água na matriz termoplástica, o que permite o realinhamento das cadeias do polímero, devido à presença de grupos de OH. Ainda é possível a identificação na retrogradação a formação de estruturas cristalinas, concebidas devido à recristalização da amilose em hélices simples e da irreversível cristalização da amilopectina. Com isso, estabelece-se a influência do processo de recristalização nas propriedades mecânicas do material termoplástico. Esta retrogradação afeta as propriedades mecânicas, por exemplo aumentando resistência à tensão e diminuindo alongamento, afetando a qualidade final do bioplástico (NAFCHI *et al.*, 2013).

2.5.1. Plastificantes

Os plastificantes podem ser adicionados aos materiais poliméricos para melhorar flexibilidade e maleabilidade de polímeros mais rígidos. Assim como os lubrificantes, os plastificantes reduzem as forças de atração entre as moléculas da cadeia polimérica, permitindo que elas “deslizem” umas sobre as outras. A vantagem é que os plastificantes não alteram a estrutura do material, mesmo alterando suas características físico-químicas (BANEGAS; SOUZA, 2011).

Para ser eficiente, a molécula do plastificante precisa ser solúvel e compatível com o polímero, já que a flexibilidade de materiais rígidos é alcançada pela ação destes dentro das cadeias poliméricas (BANEGAS; SOUZA, 2011).

Água e glicerol ($C_3H_8O_3$ - Figura 3) são os plastificantes mais utilizados no processamento do amido. O tipo e a quantidade de plastificante utilizado influencia nas temperaturas de fusão e decomposição do amido. Durante armazenagem, a quantidade de plastificante diminui devido à migração desse material da matriz para a superfície e para o ambiente, o que afeta as propriedades mecânicas (resistência tensão aumenta e alongamento diminui) (NAFCHI *et al.*, 2013).

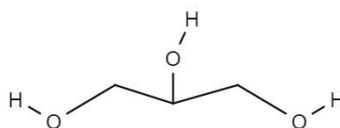


Figura 3 – Estrutura molecular do Glicerol

2.5.2. Ácido Cítrico

O ácido cítrico (AC)($C_6H_8O_7$) é um ácido orgânico natural com estrutura multicarboxílica, que pode ser observada na Figura 4, o qual pode ser utilizado como agente secundário de reticulação do amido.

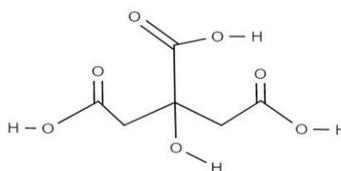


Figura 4 – Estrutura molecular do Ácido Cítrico

Seligra *et al.* (2016) demonstraram que a adição de AC a compostos à base de amido, melhora as suas propriedades de barreira e, que a eficácia da reticulação do amido pelo AC depende fortemente das condições de fabricação. O ácido cítrico possui esta capacidade de melhorar a reticulação, devido à grande quantidade de grupos hidroxila em sua cadeia. O uso do AC e outras substâncias são evidenciadas pela Tabela 4.

Tabela 4 – Utilização do AC para modificação do Amido

Autor	Amido (g)	Glicerol (m/v)	Ácido cítrico (m/m)	Temperatura (°C)
(OLSSON <i>et al.</i> , 2013)	25	5 até 30%	5 até 30%	100
(GHANBARZADEH <i>et al.</i> , 2011)	5	40%	0 até 20%	25
(SHI <i>et al.</i> , 2008)	10	20%	5 até 30%	95
(SHI <i>et al.</i> , 2007)	20	30%	0 até 40%	30

Água foi utilizada em todas as misturas.

Em seu estudo de blendas de TPS e polietileno linear de média densidade (PELMD) compatibilizadas, Miranda e Carvalho (2011) notaram que amostras sem a adição de ácido cítrico e com a menor concentração de ácido cítrico, 0,5%, apresentam fases com formato irregular, o que indica baixa adesão interfacial TPS/PELMD. A partir de 1% de ácido cítrico na fase TPS observa-se uma fase com forma globular de maior regularidade em relação às amostras com 0,5% e 0% de ácido cítrico, bem como a ausência de cavidades, evidenciando uma melhor adesão entre as fases de TPS e PELMD.

Uma possível representação do processo de reticulação do amido com AC e Glicerol pode ser visto na Figura 5.

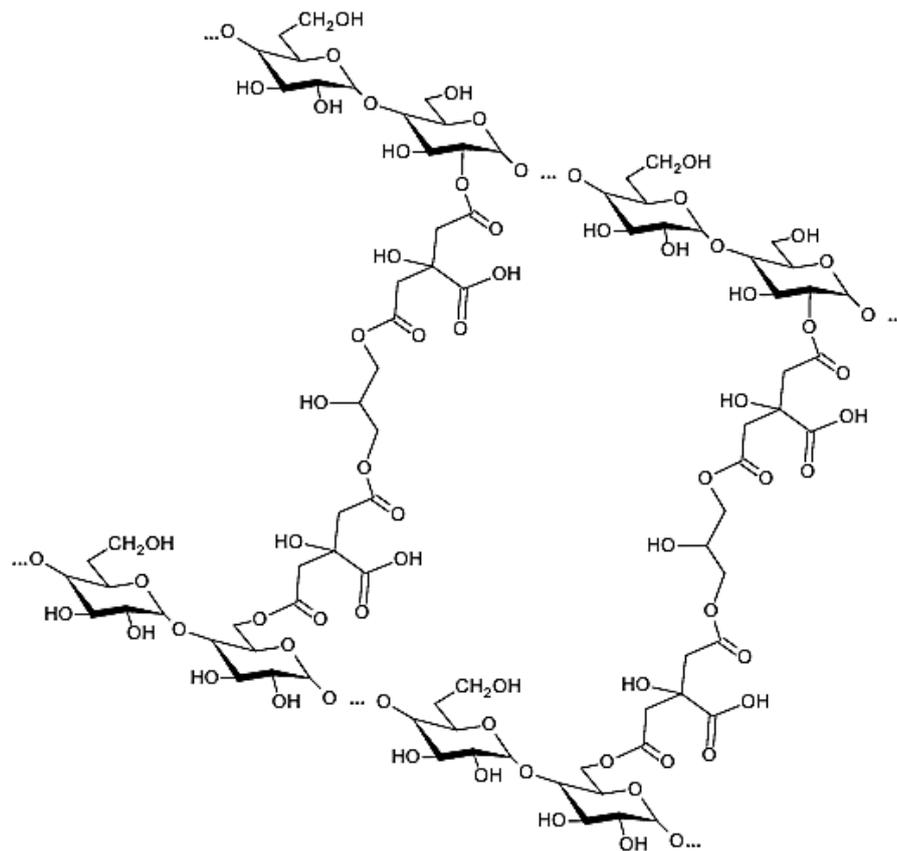


Figura 5 – Possível reticulação do amido com AC e Glicerol (SELIGRA *et al.*, 2016)

2.6. Blendas Poliméricas

Devido à susceptibilidade à água e sua elevada fragilidade, como citado anteriormente, o amido termoplástico apresenta certas limitações no seu uso. Por isso, uma das formas encontradas para melhorar essas propriedades é a composição do TPS com outros polímeros para dar origem a blendas poliméricas (MIRANDA; CARVALHO, 2011).

Segundo Wiebeck e Harada (2008), blendas poliméricas representam as misturas físicas ou mecânicas de dois ou mais polímeros, de forma que entre as cadeias moleculares dos diferentes polímeros só exista interação intramolecular secundária, ou que não haja qualquer reação química tradicional entre as cadeias moleculares dos polímeros diferentes.

Podem-se obter as blendas poliméricas dissolvendo os polímeros em solvente comum aos dois participantes e deixando o solvente evaporar posteriormente ou em um misturador, com uma temperatura de trabalho suficientemente alta a ponto de fundir ou amolecer os polímeros, sem causar a degradação dos dois. O desenvolvimento desse tipo de blenda é muito atrativo comercialmente, pois é capaz de reunir todas as propriedades necessárias para a aplicação final do produto polimérico (WIEBECK; HARADA, 2008).

2.7. Extrusão

A extrusão é o processo de fabricação de um manufaturado contínuo de polímero. A gama de produtos que advém deste processo estende-se de simples manufaturados como tubos, monofilamentos, placas e filmes até perfis complexos. Processamentos adicionais por sopro ou calandragem também são possíveis, e são realizados diretamente no semimanufaturado. Durante o processo de extrusão o material é completamente fundido e adquire uma nova forma, o que caracteriza o processo de extrusão como processo de moldagem (MICHAELI *et al.*, 1995).

Além da tarefa de moldagem de peças, a extrusão é o processo de fusão de polímeros mais eficiente e amplamente utilizado como processo de adição de corantes, aditivos ou outros preenchimentos na peça moldada. O processo de extrusão também pode ser empregado como mecanismo de fusão para outros processos de moldagem. Se a técnica for utilizada diretamente para moldagem de

componentes, uma ferramenta ou cabeçote de moldagem é posicionada no fim da máquina de extrusão (extrusora) e o processo é chamado de extrusão ou moldagem por extrusão (STRONG, 2000).

A extrusora é o nome que se dá ao componente padrão em todas as instalações e processos baseados em extrusão. Ela tem como finalidade produzir um fundido homogêneo do polímero alimentado e conduzi-lo com a pressão necessária através da ferramenta (MICHAELI *et al.*, 1995).

Um desenho esquemático do processo de extrusão pode visualizado na Figura 6.

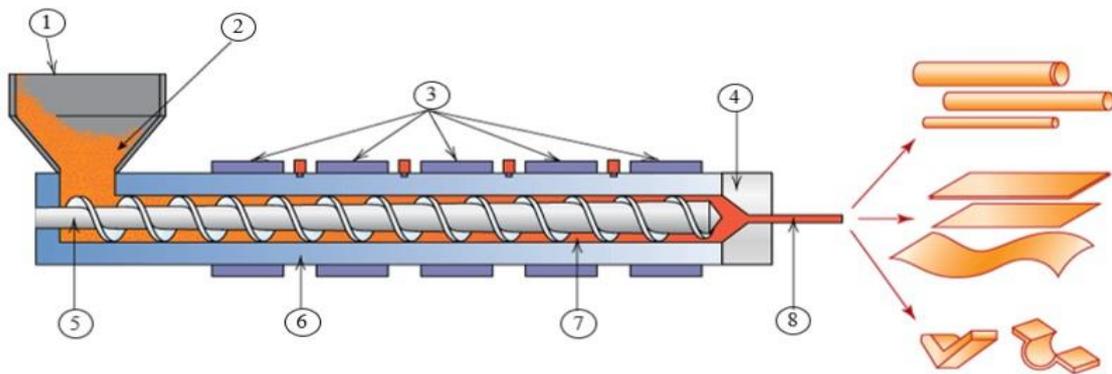


Figura 6 – (1) Funil de Alimentação (2) Pellets poliméricos (3) Trocadores de calor (4) Cabeçote extrusor (5) Rosca (6) Cilindro (7) Polímero fundido (8) Extrudado

Adaptado de: (TEODORO, 2016)

Em um processo normal de extrusão, o polímero em forma de grânulos ou pellets, além de outros materiais que farão parte da mistura, alimentam o equipamento por meio de um funil, o qual está posicionado sobre a rosca de extrusão. O material então é transportado pela rosca, a qual gira dentro do cilindro, nas regiões aquecidas. A combinação do calor externo com o calor gerado pelo atrito do material com a superfície da rosca funde o polímero (JR. *et al.*, 2014).

A rosca direciona o material à frente até o cabeçote de extrusão, o qual confere forma ao polímero fundido. Após ter sua forma determinada pelo cabeçote o material é imediatamente resfriado para que se solidifique. Com a conclusão do processo de resfriamento a geometria do extrudado continua a mesma, porém a

contração do material ocasiona uma redução dimensional leve do mesmo. O produto final da extrusora é uma peça contínua chamada de extrudado (STRONG, 2000).

2.7.1.Extrusão Reativa

A extrusão reativa, também conhecida como REX, está relacionada a mudanças químicas e enzimáticas durante o processo de extrusão de polímeros. Durante várias décadas a extrusão reativa vem sendo amplamente utilizada na modificação de polímeros sintéticos, com a finalidade de criar diversas resinas e termoplásticos. Posteriormente, a REX tornou-se importante na indústria de processamento de alimentos e na modificação de amido para fins não alimentícios. Sendo a técnica também utilizada para converter amido em glicosídeos e em copolímeros enxertados. Essas aplicações mostram que a REX é um método confiável e eficiente para modificar e fabricar melhores produtos à base de amido (NAFCHI *et al.*, 2013).

Outros estudos mostram que o amido pode ainda ser modificado antes do processo REX por diversos tratamentos como esterificação, esterificação e oxidação antes da termoplastificação para conseguir um elevado grau de substituição de grupos hidrofílicos OH por grupos hidrofóbicos. Esta substituição reduz a sensibilidade do amido à água e melhora suas propriedades mecânicas (NAFCHI *et al.*, 2013).

Durante a REX, as taxas de reação podem ser aumentadas muitas vezes por um meio homogêneo, alto nível de concentração de amido (60-80%), altas temperaturas de reação (70–140°C) e uma mistura mais eficiente (MOAD, 2011).

Temperaturas do processo de extrusão reativa para amido de baixo teor de amilose estão entre 70 - 80°C, já para o amido com alto teor de amilose (>50%) são entre 120 -140°C (MOAD, 2011).

Melhoras na extrusão reativa notadas com o uso de temperaturas mais altas e altos graus de cisalhamento pela mistura, podem estar relacionadas com o alto grau de gelatinização atingido (MOAD, 2011).

2.7.2. Compatibilização do Amido com Polietileno

A extrusão reativa é um método muito indicado para a modificação do amido termoplástico. Isso porque a extrusora possui um mecanismo de mistura excelente, que é perfeitamente adequado para processamento de líquidos muito viscosos, como o amido gelatinizado. Portanto, com a utilização da extrusão reativa, a modificação do amido pode ocorrer em um meio mais homogêneo. O design que a extrusora apresenta pode oferecer um bom controle sobre tempo de residência e fornece a possibilidade de adição (ou remoção) de reagentes e aditivos, durante o processo (MOAD, 2011).

O amido é um polímero hidroxifuncional e a maior parte do processo para sua modificação química depende da reatividade intrínseca do grupo de hidroxila. Por esse motivo a adição do agente tem importância crítica. Em particular para o caso da extrusão reativa, é necessário que o reagente seja adicionado à extrusora num ponto no qual o amido já se encontre completamente gelatinizado. O grupo de hidroxilas tem suas reações catalisadas por ácidos ou bases, entre eles podem-se incluir enxerto de epoxídicos, anidridos ou ésteres de vinila (MOAD, 2011).

Em seu estudo de compatibilidade de blendas de PELMD/Amido, Huang *et al.* (2005) concluíram que a presença de amido aumentou a taxa de biodegradação da blenda em 65% de perda de massa após um período de 2 semanas.

A incorporação do amido com o polietileno é utilizada como um meio de melhorar a biodegradabilidade de sistemas com polietileno, enquanto mantém as propriedades das blendas em um nível elevado (CHANDRA; RUSTGI, 1997).

2.8. Manufatura Aditiva

Manufatura aditiva é o termo geral para tecnologias que com base em uma representação geométrica cria objetos físicos por adição sucessiva de material. Estas tecnologias são atualmente utilizadas em várias aplicações na indústria de engenharia, bem como outras áreas da sociedade, tais como medicina, educação, arquitetura, cartografia e entretenimento (SFS-ISO/ASTM, 2016).

As tecnologias existentes de manufatura aditiva podem ser classificadas em sete categorias de processo: *powder bed fusion*, *directed energy deposition*, *material jetting*, *fused deposition modeling*, *binder jetting*, *vat polymerization* e *sheet*

lamination. Todas as categorias possuem suas respectivas subtecnologias, com algumas similaridades, mas também inúmeras diferenças, por exemplo forma de alimentação, tipo de energia utilizada no sistema, capacidade de processamento de multi-materiais e restrições no design (LILLE *et al.*, 2017).

Em meio às tecnologias de manufatura aditiva citadas anteriormente, a técnica de modelagem por fusão e deposição (FDM) se destaca por ser o método mais utilizado para a fabricação de peças de polímero com baixo custo, desperdício mínimo e facilidade de mudança de material (NING *et al.*, 2015).

No processo FDM (Figura 7), o filamento termoplástico é aquecido acima da sua temperatura de transição vítrea e é extrudado por meio do bocal a uma temperatura constante, seguindo um modelo de desenho auxiliado por computador CAD, para criar a peça (ALIHEIDARI *et al.*, 2017).

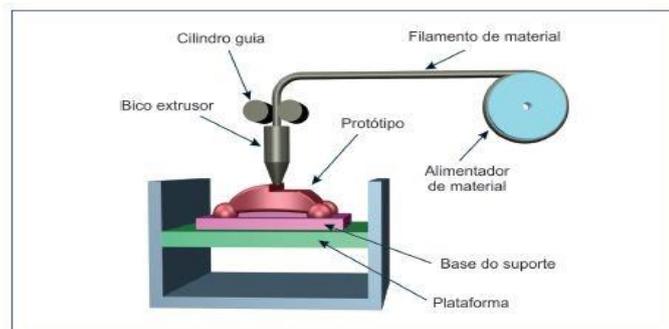


Figura 7 – Desenho esquemático processo FDM (MONTEIRO, 2017)

O cabeçote extrusor move-se ao longo do plano X-Y, com sua trajetória gerada pelo software e a ferramenta deposita a primeira camada sobre o leito de impressão, assim formando a base da peça. Quando a camada é finalizada, a plataforma de construção move-se para baixo, para que uma nova camada de material se forme a uma espessura pré-determinada (NING *et al.*, 2015).

Além disso, o material deve ligar-se ao aplicado anteriormente para que uma parte sólida possa se formar e permanecer nessa estrutura ao longo do processo (LEE *et al.*, 2017).

Atualmente, apenas filamentos termoplásticos são utilizados como matérias-primas em FDM, incluindo o ABS, poli (ácido láctico) (PLA), poli (tereftalato de etileno) modificado com Glicol (PETG). A FDM é geralmente utilizada para criar protótipos conceituais em estágios avançados de desenvolvimento de

produto, uma vez que as peças de termoplástico construídas apresentam propriedades mecânicas insuficientes para suporte de carga (NING *et al.*, 2015).

Algumas características técnicas dos filamentos utilizados na manufatura aditiva encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Características técnicas de filamentos para impressão 3D

Material	Produtor	Tolerância (mm)	Diâmetro (mm)	Temperatura de impressão (°C)
PLA	NatureWorks	+/- 0,05	1,75/2,85	195 a 220
ABS	F3DB	+/- 0,05	1,75/2,85	230 a 270
PETGs	Food Safety	+/- 0,05	1,75/2,85	235 a 255

Em ensaios realizados pelo Laboratório do SENAI-SP, a pedido da empresa 3D Lab, na data de 31/01/2017, foram obtidas algumas propriedades mecânicas dos materiais utilizados na impressão 3D, como mostrado nas Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 6 – Ensaio de tração segundo a Norma ASTM D638-14 em corpos de prova impressos

Propriedades	PLA	ABS Premium	PETG
Tensão de escoamento [MPa]	24,80	14,70	18,60
Modulo de elasticidade [MPa]	1896,00	1335,90	1067,90
Tensão de ruptura [MPa]	46,00	29,00	32,60
Alongamento [%]	3,69	7,08	7,74

Adaptado de (BRIAN, 2017).

Tabela 7 – Ensaio de dureza segundo a Norma ASTM 2240-05 em corpos de prova impressos

Propriedades	PLA	ABS Premium	PETG
Dureza Shore D	85	74	75

Adaptado de: (Brian, 2017)

O PLA é indicado para peças grandes e peças técnicas, com dimensional controlado, além de peças que serão expostas à esforço de abrasão, por possuir

dureza superficial elevada (Tabela 7) em comparação ao ABS e PETG. Além disso pode ser impresso em equipamentos fechados ou abertos e sem a necessidade de mesa aquecida.

O ABS é um material muito empregado na indústria. Por possuir resistência à temperatura e absorção de impactos torna-se um material apto para o processo FDM. O material possui dureza superficial baixa (Tabela 7), o que o torna abrasivo e fácil de lixar.

O PETG é um material muito resistente mecanicamente, quimicamente e a temperatura. Ele apresenta a facilidade de impressão do PLA aliado as propriedades do ABS. Além disso, ele tem alta resistência química, o que possibilita utilizá-lo em peças que vão sofrer interferência com algum reagente. Ele não apresenta contração após esfriamento, possibilitando a impressão de peças grandes.

3. METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os materiais, a descrição da preparação das composições e os métodos de análise de amido termoplástico aditivado com polietilenoglicol e ácido láctico por meio de extrusão reativa, assim como o de blendas de PELMD e amido termoplástico modificado.

3.1. Materiais

Para o presente trabalho foi utilizado o amido de milho híbrido regular em pó da marca Cargill (30% de amilose e 70% de amilopectina); glicerol P.A. bidestilado; ácido cítrico P.A. anidro, e polietilenoglicol Carbowax 4000 (Tabela 8), os dois últimos fornecidos pelo laboratório de reagentes analíticos Biotec. Os reagentes foram utilizados sem purificação. O polímero comercial utilizado para obtenção da blenda foi o Polietileno Linear de Média Densidade (PELMD) micronizado, da marca RubberOn, na cor preta, cujas propriedades estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 8 – Propriedades do PEG Carbowax 4000

Peso Molecular	Temperatura de Fusão (°C)	Viscosidade a 100°C (m ² /s)
3600 - 4000	59	0,0001404

Tabela 9 - Propriedades do PELMD

Índice de Fluidez (g/10min)	Densidade (g/cm ³)	Temperatura de Fusão (°C)
5,0	0,947	127

3.2. Composições

Conforme descrito no fluxograma da Figura 8, foi realizada uma série etapas para a obtenção de amostras de TPS modificado e das Blendas TPS/PELMD. O TPS foi obtido por extrusão reativa com o auxílio da extrusora mono-rosca da marca BGM EL-25, no laboratório do Núcleo de Pesquisas Tecnológicas (NPT) na UTFPR. A composição do TPS foi basicamente composta por Amido de Milho e Glicerol em uma relação mássica 70%/30%, o TPS

modificado foi obtido ao adicionar diferentes quantidades de Polietilenoglicol e Ácido Cítrico variando de 0 a 3%, Tabela 10.

As blendas com relação mássica 50/50 m/m foram obtidas por meio de uma segunda extrusão com o mesmo equipamento.

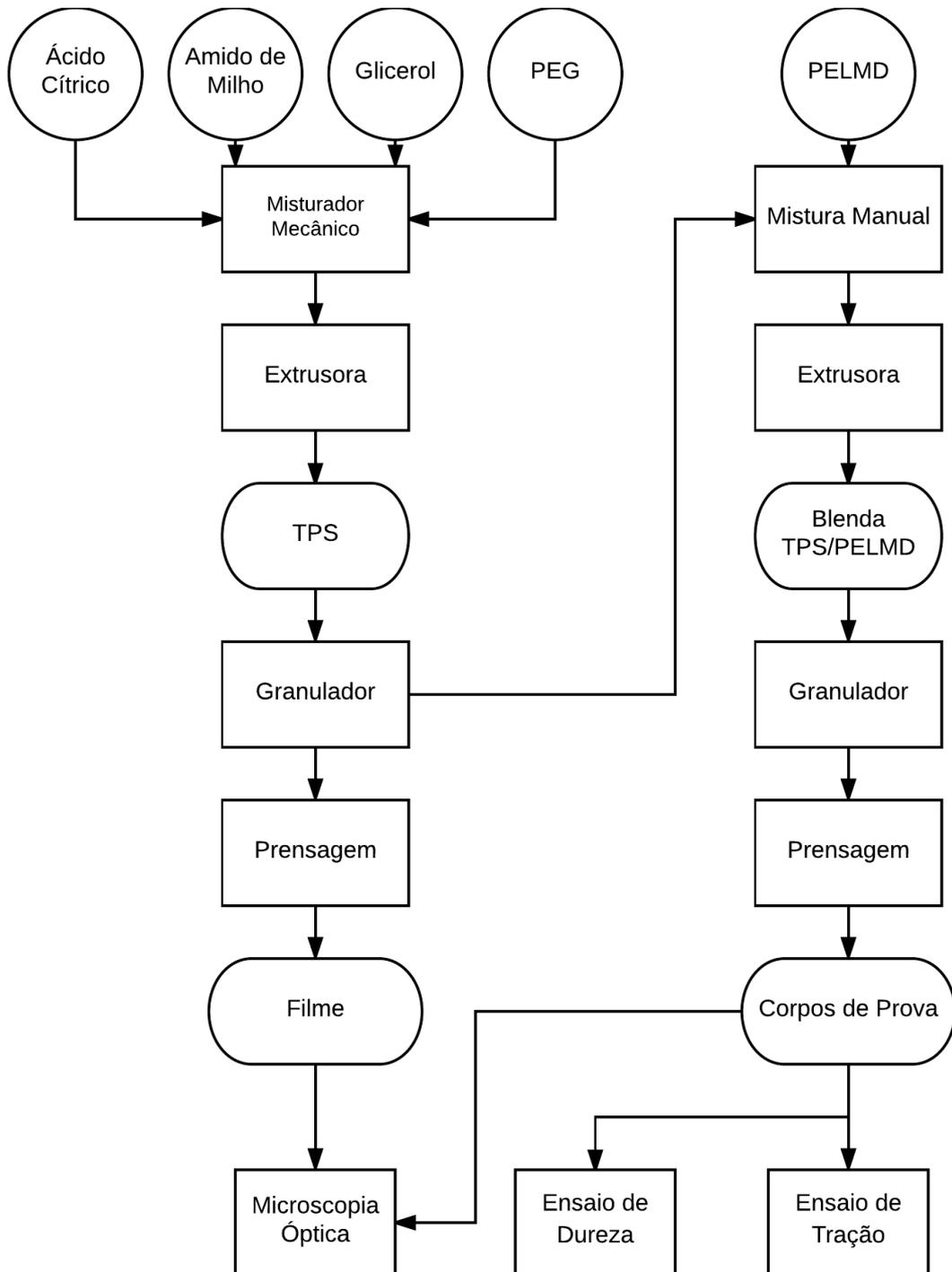


Figura 8 – Fluxograma com as etapas do projeto

Tabela 10 – Identificação das amostras de TPS modificadas e das respectivas blends

Identificação de amostras de TPS modificado	Proporção mássica amido / glicerol (%)	Poli(etil)enoglicol (%)	Proporção ácido cítrico (%)	Identificação das amostras de blenda
AM01	70 / 30	0,0	0,0	AM01-PE
AM02	70 / 30	3,0	0,0	AM02-PE
AM03	70 / 30	1,5	1,5	AM03-PE
AM04	70 / 30	3,0	3,0	AM04-PE
AM05	70 / 30	0,0	3,0	AM05-PE

A série de amostras (01 - 05) teve a quantidade mássica fixa de 70% de amido e 30% de glicerol, variando-se os aditivos com diferentes proporções de poli(etil)enoglicol e ácido cítrico, para que na próxima etapa seja verificada a influência na compatibilidade com o PELMD.

Para início da produção das amostras, o amido foi seco por 1 hora à 100°C, na estufa da marca Nova Ética, modelo 400/4NDE, no laboratório do NPT na UTFPR. O glicerol e o PEG foram aquecidos antes de serem misturados, por 15 minutos à 60°C na mesma estufa.

Inicialmente, foi combinado o PEG com o Glicerol, em seguida acrescentado o Ácido Cítrico (nas amostras que continham esse componente) e o amido de milho, adicionado por último sob agitação vigorosa com o auxílio de um misturador mecânico da marca Quimis, modelo Q250M1 (velocidade de, aproximadamente, 1000 rpm), conforme o fluxograma na Figura 8. As amostras ficaram com quantidade mássica total de, aproximadamente, 400g.

3.3. Conformação

Para cada etapa descrita no fluxograma, foram obtidas amostras diferentes.

3.3.1. Monofilamento e grânulos

Na extrusora, os compostos foram processados da zona de alimentação até o cabeçote de extrusão nas temperaturas de 70°C, 85°C, 100°C e 115°C, sendo a

velocidade da rosca mantida em uma média de 50 rpm, com resfriamento ao ar forçado com auxílio de um ventilador.

Posteriormente a esse processo, observou-se a produção do Amido Termoplástico (TPS). Após a extrusão, os monofilamento ou macarrões passaram pelo processo de granulação, com auxílio de um granulador disponível na própria extrusora.

Todas as composições obtidas foram devidamente armazenadas em sacos plásticos e etiquetadas conforme a Tabela 10.

Ao monofilamento obtido e transformado em grânulos foi adicionado o PELMD micronizado, e foi feita uma mistura manual das composições antes do material ser novamente extrudado. A composição da blenda em cada amostra foi de 50% de Polietileno e 50% do TPS modificado.

Na extrusora, os compostos foram processados da zona de alimentação até o cabeçote de extrusão nas temperaturas de 110°C, 130°C, 130°C e 110°C, sendo a velocidade da rosca a mínima permitida (40 rpm), com resfriamento ao ar.

A blenda extrudada foi submetida à um processo de moagem. Para isso foram utilizados dois liquidificadores: um industrial da marca Poli, modelo LB-15, para transformar o material em grânulos, e um liquidificador doméstico, utilizado para obter um material mais fino.

As amostras compostas somente por PELMD passaram pelos mesmos processos que as amostras da blenda TPS/PELMD, ou seja, foram extrudadas e granuladas com os mesmos parâmetros (temperatura, velocidade da rosca e equipamentos) aplicados as demais amostras.

3.3.2. Filme de TPS

Os grânulos das amostras de TPS obtidas foram prensadas à quente para obtenção de filme, foi utilizada a prensa hidráulica marca Carver, modelo 4122, a 115°C, com uma carga aproximada de 4 toneladas, por um período de 5 minutos à quente e 10 minutos resfriando. O equipamento se encontra no laboratório do NPT na UTFPR.

Para confecção dos filmes foi utilizado um molde constituído de duas chapas planas em latão e uma vazada em papelão, com 5 cavidades conforme Figura 9.

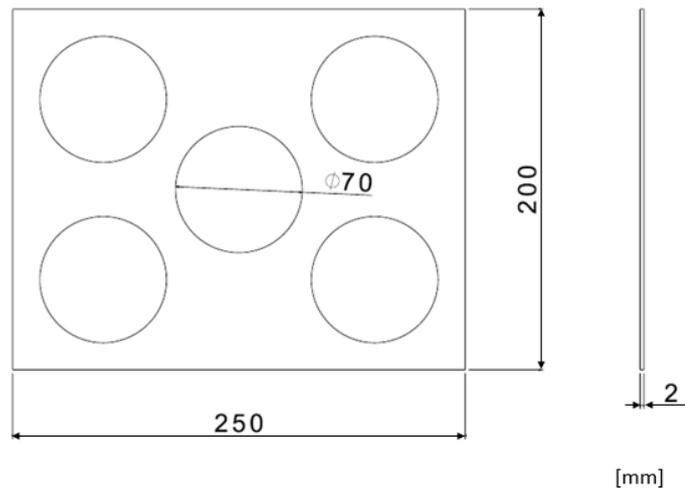


Figura 9 – Molde dos filmes de TPS

3.3.3. Corpos de Prova (Gravata)

Com a mistura em forma de pó, foi realizada uma prensagem à quente para obtenção dos corpos de prova, segundo a ASTM D638-14 (2014) utilizando a mesma prensa já citada na Subseção 3.3.2, com uma temperatura de 130°C, carga aproximada de 2 toneladas, por 5 minutos à quente e 10 minutos resfriando.

Foi utilizado um molde constituído de duas chapas planas e uma vazada, em latão, com a cavidade no formato do corpo de prova gravata, conforme Figura 10.

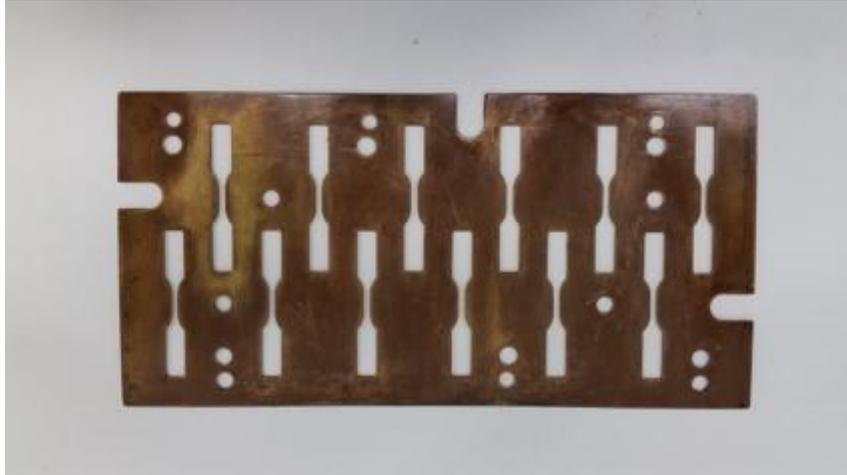


Figura 10 – Molde dos corpos de prova gravata

Os corpos de prova adquiridos tinham as dimensões dentro das tolerâncias da especificação do Tipo V da norma ASTM D638-14 (2014) conforme Figura 11.

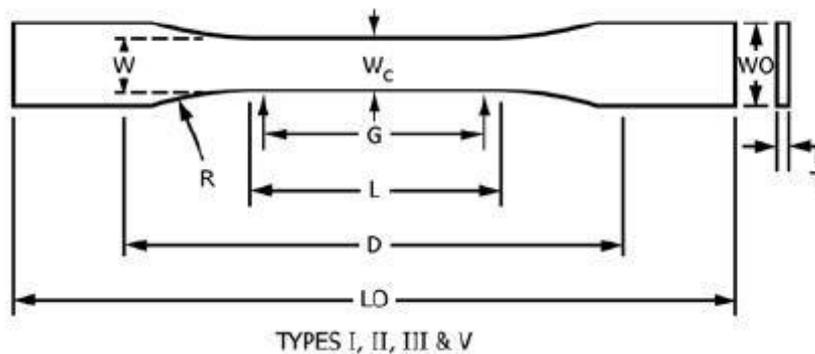


Figura 11 – Geometria corpo de prova (ASTM D638-14, 2014)

As dimensões dos corpos de prova são descritas na Tabela 11.

Tabela 11 – Dimensões dos corpos de prova, segundo a norma ATSM D638-14

	W	WO	T	L
	Largura seção	Largura Total	Espessura	Comprimento seção
Medidas Tipo V [mm]	$3,18 \pm 0,5$	$9,53 \pm 3,18$	≤ 4	$9,53 \pm 0,5$

Todos os corpos de prova obtidos foram devidamente armazenados em sacos plásticos e etiquetados conforme a Tabela 10.

3.4. Caracterização Das Amostras

3.4.1. Microscopia Óptica

A microscopia óptica foi realizada com o objetivo de avaliar a homogeneidade da blenda formada pelo PELMD e TPS modificado com PEG e/ou ácido cítrico, já que esse é um fator determinante para a aplicabilidade desejada do material. As análises foram realizadas com o equipamento da marca Olympus, modelo BX41, no laboratório do NPT na UTFPR Campus Curitiba.

As amostras foram submetidas à microscopia óptica sem nenhum tipo de preparação prévia.

3.4.2. Ensaio de dureza

Os ensaios de dureza foram realizados conforme a norma ASTM D2240–15 (2015), como forma de determinar a resistência ao desgaste superficial ou atrito dos corpos de prova. Foi utilizado um durômetro analógico do tipo Shore A, no laboratório do NPT na UTFPR - CT.

No ensaio de dureza Shore A, a carga utilizada foi de 1kg e o tempo de aplicação de carga foi de 15 segundos. A Figura 12 mostra o Durômetro Shore A utilizado.

Foram testados 7 corpos de prova de cada composição, sendo que as medições foram realizadas em cada extremidade do corpo de prova (2 de cada lado). Isso resultou em um total de 28 pontos para cada amostra.



Figura 12 – Durômetro Shore A

3.4.3. Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado conforme a norma ASTM D638-14 (2014), com o auxílio da máquina universal de ensaio EMIC DL10000, no laboratório do NPT na UTFPR-CT. Os seguintes parâmetros foram utilizados nos ensaios de tração: largura (W) e espessura (T) de cada corpo de prova e velocidade de 10 mm/min. A largura e a espessura das amostras foram medidas com auxílio de um paquímetro. A Figura 13 mostra um ensaio de tração finalizado na EMIC. A carga utilizada para o ensaio foi de 100kN.

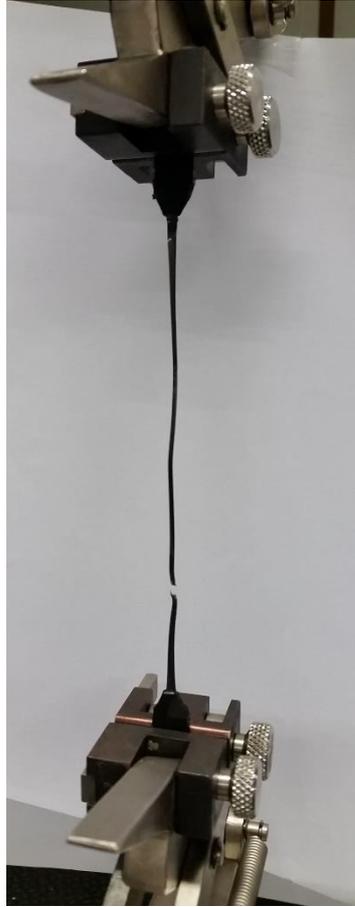


Figura 13 – Ensaio tração do PELMD

4. RESULTADOS

Neste capítulo são discutidos os resultados do presente trabalho, sendo expostas as falhas e suas origens, assim como os procedimentos que foram executados de maneira diferente da metodologia prevista originalmente. São fornecidos dados coletados, fotos e hipóteses formuladas durante a execução dos experimentos.

4.1. Obtenção de TPS Modificado

O amido é um material semicristalino muito sensível pois possui a temperatura de degradação menor do que a temperatura de fusão, além disso, para a obtenção de TPS é necessário um plastificante, no caso o escolhido foi glicerol, que a temperatura ambiente está no estado líquido. Assim os parâmetros do processo de extrusão, tais como: alimentação da rosca, resfriamento da região do funil, temperatura nas diferentes zonas e velocidade de rotação, afetam sensivelmente o produto final.

A alimentação da extrusora precisou ser feita com cuidado para que o material não se acumulasse na zona inicial assim, não causando problemas na alimentação da rosca com a plastificação e gelatinização prematura levando até ao travamento da rosca. Diante disso, foi preciso controlar o resfriamento da região imediatamente após o funil com alta vazão de água.

Temperaturas muito altas nas zonas iniciais, acima de 100°C, diminuíram muito a viscosidade do glicerol, plastificaram o material prematuramente gelatinizando-o e impediram que o composto fosse transportado pela rosca da extrusora formando uma barreira na primeira zona, fato este que ocasionou acúmulo de material dentro do cilindro e o travamento da rosca da extrusora.

Da mesma forma, temperaturas muito altas nas zonas de compressão e homogeneização acabaram por decompor a mistura de amido, como pode ser visto na Figura 14. Foi possível ainda observar a plastificação incompleta do material, devido à alta velocidade da rosca.



Figura 14 – Amostra que sofreu decomposição durante processo de extrusão (AM03)

Amostras que continham polietilenoglicol em sua composição tiveram dificuldade em ser transportadas pela rosca, pois o polietilenoglicol funcionava como lubrificante externo, ou seja, lubrificou a parede do cilindro da extrusoras fazendo com que a rosca patinasse. Não foi possível passar a concentração igual ou maior que 5% de PEG, ocasionando o travamento da rosca e a sua retirada forçada para limpeza. A rosca com o material queimado pode ser vista na Figura 15.



Figura 15 – Rosca retirada após a tentativa de passar a composição maior que 5% de PEG

Assim a ideia original de substituir parcialmente ou totalmente a glicerol por PEG não pode ser executada. Optou-se, então, por acrescentá-la como aditivo, tal como o ácido cítrico, ou seja, em concentrações menores do que 5%.

Os monofilamentos ficaram homogêneos, translúcidos e não apresentavam amido não plastificado, entretanto nenhuma composição pôde ser estirada diretamente depois de ser obtida, já os monofilamentos ficaram muito frágeis, permanecendo com diâmetro médio de 2mm. Um exemplo de monofilamento contínuo extrudado (AM01) e seus respectivos grânulos são apresentados nas Figura 16 e Figura 17, respectivamente.



Figura 16 – Exemplo de monofilamento obtido (AM01)



Figura 17 – Exemplo de grânulos obtidos (AM01)

O objetivo inicial era realizar a etapa de moldagem à quente logo após a granulação do TPS modificado, para verificar qual amostra apresentava a gelatinização total do material por microscopia óptica de transmissão. Entretanto, o planejamento foi prejudicado devido à uma falha no controlador da temperatura de uma das chapas da prensa hidráulica. Para não afetar o tempo de execução do projeto, a equipe optou por alterar a metodologia a ser executada.

Portanto, decidiu-se tentar realizar um ensaio de tração de acordo com a norma ASTM D2256/D2256M – 10 (2010), para verificar as propriedades mecânicas do extrudado. Porém, o material apresentou fragilidade elevada não possibilitando a realização do teste, já que a amostra rompia-se antes mesmo do início do ensaio.

Após o conserto da prensa foi possível a obtenção dos filmes de TPS modificado (Figura 18) para análise posterior por microscopia óptica de reflexão.

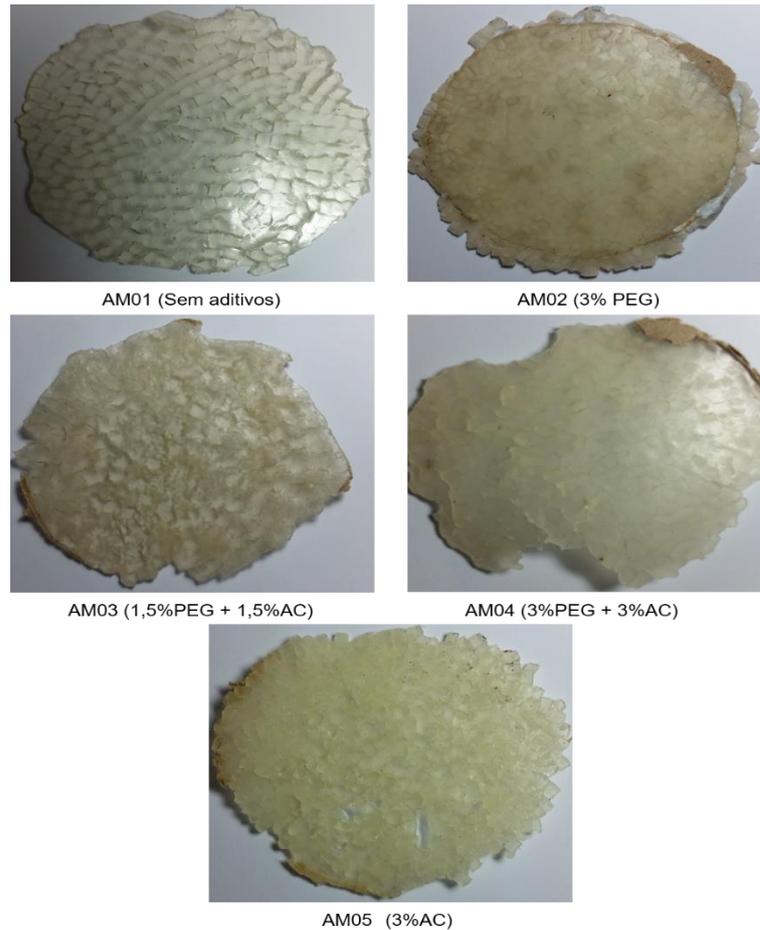


Figura 18 – Filmes de TPS obtidos

4.2. Blendas de TPS/PELMD

Com o tempo mais curto optou-se pela obtenção da blenda de PELMD com todas as composições de TPS modificados. Esperava-se que o produto teria sua fragilidade reduzida. Entretanto, o polietilenoglicol não atuou como agente plastificante, nem como agente compatibilizador entre TPS e PELMD da forma que era esperado. Por isso, a homogeneidade da composição não foi obtida com sucesso.

Foi constatada uma grande heterogeneidade no material obtido após a mistura com o PELMD. Neste caso, foi possível observar, sem a ajuda de microscópio, que o TPS havia formado uma segunda fase. O PELMD apresentou durante a extrusão uma vazão maior do que a do TPS, dando a impressão que o

este foi arrastado e não misturado ao PELMD. O resultado dessa extrusão pode ser observado na Figura 19.



Figura 19 – Extrudado da composição AM03-PE

Assim sendo não foi possível obter o monofilamento da blenda. Em razão disso, granulou-se as amostras (Figura 20 e Figura 21), para a obtenção de corpos de prova e realizou-se as análises de resistência à tração, dureza e homogeneização do material.



Figura 20 – Grânulos da composição AM03-PE



Figura 21 – Blenda AM03-PE com granulação fina

4.3. Microscopia Óptica das Amostras de TPS Modificado

A observação das amostras no microscópio óptico por transmissão não foi possível devido à pouca transparência das amostras, com exceção da amostra AM01, assim foi realizado a análise por reflexão.

Na Figura 22, nota-se a diferença entre as composições preparadas. A temperatura de 115 °C pareceu inadequadamente baixa, pois não houve a completa fusão dos grânulos. Além disso, a forma de preparação das misturas contribuíram para a não homogeneização do filme, principalmente para amostras AM03, AM04 e AM05 que apresentam uma quantidade relativamente grande de material não fundido e poros. Por esse motivo, pode-se sugerir que a temperatura de fusão dessas amostras é certamente maior do que a utilizada. A AM01, apesar de não estar completamente homogênea, é a que aparenta maior transparência e maior homogeneidade.

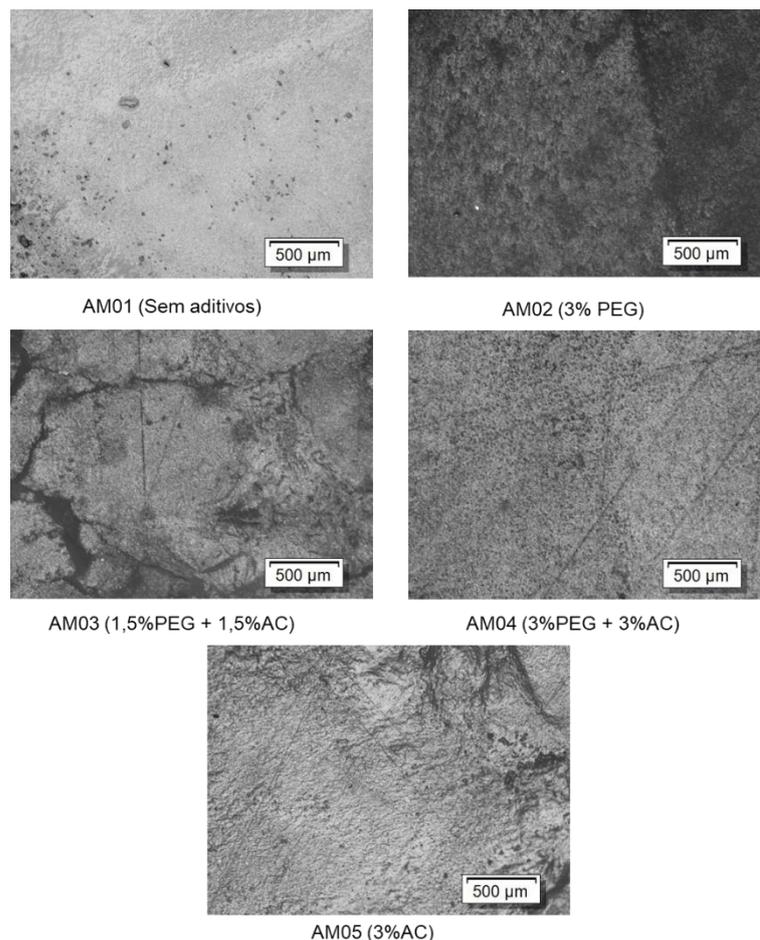


Figura 22 – Microscopia Óptica de Reflexão das amostras de TPS modificados

4.4. Microscopia Óptica das Blendas de TPS/PELMD

A observação das amostras ao microscópio óptico de reflexão foi realizada com o objetivo de analisar a homogeneidade obtida entre as fases TPS/PELMD (Figura 23).

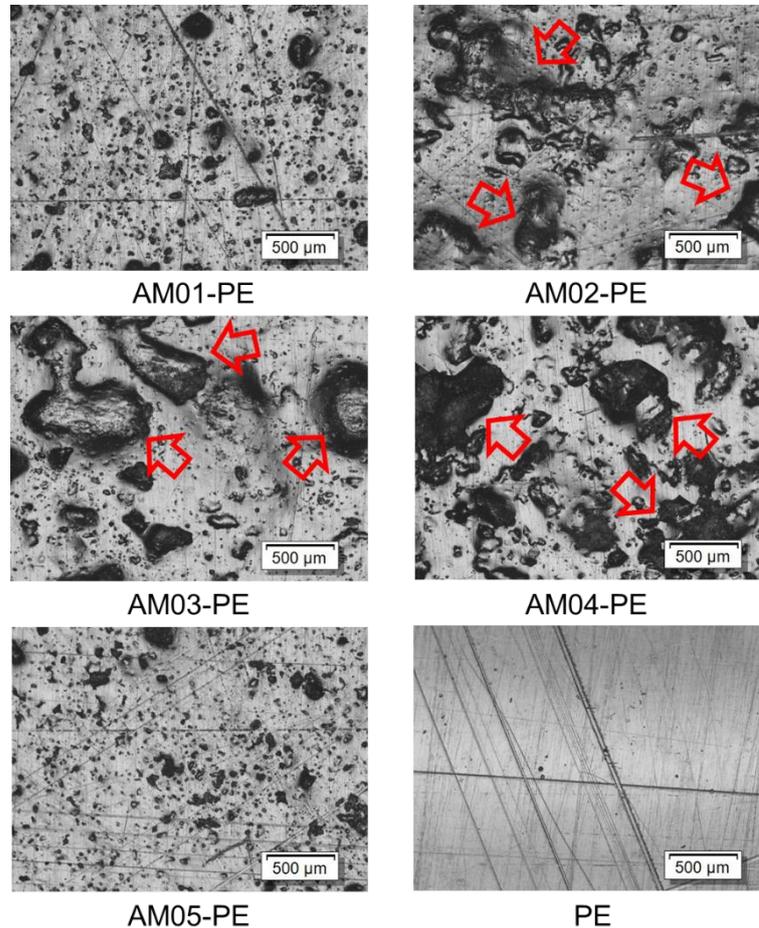


Figura 23 – Microscopia Óptica de Reflexão do PE puro e das Amostras com adição de PELMD

Nos resultados obtidos para as composições foi possível notar presença de aglomerados de amido de milho que não se homogeneizaram (setas representadas na Figura 23), quando comparadas com as fotos obtidas do polietileno.

Aparentemente as amostras com maior número de heterogeneidades são a AM02-PE, AM03-PE e AM04-PE, ou seja, as que possuem polietilenoglicol na composição, sendo ele na quantidade de 3%, 1,5% e 3%, respectivamente (além da proporção fixa de 70:30 de amido de milho para glicerol e, no caso da 02 e 03, ácido cítrico na mesma proporção do PEG). Sendo assim, foi possível dizer que o polietilenoglicol não foi um fator contribuinte para a adesão entre as fases.

A AM01-PE possui uma aparência muito semelhante à AM05-PE. Aparentemente, ambas amostras apresentam uma dispersão maior da fase amido de milho, quando comparadas com as composições que contêm PEG. Entretanto o estudo de Miranda e Carvalho (2011), conforme foi citado na Seção 2.5.2, afirma que os materiais preparados com concentração de ácido cítrico entre 0 – 5% apresentaram baixa adesão interfacial TPS/PELMD. Baseando-se nas as amostras AM01-PE e AM05-PE não é possível confirmar ou contrapor essa conclusão. Porém essas duas amostras podem nos indicar que houve maior homogeneização entre as fases sem a presença de PEG.

Essas observações indicam que o ácido cítrico é um componente que pode contribuir para a homogeneização dos componentes, porém não de forma expressiva. Já o polietilenoglicol não apresentou nenhuma compatibilidade com a composição desenvolvida, agindo de maneira oposta à esperada inicialmente.

4.5. Ensaio de Dureza

O gráfico da Figura 24, apresentado abaixo, mostra os dados obtidos por meio do ensaio de Dureza Shore A.

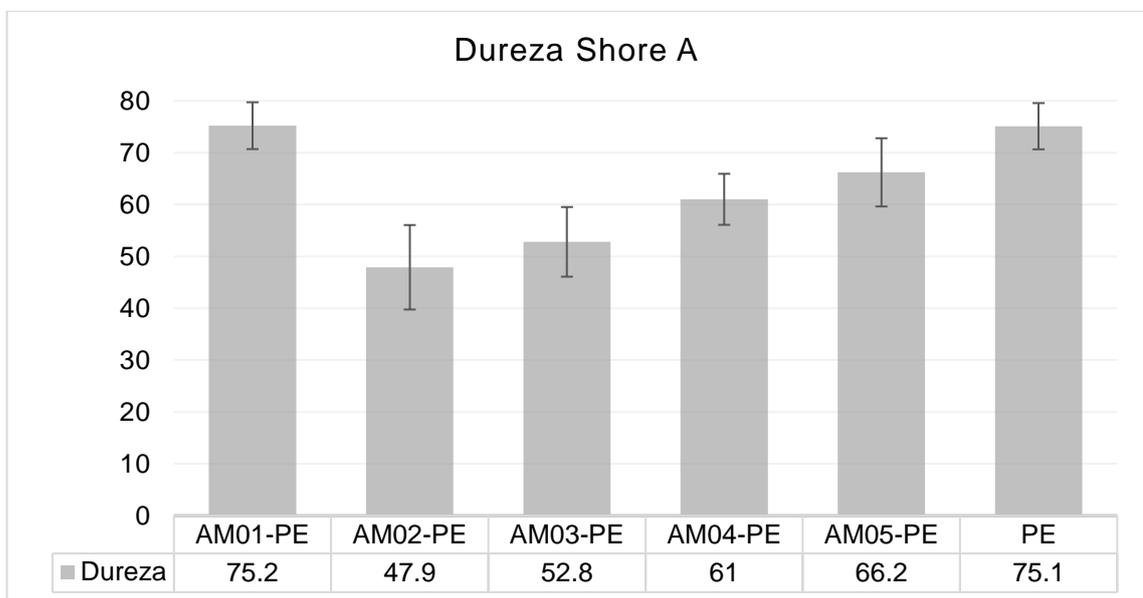


Figura 24 – Gráfico do ensaio de dureza Shore A das amostras com PELMD

A partir dos dados adquiridos, fica evidente que a amostra AM01-PE possui uma dureza muito semelhante aos corpos de prova feitos somente com polietileno. Além dessa, a AM05-PE também apresenta uma dureza próxima ao valor obtido pelo polietileno (levando em consideração o desvio padrão calculado

para cada amostra, os valores obtidos com a AM05-PE estão dentro da média estatística dos corpos de prova da amostra PE). Esses resultados dão uma base quantitativa para as afirmações realizadas na Seção 4.3, onde presumiu-se que as amostras AM01-PE e AM05-PE são as mais semelhantes com a amostra feita somente com polietileno.

4.6. Ensaio de Tração

Os valores que serão apresentados abaixo foram obtidos de acordo com os resultados aferidos pelo equipamento no qual os testes foram realizados.

A Figura 25 apresenta a média das tensões máximas de todos os corpos de prova testados. Pode-se notar que os valores das tensões não variam de forma expressiva entre as amostras. Isso quer dizer que, estatisticamente, os corpos de prova nos quais foram adicionados "aditivos" (ácido cítrico e polietilenoglicol) não apresentaram alterações nas tensões suportadas.

Os resultados obtidos no ensaio de tração são uma indicação de que não houve a compatibilização do TPS com o polietileno. Entretanto, isso não quer dizer que antes da etapa de adição do polietileno não tenham ocorrido diferenças entre as amostras obtidas (em termos de resistência à tração).

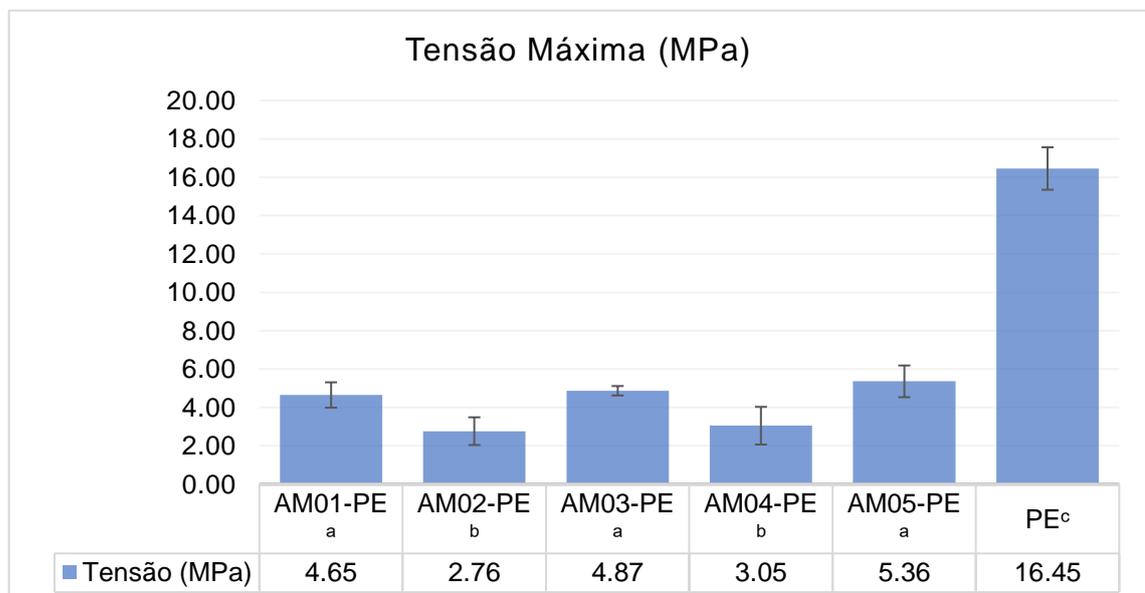


Figura 25 – Gráfico das tensões máximas das amostras das blendas e de PELMD

Para a utilização em manufatura aditiva, busca-se um material rígido que apresente uma deformação plástica quando aquecido, para que seja possível obter

um monofilamento com o diâmetro especificado. O Módulo de Elasticidade (MOE) indica o quanto um material é rígido. Nos ensaios de tração realizados pela equipe em termos de valor médio, o maior módulo de elasticidade obtido foi de somente 19,36 MPa, com a amostra AM03-PE (1,5 % PEG + 1,5 % AC), entretanto, não parece haver diferença estatística significativa entre as médias das blendas, pois a média de uma amostra de blenda está dentro de ± 1 (um) desvio padrão do valor encontrado para a outra blenda, conforme pode ser visto no gráfico da Figura 26.

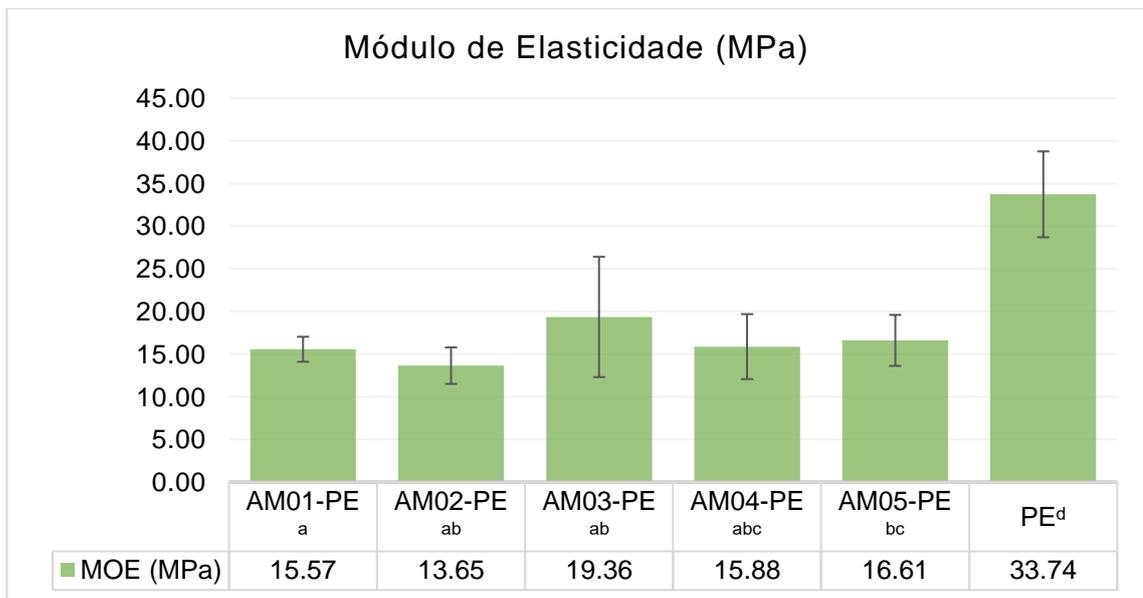


Figura 26 – Gráfico do módulo de elasticidade das blendas e de PELMD

Quando comparado com o módulo de elasticidade do ABS apresentado na Tabela 6, a diferença é muito expressiva. O valor do MOE para o ABS é de 1336 MPa. Isso significa que o melhor valor atingido nos ensaios deste trabalho, ainda são muito menores do que os esperados.

Pode-se observar no gráfico da Figura 27 os valores de Módulo de Ruptura (MOR) obtidos com o ensaio de tração.

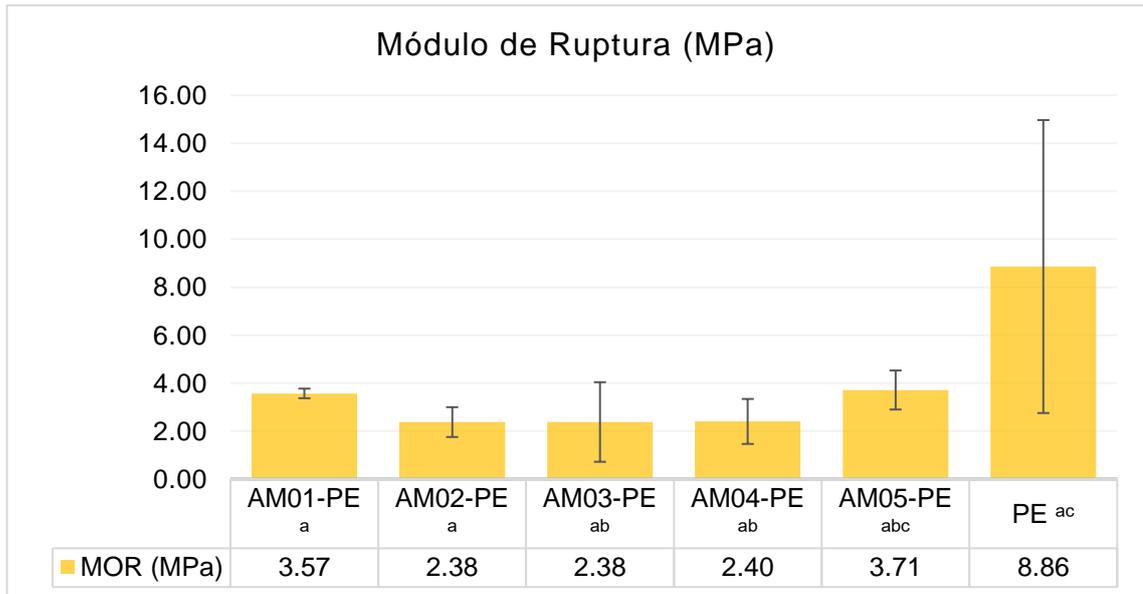


Figura 27 – Gráfico do módulo de ruptura das blendas e de PELMD

A amostra que apresentou maior valor médio de MOR foi a AM05-PE (3 % AC), com 3,71 MPa, porém não parece haver diferença estatística significativa entre as médias das blendas. Contudo, esse valor ainda é muito mais baixo do que seria esperado para um material usualmente utilizado em impressão 3D. Isso porque o valor de MOR do ABS é 29 MPa, de acordo com os ensaios realizados por Brian, (2017). O desvio padrão demonstrado no gráfico da amostra formada somente por PELMD pode ser justificado pelo modo de preparação do corpo de prova, pequenas lacerações e rebarbas nos corpos de prova podem influenciar significativamente nos resultados obtido.

Por fim é possível realizar a comparação dos parâmetros de deformação máxima obtidos no presente trabalho (Figura 28) e dos descritos na Seção 2.8. Os materiais utilizados para manufatura aditiva apresentam resultados de deformação menores que as das amostras produzidas. Já se sabia que o TPS era frágil, então, buscou-se na blenda com PE aumentar a sua tenacidade e a sua capacidade de deformar plasticamente para a formação de monofilamento. Por esse motivo, não era necessário que as blendas apresentassem elevado alongamento a temperatura ambiente. A amostra AM02-PE foi a que mostrou menor alongamento, com valor médio de 33,29%, muito maior do que o valor obtido por Brian (2017) com o corpo de prova feito de PETG (Tabela 6) de 7,74%. A amostra AM04-PE apresentou um

valor de 141,6% de deformação na ruptura, esta média é maior do que 1 desvio padrão das outras blendas. Assim, ao menos neste quesito, foi obtido sucesso.

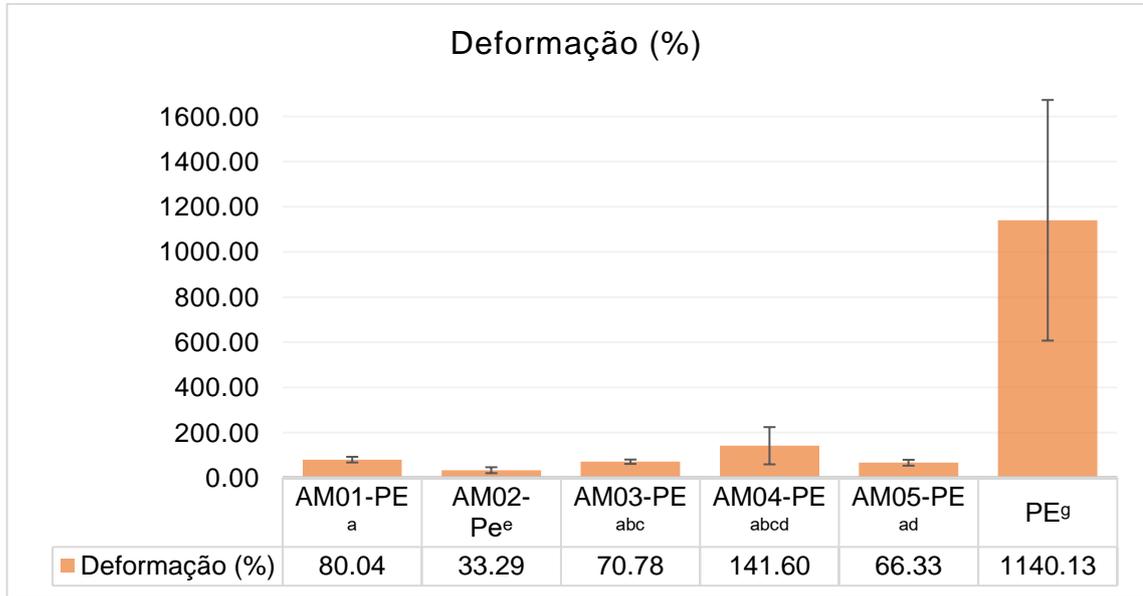


Figura 28 – Gráfico da deformação máxima das blendas e de PELMD

Infelizmente os desvios padrão do ensaio de tração foram muito grandes, isto pode estar relacionado a temperatura inadequada de conformação e ao acabamento do corpo de prova obtido, conforme pode ser visto na Figura 29. Os resultados apresentados corroboram com a afirmativa de que não houve compatibilidade entre a composição de TPS modificado e o Polietileno. O ácido cítrico e o polietilenoglicol não agiram tão efetivamente para promover a melhora da adesão entre as fases da blenda. Porém a blenda apresentou resistência suficiente para ser ensaiado e deformação plástica a temperatura ambiente.

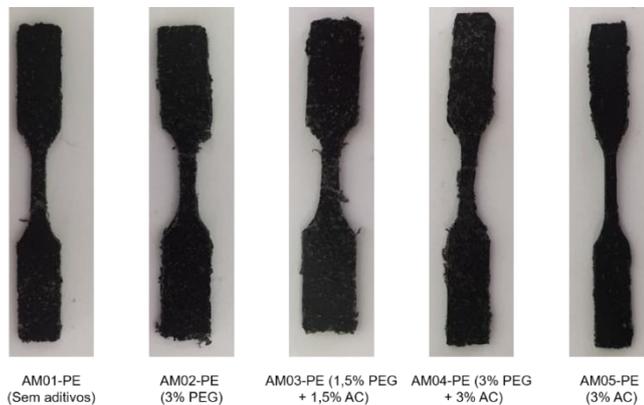


Figura 29 – Corpos de prova após o ensaio de tração

4.6.1. Teste t de Student

Foi realizado um teste t estatístico de Student, com nível de significância de 5%, com todos os resultados obtidos nos testes do ensaio de tração. De acordo com este teste, as amostras AM01-PE (sem aditivo), AM03-PE (1,5% PEG + 1,5% AC) e a AM05-PE (3% AC) apresentaram médias iguais de tensão máxima, do ponto de vista estatístico. Além disso, AM01-PE (sem aditivo), AM03-PE (1,5% PEG + 1,5% AC), AM04-PE (3% PEG + 3% AC) e a AM05-PE (3% AC) apresentam médias de deformação iguais, segundo o mesmo teste t de Student.

Para o módulo de elasticidade, as amostras que apresentaram médias estatisticamente iguais são AM01-PE (sem aditivo), AM02-PE (3 % PEG), AM03-PE (1,5% PEG + 1,5% AC) e AM04-PE (3% PEG + 3% AC). Já no módulo de ruptura, AM01-PE (sem aditivo), AM03-PE (1,5% PEG + 1,5% AC), AM05-PE (3% AC) e a amostra composta por PE puro.

O fato das médias serem estatisticamente iguais demonstram que não há uma diferença significativa entre os resultados obtidos e por esse motivo essas amostras não podem ser comparadas entre si. Todos os resultados obtidos no teste t de Student estão apresentados no Apêndice A.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a avaliação dos resultados encontrados neste trabalho, nas condições analisadas, pôde-se concluir que:

- Foi possível obter um monofilamento homogêneo por extrusão reativa, porém não foi possível tracioná-lo de modo a obter um monofilamento de 1,75 mm de diâmetro. Se esperava com as blendas TPS/PELMD obter um monofilamento por extrusão, entretanto, este se apresentou quebradiço e heterogêneo com fratura do fundido.
- O polietilenoglicol Carbowax 4000 se demonstrou um eficiente agente compatibilizante para o TPS e o PELMD, por esse motivo a formação de 2 fases no qual o TPS se apresentava mal distribuído.
- A partir dos resultados de ensaio de tração, concluiu-se que o uso de aditivos na composição não apresentou o efeito esperado, como o aumento do módulo e da resistência à tração do PELMD. Apenas a deformação máxima foi maior do que as dos materiais usados para impressão 3 D.
- Em relação ao ensaio de dureza, pode-se dizer que as amostras AM01-PE e AM05-PE estão compatíveis com os resultados obtidos somente com polietileno. O que pode indicar que a blenda TPS/PE está mais homogênea nesses dois casos.
- As amostras produzidas não apresentam propriedades mecânicas mínimas necessárias para sua utilização na indústria de manufatura aditiva. Chegou-se a essa conclusão ao comparar as resistências à tração do ABS, PLA e PETG (polímeros mais comumente utilizados na produção de monofilamento para impressão 3D) com a resistência à tração do composto obtido neste trabalho.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a fabricação dos corpos de prova e análise dos resultados, pode-se fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Testar outros aditivos ou um polietilenoglicol com massa molecular menor, líquido a temperatura ambiente.
- O índice de fluidez do PE ideal deve ser semelhante ao índice de fluidez do TPS obtido. O polietileno de média densidade utilizado apresentava um índice de fluidez de 5g/10 min de acordo com o fornecedor.
- Realizar ensaios como índice de fluidez, calorimetria, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho das amostras de TPS para análise de compatibilidade com o material, com o qual deseja-se produzir blenda.
- Utilização de uma extrusora dupla rosca. O equipamento com duas roscas promove maior atrito nos componentes da amostra, o que poderia favorecer a maior homogeneização do amido com o glicerol e também a adesão entre as fases TPS/PELMD, na segunda etapa.
- Melhorar o método de mistura para obtenção da blenda utilizando equipamento de alto cisalhamento afim de melhorar a compatibilidade dos componentes.

REFERÊNCIAS

- ABNT/NBR 15448-1. **EMBALAGENS PLÁSTICAS DEGRADÁVEIS E/OU RENOVÁVEIS - PARTE 1: TERMINOLOGIA**. Brasil, 2008.
- ALIHEIDARI, N.; TRIPURANENI, R.; AMELI, A.; NADIMPALLI, S. Fracture resistance measurement of fused deposition modeling 3d printed polymers. **Polymer Testing**, v. 60, p. 94–101, 2017.
- ASTM D2240–15. **Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness**. United States, 2015.
- ASTM D2256 / D2256M – 10. **Standard Test Method for Tensile Properties of Yarns by the Single-Strand Method**. ASTM Inc., West Conshohocken, PA, 2010.
- ASTM D638-14. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. United States, 2014.
- BANEGAS; SOUZA, R. **Estudos em filmes formados por PVC e agentes plastificantes: estabilidade, morfologia, propriedades térmicas e mecânicas**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.
- BRIAN. **CONHEÇA AS PROPRIEDADES TÉCNICAS DOS MATERIAIS PARA IMPRESSORA 3D**. 2017. Disponível em: <<https://3dlab.com.br/propriedades-dos-materiais-para-impressora-3d/>>. Acesso em: 01.11.2017.
- CALLISTER, J. W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. Rio de Janeiro, RJ, BR: LTC, 2008.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 56, n. 2, p. 185 – 202, 1997.
- DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. da. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, SciELO Brasil, v. 39, n. 3, p. 945 – 954, 2008.

EBEWELE, R. O. **Polymer science and technology**. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press LLC, 2008.

ENDRES, H.-J. *et al.* Até que ponto os bioplásticos são convenientes do ponto de vista ecológico. **Plástico Industrial**, Ano-19, n. 222, p. 18–23, 2017.

FASSA, A. G.; FACCHINI, L. A.; DALL'AGNOL, M. M. Trabalho e morbidade comum em indústria de celulose e papel: um perfil segundo setor. **Cadernos de Saúde Pública**, scielo, v. 12, p. 297 – 307, 09 1996. ISSN 0102-311X. Disponível em: www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-1X1996000300003&nrm=iso.

FERREIRA, E.; UFCG, C. G.; LIMA, I.; CANEDO, E. Blendas ecoflex-amido termoplástico: Efeito da adição de um extensor de cadeia. In: 22º CBECIMAT - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. Natal, RN, Brasil, 2016. p. 8.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 229 – 235, 2011.

GODOY, A. **Quais são os tipos de Impressão 3D?** 2016. Disponível em: <http://escoladeimpressao3d.com.br/quais-sao-os-tipos-de-impressao-3d/>. Acesso em: 01.05.2017.

HENRIQUE, C. M.; EVANGELISTA, R. M. Processamento mínimo de cenouras orgânicas com uso de películas biodegradáveis. **Publicatio UEPG: Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharias**, v. 12, n. 03, p. 7 – 14, 2006.

HUANG, C.-Y.; ROAN, M.-L.; KUO, M.-C.; LU, W.-L. Effect of compatibiliser on the biodegradation and mechanical properties of high-content starch/low-density polyethylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 1, p. 95 – 105, 2005.

INNOCENTINI-MEI, L. H.; MARIANI, P. D. S. C. **Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis (PADs)**. Campinas, SP, BR: CNPq, 2005.

JR., J. R. W.; III, E. M. M.; JR., H. F. G. 1 - extrusion process. In: WAGNER, J. R.; MOUNT, E. M.; GILES, H. F. (Ed.). **Extrusion (Second Edition)**. Second edition. Oxford: William Andrew Publishing, 2014, (Plastics Design Library). p. 3 – 11.

LEE, J.-Y.; AN, J.; CHUA, C. K. Fundamentals and applications of 3d printing for novel materials. **Applied Materials Today**, Elsevier, v. 7, p. 120–133, 2017.

LILLE, M.; NURMELA, A.; NORDLUND, E.; METSÄ-KORTELAJAINEN, S.; SOZER, N. Applicability of protein and fiber-rich food materials in extrusion-based 3d printing. **Journal of Food Engineering**, v. 159, p. 20 – 27, 2017.

MARQUES, K. **Manufatura aditiva: o futuro do mercado industrial de fabricação e inovação**. 2014. Disponível em: <http://www.eesc.usp.br/portaleesc/index.php?option=com_content&view=article&id=1934:manufatura-aditiva-o-futuro-do-mercado-industrial-de-fabricacao-e-inovacao&catid=115&Itemid=164>. Acesso em: 13.05.2017.

MICHAELI, W.; GREIF, H.; KAUFMANN, H.; VOSSEBÜRGER, F.-J. **Tecnologia dos Plásticos**. São Paulo, SP, BR: EDGAR BLÜCHER, 1995.

MIRANDA, V. R.; CARVALHO, A. J. F. de. Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 353–360, 2011.

MOAD, G. Chemical modification of starch by reactive extrusion. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 2, p. 218 – 237, 2011.

MONTEIRO. **Maior Velocidade em Impressoras 3D de FDM**. 2017. Disponível em: <<http://impressao3dprinter.com.br/blog/2017/04/06/maior-velocidade-em-impressoras-3d-de-fdm/>>. Acesso em: 14.05.2017.

NAFCHI, A. M.; MORADPOUR, M.; SAEIDI, M.; ALIAS, A. K. Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. **Starch-Stärke**, Wiley Online Library, v. 65, n. 12, p. 61–72, 2013.

NING, F.; CONG, W.; QIU, J.; WEI, J.; WANG, S. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling. **Composites Part B: Engineering**, Elsevier, v. 80, p. 369–378, 2015.

OLSSON, E.; HEDENQVIST, M. S.; JOHANSSON, C.; JÄRNSTRÖM, L. Influence of citric acid and curing on moisture sorption, diffusion and permeability of starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 2, p. 765 – 772, 2013.

SELIGRA, P. G.; JARAMILLO, C. M.; FAMÁ, L.; GOYANES, S. Biodegradable and nonretrogradable eco-films based on starch–glycerol with citric acid as crosslinking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 66 – 74, 2016.

SENNA, M. M.; HOSSAM, F. M.; EL-NAGGAR, A. W. M. Compatibilization of lowdensity polyethylene/plasticized starch blends by reactive compounds and electron beam irradiation. **Polymer Composites**, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 29, n. 10, p. 1137–1144, 2008.

SFS-ISO/ASTM 52900. **Additive Manufacturing e General Principles - Terminology**. Finnish Standards Association. Switzerland, 2016.

SHANKS, R. *et al.* Thermoplastic starch. In: **Thermoplastic Elastomers**. [S.l.]: InTech, p. 96 – 97, 2012.

SHI, R. *et al.* The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 4, p. 763 – 770, 2008.

SHI, R. *et al.* Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 4, p. 748 – 755, 2007.

SHUJUN, W.; JIUGAO, Y.; JINGLIN, Y. Preparation and characterization of compatible and degradable thermoplastic starch/polyethylene film. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 14, n. 1, p. 65–70, 2006.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food chemistry**, Elsevier, v. 81, n. 2, p. 219–231, 2003.

STRONG, A. B. **Plastics: Materials and Processing**. São Paulo, SP, BR: Pearson, 2000.

TEODORO, T. S. **Processos: Injeção X Extrusão de Polímeros**. 2016. Disponível em: <<http://betaeq.com.br/index.php/2016/04/20/processos-injecao-x-extrusao-de-polimeros/>>. Acesso em: 05.05.2017.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia Tecnologia e Aplicações**. São Paulo, SP, BR: Artliber Editora Ltda., 2008.

YOU, X.; LI, L.; GAO, J.; YU, J.; ZHAO, Z. Biodegradable extruded starch blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 3, p. 627–635, 2003.

APÊNDICE A

Resultados do teste estatístico t de Student:

O teste foi realizado com o editor de planilhas Excel (2013), com o auxílio da ferramenta Análise de Dados, Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes. Como o teste só pode ser realizado com uma dupla de amostras, foram realizados 15 testes para comparar todas as amostras. Os resultados estão apresentados abaixo.

Tabela 12 – Resultados do teste de Student t para as médias de tensão máxima

Amostras	Média (MPa)	Variância	Resultados*
AM01-PE	4,65	0,44	a
AM02-PE	2,76	0,52	b
AM03-PE	4,87	0,06	ac
AM04-PE	3,05	0,96	b
AM05-PE	5,36	0,68	ac
PE	16,45	1,23	d

Tabela 13 – Resultados do teste de Student t para as médias de deformação

Amostras	Média (%)	Variância	Resultados*
AM01-PE	80,04	158,31	a
AM02-PE	33,29	172,41	b
AM03-PE	70,78	92,87	acd
AM04-PE	141,60	6794,29	acde
AM05-PE	66,33	169,76	ae
PE	1140,13	283901,33	f

Tabela 14 - Resultados do teste de Student t para as médias de módulo de elasticidade

Amostras	Média (MPa)	Variância	Resultados*
AM01-PE	15,57	2,15	a
AM02-PE	13,65	4,58	ab
AM03-PE	19,36	49,73	abc
AM04-PE	15,88	14,51	abcd
AM05-PE	16,61	8,94	bcd
PE	33,74	25,37	e

Tabela 15 - Resultados do teste de Student t para as médias de módulo de ruptura

Amostras	Média (MPa)	Variância	Resultados*
AM01-PE	3,57	0,04	a
AM02-PE	2,38	0,39	b
AM03-PE	2,38	2,75	abc
AM04-PE	2,40	0,88	bc
AM05-PE	3,71	0,66	acd
PE	8,86	37,28	ad

*As letras iguais na coluna “Resultados” representam médias iguais segundo o teste t de Student, com 5 % de significância.