

**Universidade de Brasília - UnB  
Faculdade UnB Gama - FGA  
Curso de Engenharia Aeroespacial**

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DE POLÍMEROS  
RECICLÁVEIS E BIODEGRADÁVEIS NA  
MANUFATURA ADITIVA**

**Autor: Lídia Ruanny dos Santos Sousa  
Orientador: Dr. Cristian Vendittozzi  
Co-Orientador: Manuel Barcelos**

**Brasília, DF  
2019**



**LÍDIA RUANNY DOS SANTOS SOUSA**

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DE POLÍMEROS RECICLÁVEIS E BIOGRADÁVEIS  
NA MANUFATURA ADITIVA**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia Aeroespacial da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Aeroespacial.

Orientador: Prof. Dr. Cristian Vendittozzi

Co-Orientador: Prof. Dr. Manuel Nascimento Dias Barcelos Junior

**Brasília, DF  
2019**

### **CIP – Catalogação Internacional da Publicação\***

Ruanny dos Santos Sousa, Lídia.

Análise Experimental de polímeros recicláveis e biodegradáveis na Manufatura Aditiva/ Lidia Ruanny dos Santos Sousa Brasília: UnB, 2019. 102 p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia Engenharia Aeroespacial – Universidade de Brasília Faculdade do Gama, Brasília, 2019. Orientação: Cristian Vendittozzi.

1. Manufatura Aditiva. 2. Polímeros. 3. Material Reciclado I. Vendittozzi, Cristian. II. Análise das características mecânicas de polímeros obtidos por Manufatura Aditiva após sua biodegradação ou sua reciclagem

CDU Classificação

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DE POLÍMEROS RECICLÁVEIS E BIODEGRADÁVEIS  
NA MANUFATURA ADITIVA**

**Lídia Ruanny dos Santos Sousa**

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Aeroespacial da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 26/03/2019 e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

---

**Prof. Dr.: Cristian Vendittozzi, UnB/ FGA**  
Orientador

---

**Prof. Dr.: Manuel Nascimento Dias Barcelos Junior, UnB/ FGA**  
Co-orientador

---

**Prof. Msc.: Luiz Carlos Correia de Jesus, Secretaria de Educação**  
Membro Convidado

Brasília, DF  
2019

“Nós poderíamos ser muito melhores se não quiséssemos ser tão bons.”  
Sigmund Freud.

## AGRADECIMENTOS

Sendo este Trabalho de Conclusão de Curso a última etapa para o fechamento de um ciclo, tenho que reconhecer que para alcançar o resultado que obtive, eu contei com o apoio e o incentivo de várias pessoas diferentes.

Venho então agradecer ao meu professor e orientador Cristian Vendittozzi que inicialmente me deu a oportunidade de trabalhar com ele, de conhecer melhor a área de materiais e de estar aprimorando e aplicando os conhecimentos dessa área que obtive durante a graduação.

Além disso, o professor Cristian foi responsável pela minha orientação, ou seja, responsável por me fazer sair da ideia de um trabalho e transformá-lo no que aqui será apresentado. E por isso sou sinceramente grata.

Agradeço também ao professor Manuel Barcelos que atuou como o meu co-orientador. Ele foi responsável pelo nascimento desta monografia, deste tema e por acompanhar e fazer acontecer todos os ensaios experimentais e impressão 3D.

O Luiz Carlos, professor da Secretaria de Educação e convidado da banca, trabalhava com uma pesquisa semelhante a que fiz aqui, sendo assim, todo o conhecimento sobre biodegradação que ele me apresentou, métodos e teoria, me fizeram obter os resultados que obtive no tempo que eu tinha disponível. Então, agradeço imensamente a todo o apoio e cuidado que o Luiz dedicou ao acompanhar este trabalho.

Por fim, para chegar até aqui, eu contei com o apoio e carinho de muitos amigos durante a graduação. Para a conclusão desse trabalho, esse apoio foi essencial para que eu continuasse a trabalhar e a me manter focada. Sendo assim, meus agradecimentos também vão a meus amigos, que aqui em especial destaco: Nataline Coutinho, Itiane Thayná, Bárbara Hélen, Paloma Dias, Felipe Farias, Guilherme Richard, Hugo Martins, Victor Hugo Ventura, Alexandre Rocha e Letícia Barros.

A todos as pessoas acima citadas, sou grata por me acompanharem e motivarem na construção desse trabalho.

## RESUMO

O aumento na produção de resíduos plásticos e a sua constante participação na poluição do meio ambiente estimula o uso de plásticos biodegradáveis como uma possível solução para este problema. Um dos numerosos tipos de polímeros biodegradáveis é o poliácido láctico (ou do inglês *PolyLactic Acid*, PLA), um termoplástico biocompatível que atualmente é uma matéria-prima usual da prática de impressão 3D. Este estudo apresenta a avaliação do nível de biodegradação do PLA manufaturado por impressão 3D por meio da sua perda de massa e caracterização das suas propriedades mecânicas de resistência à tração e flexão após exposição em ambiente de solo simulado segundo a norma ASTM 160-03. Foi também avaliado a biodegradação desse mesmo PLA por meio de perda de massa em solução tampão com pH 7,33. Por fim, foi feita análise das características mecânicas e térmicas do ABS sustentável e do ABS virgem para fins de comparação.

**Palavras-chave:** Biodegradabilidade. PLA. ABS. Propriedades dos Materiais. Manufatura Aditiva.

## ABSTRACT

The increase in the production of plastic waste and their participation in the pollution of the environment stimulates the use of biodegradable plastics as a solution to this problem. One of the numerous types of biodegradable polymers is polylactic acid, sometimes called polylactide (PLA), a biocompatible thermoplastic that is a common material for 3D printing practice. This study presents the assessment of the level of biodegradation of PLA manufactured by 3D printing by your loss of mass and characterization of their mechanical properties tensile strength and flexion after exposure to simulated according to soil environment ASTM 160-03. Also was evaluated the biodegradation of PLA through mass loss in buffer with pH 7.33. Finally, it was done mechanical and thermal characteristics analysis of sustainable and ABS ABS Virgin for comparison purposes.

**Keywords:** Biodegradability. PLA. ABS. Materials Properties. Additive Manufacturing

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Resíduos plásticos coletados na superfície de praias sul-africanas nos anos 1984, 1989, 1994 e 2005. Barras em cinza claro 36 praias com limpeza regular e programas municipais; Barras em cinza escuro representam 14 praias sem programas de limpeza formais (RYAN; MOLENEY, 1990 apud RYAN et al., 2009).....	20
Figura 2. Processos de Manufatura Aditiva (Fonte: Próprio Autor, 2017) .....	25
Figura 3. Esquema do Princípio de Funcionamento de uma Máquina de Estereolitografia - SLA (MACHINE DESIGN, 2017. Adaptada). .....	26
Figura 4. Esquema do Funcionamento do Processo de Modelagem por Deposição de Material Fundido – FDM (ARTIS, 2006).....	27
Figura 5. Esquema do Princípio de Funcionamento de uma Máquina de Sinterização Seletiva a Laser – SLS (MACHINE DESIGN, 2017. Adaptada).....	28
Figura 6. Sequência de operações necessárias para a obtenção das peças pelo processo de Impressão Tridimensional – 3DP (FERRO et al., 2015). .....	28
Figura 7. Suporte impresso em 3D instalado no pylon do A350 XWB (AIRBUS, 2017).....	33
Figura 8. Duto Exaustor fabricado usando o processo LDM/LENS (LIU, 2016).....	33
Figura 9. Câmara de Combustão de um Motor de Helicóptero com a Liga de Níquel IN718 fabricado usando o processo LDM/LENS. (a) Deposição mostrando o trajeto da ferramenta; (b) Deposição com multieixos; e (c) A peça finalizada. (LIU, 2016). .....	34
Figura 10. Modelo de Teste da pesquisa N+3 da NASA (Stratasys, 2017).....	34
Figura 11. (a) Aerofólio produzido por LDM com IN738 como material; e (b) Aerofólio com canais de resfriamento embutido produzido por LDM com Ti6Al4V como material. (GUO, 2013).....	35
Figura 12. Modelo de Veículo Lançador com Configuração Wing-Body-Tail produzido pelo processo SLS (DANESHMAND; ADELNIA; AGHANAJAFI, 2006). .....	35
Figura 13. Refabricator da NASA passando por testes no Marshall Space Flight Center (ALL3DP, 2017).....	36
Figura 14. (a) A cadeia do polietileno em forma esquemática onde as esferas maiores representam o carbono, e as pequenas esferas o hidrogênio e (b) modelo molecular da cadeia do polietileno (MANO, 2000). .....	38

Figura 15. Estereoisômeros do ácido láctico (JAHNO, 2005) .....	41
Figura 16. Estrutura Química dos monômeros do ABS (RUTKOWSI; LEVIN. 1986. Adaptada) .....	42
Figura 17. Etapas do processo de reciclagem mecânica (SPINACÉ; PAOLI, 2005. Adaptada) .....	46
Figura 18. Simbologia para polímeros reciclados (SPINACÉ; PAOLI, 2005) .....	46
Figura 19. Inter-relação entre os plásticos biodegradáveis e plásticos de base biológica (TOKIWA et al., 2009).....	50
Figura 20. Estrutura molecular do PLA (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006) .....	51
Figura 21. Comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e altamente elásticos (curva C) (CALLISTER, 2012. Adaptada). .....	57
Figura 22. Configuração do Teste de Tração (ITENSP, 2017).....	59
Figura 23. Corpo de Prova Tipo I, II, III e V (ASTM, 2002).....	60
Figura 24. Corpo de Prova Tipo IV (ASTM, 2002).....	60
Figura 25. Modalidades do ensaio de flexão: a) com 3 pontos; b) com 4 pontos (BAPTISTA, [200-?]) .....	62
Figura 26. Metodologia Experimental - PLA (Próprio Autor, 2018).....	64
Figura 27. Metodologia Experimental - ABS (Próprio Autor, 2018) .....	64
Figura 28. Corpos de Prova de PLA impressos (Próprio Autor, 2018) .....	66
Figura 29. Máquina de Ensaio Universal INSTRON 8801 (Próprio Autor, 2018) .....	70
Figura 30. Perda de Massa vs Tempo - Solução Tampão (Próprio Autor, 2018) .....	73
Figura 31. Corpo de Prova de Tração de PLA com 90 dias em solo simulado (Próprio Autor, 2019) .....	76
Figura 32. Corpos de Prova de PLA impressos: a) 30 dias de exposição; b) 60 dias de exposição (Próprio Autor, 2019) .....	76
Figura 33. Perda de Massa vs Tempo - Solo Simulado: Tração (Próprio Autor, 2019) .....	77
Figura 34. Perda de Massa vs Tempo - Solo Simulado: Flexão (Próprio Autor, 2019) .....	79
Figura 35. Resistência a Flexão ao longo dos 90 dias (Próprio Autor, 2019).....	80
Figura 36. Módulo de Elasticidade a Flexão ao longo dos 90 dias (Próprio Autor, 2019).....	81
Figura 37. Resistência a Tração ao longo dos 90 dias (Próprio Autor, 2019) .....	82

Figura 38. Módulo de Elasticidade a Tração ao longo dos 90 dias (Próprio Autor, 2019).....	82
Figura 39. Curva TGA e DTG - PLA Referência (Próprio Autor, 2019) .....	83
Figura 40. Curva TGA e DTG - PLA 30 Dias em Solo (Próprio Autor, 2019) .....	84
Figura 41. Curva TGA e DTG - PLA 60 Dias em Solo Próprio Autor, 2019) .....	84
Figura 42. Curva TGA e DTG - PLA 90 Dias em Solo (Próprio Autor, 2019) .....	85
Figura 43. Curvas TGA para PLA em Solo Simulado (Próprio Autor, 2019) .....	85
Figura 44. Curvas DSC PLA SOLO (Próprio Autor, 2019) .....	86
Figura 45. Curva TGA e DTG - PLA 15 Dias em Solução (Próprio Autor, 2019).....	87
Figura 46. Curva TGA e DTG - PLA 30 Dias em Solução (Próprio Autor, 2019).....	88
Figura 47. Curvas TGA para PLA em Solução Tampão (Próprio Autor, 2019) .....	88
Figura 48. Curvas DSC PLA Solução (Próprio Autor, 2019) .....	89
Figura 49. Fotomicrografia do PLA Impresso exposto ao Solo Simulado com 1000 vezes de ampliação (Próprio Autor, 2019) .....	90
Figura 50. Fotomicrografia do PLA Impresso exposto a Solução Tampão com 1000 vezes de ampliação (Próprio Autor, 2019) .....	91
Figura 51. Curva TGA e DTG - ABS Virgem (Próprio Autor, 2019).....	93
Figura 52. Curva TGA e DTG - ABS Ecológico (Próprio Autor, 2019).....	93
Figura 53. Curvas TGA para ABS (Próprio Autor, 2019).....	94
Figura 54. Curva DSC ABS (Próprio Autor, 2019).....	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Materiais e seus correspondentes processos de Manufatura Aditiva.....	30
Tabela 2. Classificação dos polímeros.....	39
Tabela 3. Propriedades do PLA.....	41
Tabela 4. Propriedades do ABS.....	43
Tabela 5. Propriedades do PETG.....	44
Tabela 6. Alguns Ensaio Mecânicos para Caracterização de Propriedades em Materiais Poliméricos.....	59
Tabela 7. Relação entre os tipos de configuração de corpo de prova e a sua utilização.....	61
Tabela 8. Dimensões modelos para cada tipo de corpo de prova.....	61
Tabela 9. Corpos de Prova Impressos.....	65
Tabela 10. Parâmetros de Impressão Utilizados.....	66
Tabela 11. Nomenclatura das amostras da solução tampão.....	68
Tabela 12. Nomenclatura dos corpos de prova de tração e flexão.....	69
Tabela 13. Massa das Amostras Utilizadas em Análise Térmica.....	70
Tabela 14. Variação de Massa: Amostras de 15 dias em Solução Tampão.....	72
Tabela 15. Variação de Massa: Amostras de 30 dias em Solução Tampão.....	73
Tabela 16. Variação de Massa: Corpos de Prova de Tração de 30 dias com Solo Simulado.....	74
Tabela 17. Variação de Massa: Corpos de Prova de Tração de 60 dias com Solo Simulado.....	74
Tabela 18. Variação de Massa: Corpos de Prova de Tração de 90 dias com Solo Simulado.....	75
Tabela 19. Variação de Massa: Corpos de Prova de Flexão com 30 dias em Solo Simulado.....	77
Tabela 20. Variação de Massa: Corpos de Prova de Flexão com 60 dias em Solo Simulado.....	78
Tabela 21. Variação de Massa: Corpos de Prova de Flexão com 90 dias em Solo Simulado.....	78
Tabela 22. Resultados de Tração e Flexão do PLA.....	80
Tabela 23. Temperaturas de Fusão para PLA SOLO.....	87
Tabela 24. Temperaturas de Fusão para o PLA Solução.....	89
Tabela 25. Resultados de Tração e Flexão do ABS.....	91

**LISTA DE SÍMBOLOS**

- $\%AL$  – Alongamento percentual na área
- $l_f$  – Comprimento no momento da fratura
- $l_0$  – Comprimento original do material
- $E$  – Módulo de elasticidade
- $\sigma$  – Tensão
- $\varepsilon$  – Deformação
- $H_2O$  – Água
- $CH_4$  – Metano
- $CO_2$  – Dióxido de Carbono
- $NH_3$  – Amônia
- $N_2$  – Nitrogênio
- $HCl$  – Ácido Clorídrico
- $T_m$  – Temperatura de Fusão
- $T_f$  – Temperatura de Fusão

## LISTA DE SIGLAS

- 3DP – Three-Dimensional Printing – Impressão Tridimensional
- ABS – Acrilonitrila Butadieno Estireno
- AcC – Acetato de Celulose
- AM – Additive Manufacturing – Manufatura Aditiva
- ASTM – American Society for Testing and Materials
- CAD – Computer-Aided Design – Desenho Assistido por Computador
- CNC – Controle Numérico Computadorizado
- DMD – Direct Metal Deposition – Deposição Direta de Metal
- DRX – Difração de Raio X
- DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória
- DTG – Derivada Termogravimetria
- EBM – Electron Beam Melting - Fusão com Feixe de Elétrons
- EVA – Copolietileno-acetato de Vinila
- FDM – Fused Deposition Modeling - Modelagem por Deposição de Material Fundido
- FEF – Freeze-form Extrusion Fabrication - Fabricação por Extrusão de Forma Gelada
- FGM – Material Funcionalmente Classificado
- FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
- HIPS – Poliestireno de Alto Impacto
- IB – Instituto de Biologia
- IGCT – Índice de Grupos Carboxílicos Terminais
- ISS – International Space Station – Estação Espacial Internacional
- IV – Espectroscopia no Infravermelho
- LENS – Laser Engineered Net Shaping
- LMD – Laser Metal Deposition - Deposição de Metal a Laser
- LMM – Laboratório de Microscopia e Microanálise
- LOM – Laminated Object Manufacturing - Fabricação de Objetos Laminados
- LRT – Limite de Resistência à Tração
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MFA – Microscópio de Força Atômica
- MJM – Multi-Jet Modeling – Modelagem Multi-Jato

MIT – Massachusetts Institute of Technology  
NASA – National Aeronautics and Space Administration  
PAN – Poliacrilonitrila  
PBS – Poli(butileno succinato)  
PC – Policarbonato  
PCL – Poli(caprolactona)  
PE – Polietileno  
PEAD – Polietileno de Alta Densidade  
PEBD – Polietileno de Baixa Densidade  
PEEK – Poliéter-éter-cetona  
PEI – Polieeterimida  
PET – Politereftalato de Etileno  
PHB – Poli(hidroxibutirano)  
PLA – Ácido Polilático  
PMMA – Polimetacrilato de Metila  
PP – Polipropileno  
PPS – Polissulfeto de Fenileno  
PS – Poliestireno  
PSU – Polisulfona  
PVAC – Poliacetato de Vinila  
PVC – Policloreto de Vinila  
PVDC – Policloreto de Vinilideno  
PZT – Zirconato de Chumbo  
RF – Resistência a Flexão  
RFP – Rapid Freeze Prototyping - Prototipagem de Congelamento Rápido  
RMN – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear  
SAN – Copoliestireno-ácrlonitrila  
SLA – Stereolithography – Estereolitografia  
SLM – Selective Laser Melting - Fusão Seletiva a Laser  
SLS – Selective Laser Sintering - Sinterização Seletiva a Laser  
STL – Standard Tessellation Language  
TGA – Análise termogravimétrica  
TWI – The Welding Institute – O Instituto de Solda  
UnB – Universidade de Brasília

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO</b> .....	<b>18</b>
1.1.1 Problema de Pesquisa .....	18
1.1.2 Justificativa de Pesquisa .....	22
<b>1.2 OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
1.2.1 Objetivo geral .....	22
1.2.2 Objetivos Específicos .....	23
<b>1.3 OBJETO DE PESQUISA</b> .....	<b>23</b>
<b>1.4 ABORDAGEM METODOLÓGICA</b> .....	<b>23</b>
<b>1.5 ORGANIZAÇÃO DOS CAPÍTULOS DESTA MONOGRAFIA</b> .....	<b>24</b>
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>25</b>
<b>2.1 MANUFATURA ADITIVA</b> .....	<b>25</b>
2.1.1 MANUFATURA ADITIVA E SUAS TECNOLOGIAS .....	25
2.1.2 MATERIAIS MAIS UTILIZADOS.....	28
2.1.3 APLICAÇÕES COM METAIS NA INDÚSTRIA AEROESPACIAL .....	32
2.1.4 APLICAÇÕES COM POLÍMEROS NA INDÚSTRIA AEROESPACIAL.....	36
<b>2.2 POLÍMEROS</b> .....	<b>38</b>
2.2.1 POLÍMEROS DA IMPRESSÃO 3D.....	40
2.2.1.1 ULTEM .....	40
2.2.1.2 Poliacido Láctico - PLA .....	40
2.2.1.3 Acrilonitrila Butadieno Estireno - ABS .....	41
2.2.1.4 Politereftalato de Etileno - PET .....	43
2.2.2 POLÍMEROS RECICLADOS .....	44
2.2.2.1 Reciclagem Primária e Secundária .....	45
2.2.2.2 Reciclagem Terciária.....	47
2.2.2.3 Reciclagem Quaternária.....	47
<b>2.3 BIODEGRADAÇÃO</b> .....	<b>48</b>
2.3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	49
2.3.1.1 Poliacido Láctico - PLA .....	50
2.3.2 DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS .....	52
2.3.2.1 Despolimerização.....	52
2.3.2.2 Cisão de cadeias e reticulação.....	52
2.3.2.3 Degradação sem cisão de cadeias .....	53
2.3.2.4 Auto-oxidação .....	53
2.3.3 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS ...	53
2.3.3.1 Solo Simulado .....	53
2.3.3.2 Degradação Hidrolítica <i>in vitro</i> .....	54
2.3.3.3 Análise Termogravimétrica.....	54
2.3.3.4 Calorimetria Diferencial Exploratória .....	55
2.3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	55
2.3.3.6 Ensaio Mecânico .....	55
<b>2.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS</b> .....	<b>56</b>
2.4.1 COMPORTAMENTO TENSÃO-DEFORMAÇÃO .....	56
2.4.2 RESISTÊNCIA A FLEXÃO .....	58
2.4.3 ENSAIOS MECÂNICOS .....	58
2.4.3.1 Ensaio de Tração – D 638.....	59
2.4.3.2 Ensaio de Flexão – D 790 .....	62

<b>3</b>	<b>MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>64</b>
3.1	MATERIAIS .....	65
3.2	MÉTODOS.....	65
3.2.1	Obtenção dos Corpos de Prova .....	65
3.2.2	Ambientes para a avaliação da biodegradação .....	67
3.2.2.1	Solo Simulado.....	67
3.2.2.2	Degradação Hidrolítica <i>in vitro</i> .....	67
3.2.3	Perda de Massa .....	68
3.2.4	Análise das Propriedades Mecânicas .....	68
3.2.5	Análise Térmica.....	70
3.2.6	Análise Morfológica .....	71
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>72</b>
4.1	PLA – BIODEGRADAÇÃO PARA IMPRESSÃO 3D .....	72
4.1.1	Perda de Massa .....	72
4.1.1.1	Solução Tampão.....	72
4.1.1.2	Tração .....	74
4.1.1.3	Flexão.....	77
4.1.2	Tração e Flexão .....	79
4.1.3	TGA e DSC .....	83
4.1.3.1	Solo Simulado.....	83
4.1.3.2	Solução Tampão.....	87
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	89
4.2	ABS – RECICLAGEM NA IMPRESSÃO 3D .....	91
4.2.1	Tração e Flexão .....	91
4.2.2	TGA e DSC .....	92
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>95</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>97</b>

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

### 1.1.1 Problema de Pesquisa

A indústria aeroespacial em sua totalidade é responsável pela fabricação de aviões, helicópteros, *drones*, foguetes, mísseis, satélites e planadores, o que compreende também todos os sistemas e equipamentos que dão suporte a estes produtos.

Sabe-se também que é exigido da indústria aeroespacial um alto nível de qualidade e desempenho nos produtos fabricados, o que acarreta uma preocupação e cuidado na escolha de materiais para aplicações aeroespaciais.

De forma geral, os materiais mais utilizados na indústria aeroespacial são os metais. Um avião por exemplo é constituído, em sua maioria, de aço, titânio e alumínio, mas recentemente os compósitos poliméricos estruturais têm ampliado a sua utilização em diferentes setores da indústria moderna, entre eles, o setor aeronáutico (REZENDE; BOTELHO, 2000).

Em sua pesquisa Rezende e Botelho (2000) apresentam que

*O crescente uso de polímeros reforçados com fibras de carbono no setor aeronáutico deve-se, principalmente, ao constante desafio que esta indústria possui na obtenção de componentes que exibam os maiores valores de resistência mecânica e de rigidez específicas entre os materiais disponíveis.*

Normalmente, compósitos poliméricos são utilizados em componentes de estrutura com menor exigência de desempenho estrutural apresentando vantagens em relação a processabilidade, flexibilidade no projeto de peças complexas, custo e na relação peso/resistência.

Os polímeros que se destacam por estarem sendo utilizados na obtenção destes compósitos são: as poliamidas, as poliimidas, o poliéter-éter-cetona (PEEK), o poliéterimida (PEI), o polissulfeto de fenileno (PPS) e a polisulfona (PSU) (REZENDE; BOTELHO, 2000).

Sabe-se também que os plásticos possuem uma variedade de aplicações na sociedade desde o início do século passado, tendo tido uma produção em grande escala a partir de 1950. Esse material, do ponto de vista da produção e de utilização, como bem pontuado por Geyer, Jambeck e Law (2017), supera a maioria dos materiais artificiais, perdendo somente para materiais da área de construção, como o aço e o cimento.

São esses mesmos materiais que estão inseridos no nosso dia a dia, provocando mudanças de consumo e no estilo de vida das pessoas, estando presentes no setor de embalagens, brinquedos, móveis, tecidos, automóveis e entre outros.

Essa imensa aplicação dos plásticos ocorre devido a tamanha versatilidade que eles possuem, além de características como durabilidade, atoxicidade, baixo custo, facilidade de ser moldado e capacidade de reciclagem (ASARIN et al., 2013).

Apesar da durabilidade dos plásticos ser uma vantagem, ele também representa um grave problema ambiental por sua utilização na fabricação de itens que são rapidamente descartados, tendo então se tornado um “símbolo de consumo descartável” (PIATTI; RODRIGUES, 2005, p. 36), sendo atualmente o segundo constituinte mais comum do lixo, após o papel.

Uma comprovação desse acúmulo dos resíduos plásticos é a existência de uma ilha de resíduos poliméricos encontrada no Giro do Pacífico Norte (BOERGER et al, 2010), que possui aproximadamente 1,6 mil quilômetros de extensão (BRAMBILLA, 2014, p.22).

Em 1999, a *Algalita Marine Research Foundation* (AMRF) descobriu uma média de 300.000 peças de plástico por km<sup>2</sup> no Giro do Pacífico Norte. Em 2008, tendo sido feita a mesma análise na mesma área, descobriu-se uma média de 752.110 peças de plástico por km<sup>2</sup> (BOERGER et al, 2010).

Esse aumento no número de partículas plásticas afeta a capacidade do peixe em distinguir entre plástico e seu alimento natural e esse é só um dos problemas ambientais que podem ser causados por esses resíduos. Outros impactos que afetam diretamente a fauna marinha tem sido levantados em diversas pesquisas (DERRAIK, 2002; GREGORY, 1999; ERIKSEN et al., 2014).

A Figura 1, apresenta resultados de um trabalho de 1990 (RYAN; MOLONEY, 1990 apud RYAN et al., 2009) acerca de resíduos plásticos coletados da superfície (até 50 m de profundidade) em praias sul-africanas nos anos 1984, 1989, 1994 e 2005.

Pela observação desses gráficos se torna claro que há o aumento de detritos plásticos também em praias, não só em locais distantes no meio do Pacífico.

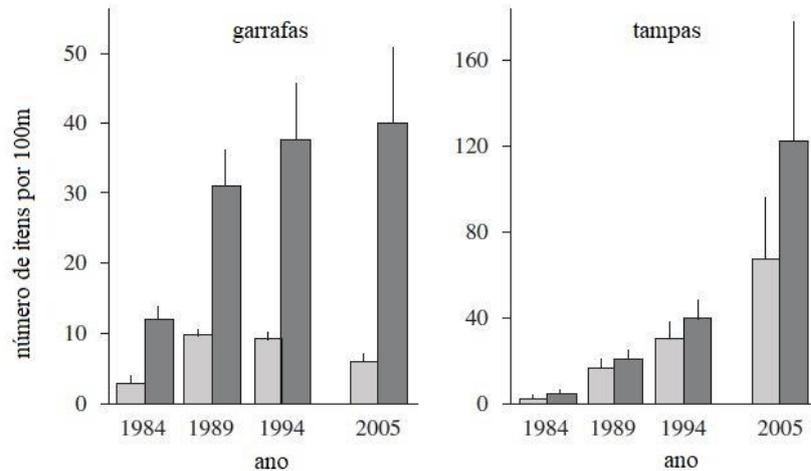


Figura 1. Resíduos plásticos coletados na superfície de praias sul-africanas nos anos 1984, 1989, 1994 e 2005. Barras em cinza claro 36 praias com limpeza regular e programas municipais; Barras em cinza escuro representam 14 praias sem programas de limpeza formais (RYAN; MOLENEY, 1990 apud RYAN et al., 2009).

De fato, há o aumento dos resíduos plásticos que tem como causa inicial o aumento da produção dos polímeros. Geyer, Jambeck e Law (2017) fizeram uma análise global de todos os plásticos já fabricados em massa e estimaram que nos últimos 65 anos até 2017, já foram produzidos 8300 bilhões de toneladas de plásticos virgens.

Foi estimado também que a partir de 2015, 6300 bilhões de toneladas de resíduos plásticos foram produzidos, dos quais 9% foram reciclados, 12% foram incinerados e 79% foram acumulados em aterros sanitários ou no ambiente natural. Além disso, a pesquisa mostra que foram nos últimos 13 anos que surgiram a metade de todos os plásticos já produzidos globalmente.

Uma outra consequência do descarte de plásticos no oceano é a presença de microplásticos em sais de cozinha que fazem parte da alimentação dos seres humanos cotidianamente.

Os microplásticos são resíduos degradados que possuem menos de 5 milímetros (KIM et al., 2018). Em pesquisa, Karami et al. (2017) pesquisou sobre a presença de microplásticos em 17 marcas de 8 países diferentes e encontrou estes pequenos polímeros, em sua maioria compostos do polipropileno (40%) e do polietileno (33,3%), em 16 das marcas estudadas.

Esses microplásticos tem como principais origens escovas de dentes, pneus, tintas e tecidos sintéticos e em uma pesquisa mais recente apenas 3 marcas de sal de cozinha de um total de 39 marcas, advindas de 21 países dos 6 continentes, não apresentaram vestígios de microplástico (KIM et al., 2018).

Isso demonstra como a falta de controle de plásticos mal geridos no ambiente e como o desperdício de plásticos que se tem atualmente afeta diretamente não só a alimentação de seres marinhos, mas também a da humanidade.

A maioria dos plásticos convencionais, ou seja, os mais utilizados, como o polietileno, o polipropileno, o poliestireno, o poli-cloreto de vinila e o poli-tereftalato de etileno são inertes a biodegradação (TOKIWA et al., 2009), sendo mais difíceis de serem reinseridos no meio ambiente causando o acúmulo de lixo plástico e os problemas ambientais apresentados até então.

Essa ameaça ao meio ambiente possivelmente pode ser solucionada substituindo o uso de polímeros inertes a degradação por polímeros biodegradáveis (BRAMBILLA, 2014, p. 22), que são vistos por muitos como uma solução promissora para este problema por serem ecologicamente corretos, (TOKIWA et al., 2009) e também pelo método da reciclagem (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Tanto a utilização de materiais reciclados, quanto o uso de polímeros biodegradáveis no atual processo produtivo colaboram com o conceito de Economia Circular, que é um novo modelo econômico que visa a “ruptura do modelo econômico linear (extrair, transformar, descartar)” (AZEVEDO, 2015, p. 2).

A ideia da Economia Circular é que os materiais sejam elaborados para circular eficientemente e serem reinseridos no processo produtivo sem que haja perda da sua qualidade. Substituindo assim o conceito de fim-de-vida que existe nos modelos lineares (AZEVEDO, 2015; LEITÃO, 2015).

Levando em consideração tudo que foi apresentado, tem-se a oportunidade, neste trabalho, de avaliar o nível da biodegração de um polímero biodegradável fabricado por impressão 3D. E de analisar as propriedades mecânicas e térmicas de um filamento fabricado com polímero reciclado, tendo como uma perspectiva futura a possível utilização de materiais poliméricos reciclados e biodegradáveis e a aplicação de todo o conceito de Economia Circular também na indústria aeroespacial.

### **1.1.2 Justificativa de Pesquisa**

O problema geral apresentado na introdução possui relação direta com a poluição ambiental causada pela presença de plásticos e microplásticos dispersos no meio ambiente.

Esse acúmulo de plásticos no ambiente é consequência do uso e descarte imprudente dos polímeros, e um dos processos de fabricação que se tornou popular e contribui com este problema é a impressão 3D.

A impressão 3D, aqui referida como Manufatura Aditiva é frequentemente utilizada para a fabricação de peças poliméricas, sendo que um dos seus materiais mais comercializados para sua utilização é o Poliacido láctico (PLA) e o Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS).

Ainda não se sabe como o PLA impresso interage com o meio ambiente após o seu descarte e nem como o meio ambiente afeta esse material. Sendo assim, esta pesquisa permite avaliar o nível de biodegradação do PLA, que é um termoplástico biodegradável, manufaturado por meio da impressão 3D.

Além disso, considerando o contexto atual do número de resíduos plásticos existentes, filamentos ecológicos com ABS reciclado foram produzidos e comercializados para aplicação na impressão 3D.

Caso esse filamento ecológico apresente propriedades mecânicas e térmicas melhores ou equivalentes ao ABS virgem, há a possibilidade de diminuir a poluição ambiental causada pela produção de novos plásticos ABS.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivo geral**

Este trabalho tem como objetivo principal contribuir para a solução do problema de acúmulo de plásticos no ambiente por meio da análise do nível de degradação de um dos materiais mais utilizados na impressão 3D, o PLA. Expondo-o a um ambiente simulado, para avaliar a sua biodegradação, por meio da análise da variação de propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Realizar ensaios mecânicos destrutivos, como o ensaio de tração e o ensaio de flexão, para mensurar as propriedades mecânicas dos corpos de prova.
- Verificar qual é a influência do meio ambiente na biodegradação dos corpos de prova de tração e flexão considerando o período de tempo.
- Comparar as propriedades mecânicas e os valores de massa dos corpos de prova com 30, 60 e 90 dias após inserção em solo simulado com os dos corpos de prova de referência (não submetidos ao solo).
- Comparar os valores de massa dos corpos de prova com 15 e 30 após inserção em solução tampão de pH 7,33 com os dos corpos de prova de referência (não submetidos à solução).
- Verificar superfície de ruptura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração e flexão e observar se há alguma alteração superficial quando comparado com os corpos de prova de referência.
- Realizar ensaios mecânicos destrutivos de tração e flexão com corpos de prova de ABS reciclado e não reciclado para comparar suas propriedades mecânicas.

### 1.3 OBJETO DE PESQUISA

O objeto de pesquisa deste trabalho são peças poliméricas de PLA e de ABS fabricadas por Manufatura Aditiva.

### 1.4 ABORDAGEM METODOLÓGICA

A metodologia desta monografia utiliza a técnica da revisão bibliográfica para apresentar a teoria acerca da tecnologia que será utilizada, a Manufatura Aditiva, do material que será utilizado, os polímeros, mais especificamente, o PLA e o ABS, do método de avaliação da degradação biológica desses polímeros, das formas de caracterização desses polímeros e dos processos de reciclagem de polímeros, tendo como resultado final uma avaliação da ocorrência da biodegradação do PLA manufaturado por impressão 3D e uma comparação entre os resultados de propriedades mecânicas do ABS reciclado e não reciclado também manufaturados por impressão 3D.

## 1.5 ORGANIZAÇÃO DOS CAPÍTULOS DESTA MONOGRAFIA

O capítulo 1 apresenta a contextualização do problema de pesquisa desta monografia e a sua justificativa.

O capítulo 2 apresenta toda a revisão bibliográfica necessária para este trabalho considerando manufatura aditiva, seus materiais mais utilizados e suas aplicações na indústria aeroespacial.

O capítulo 3 apresenta toda a revisão bibliográfica necessária para este trabalho considerando polímeros e seus processos de reciclagem.

O capítulo 4 apresenta toda a revisão bibliográfica necessária para este trabalho considerando biodegradação e seus métodos de avaliação.

O capítulo 5 apresenta a revisão bibliográfica necessária para este trabalho sobre propriedades mecânicas de um material e as suas formas de caracterização.

O capítulo 6 apresenta a metodologia experimental elaborada considerando todos os materiais e métodos utilizados.

O capítulo 7 apresenta os resultados do trabalho e a discussão desses resultados com os objetivos esperados e com a literatura.

O capítulo final apresenta as conclusões e considerações finais acerca de tudo que foi apresentado, elaborado e alcançado.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 MANUFATURA ADITIVA

#### 2.1.1 MANUFATURA ADITIVA E SUAS TECNOLOGIAS

Manufatura Aditiva (AM<sup>1</sup>) é uma forma de criar, camada por camada, um objeto tridimensional usando desenho assistido por computador, CAD, (WONG; HERNANDEZ, 2012), e as tecnologias de Manufatura Aditiva possuem máquinas que podem automaticamente fabricar peças de forma arbitrária de quase qualquer material e que atualmente produzem mercadorias de pequena escala amplamente disponíveis (LIPSON, 2011).

De acordo com Guo (2013, p. 215-218), os processos AM amplamente podem ser divididos em três categorias de acordo com o estado inicial do material: líquido, filamento e pó. Esta subdivisão está representada na Figura 2 e de forma detalhada tem-se:

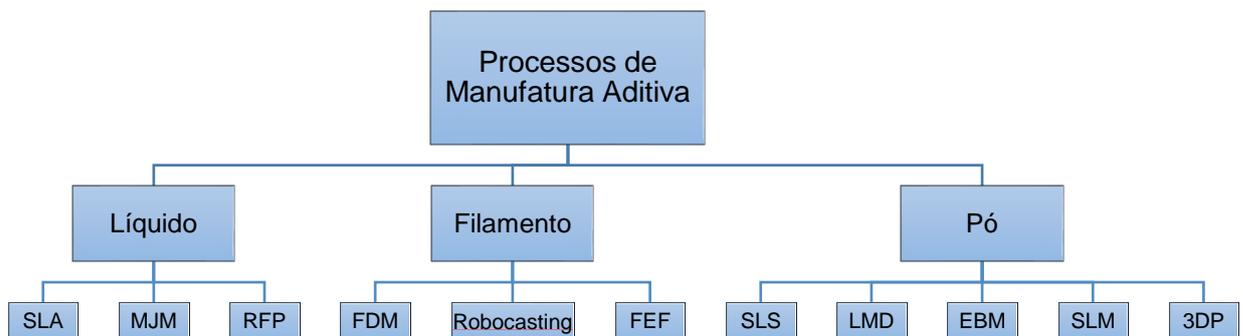


Figura 2. Processos de Manufatura Aditiva (Fonte: Próprio Autor, 2017)

Na categoria líquido tem-se a Estereolitografia (SLA), a Modelagem Multi-Jato (MJM) e a Prototipagem de Congelamento Rápido (RFP): A Estereolitografia é caracterizada pela conversão de uma resina fotossensível líquida em estado sólido por exposição seletiva a um laser ultravioleta e o esquema do seu funcionamento pode ser representado pela Figura 3. A Modelagem Multi-Jato utiliza um processo semelhante à impressão por jato de tinta, mas usando múltiplos bocais e possui jatos

<sup>1</sup> A sigla AM faz referência ao termo em inglês: Additive Manufacturing. No texto, a maioria das siglas usadas farão referência ao termo em inglês da respectiva palavra.

orientados em uma matriz linear. A Prototipagem de Congelamento Rápido cria peças de gelo depositando e congelando gotículas de água por camada.

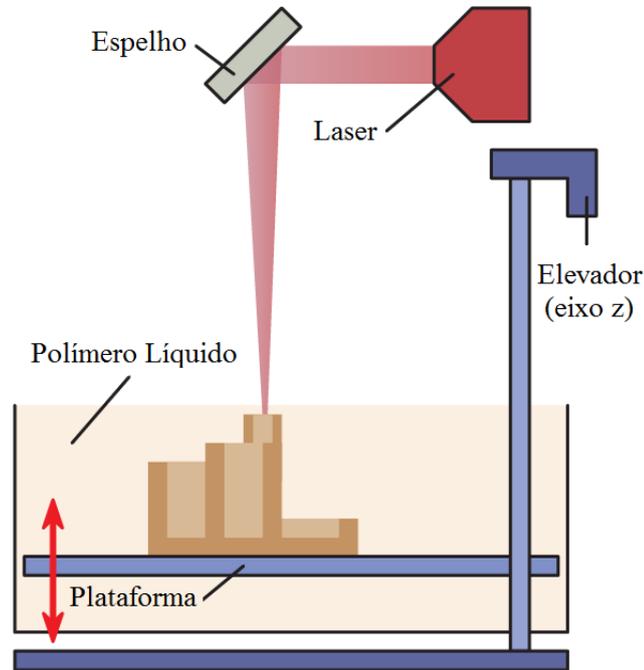


Figura 3. Esquema do Princípio de Funcionamento de uma Máquina de Estereolitografia - SLA (MACHINE DESIGN, 2017. Adaptada).

Na categoria filamento, tem-se os processos de Modelagem por Deposição de Material Fundido (FDM), de Robocasting e de Fabricação por Extrusão de Forma Gelada (FEF). Modelagem por Deposição de Material Fundido é um processo que deposita uma linha de material fundido sobre um substrato, onde esse material é aquecido a uma temperatura um pouco acima do seu ponto de fusão para depois ser extrudado e esfriado até solidificar (Figura 4), a Robocasting extruda pastas de cerâmicas aquosas, camada por camada, para fabricar uma peça 3D e a Fabricação por Extrusão de Forma Gelada é similar a Robocasting, mas cada camada se solidifica congelando a pasta aquosa depositada.

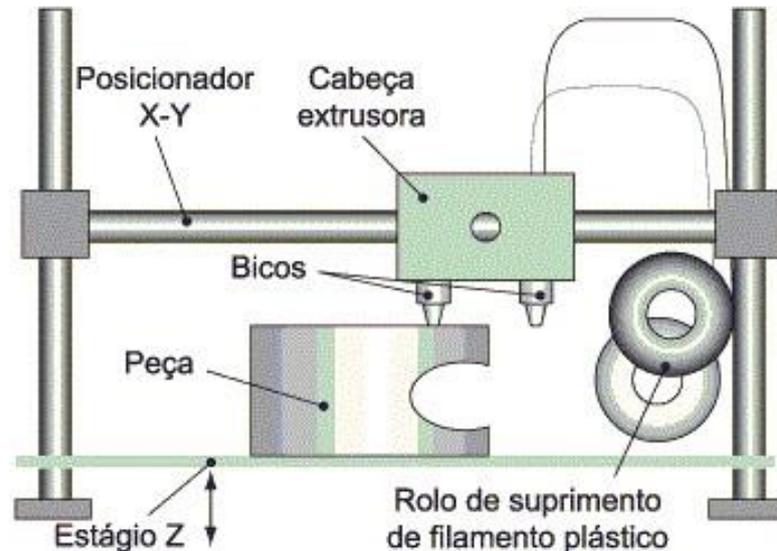


Figura 4. Esquema do Funcionamento do Processo de Modelagem por Deposição de Material Fundido – FDM (ARTIS, 2006).

Na categoria pó, tem-se a Sinterização Seletiva a Laser (SLS) na qual o pó é espalhado e escaneado seletivamente por um laser, seu esquema de funcionamento pode ser representado pela Figura 5, a Deposição de Metal a Laser (LMD), também conhecida como Laser Engineered Net Shaping (LENS) ou Deposição Direta de Metal (DMD), na qual o pó é pulverizado e depositado localmente e derretido por um raio laser focado de alta potência, a Fusão Seletiva a Laser (SLM) na qual o pó é totalmente fundido com um feixe de laser de alta potência para formar uma peça metálica que é quase completamente densa e não requer processamento posterior, a Fusão com Feixe de Elétrons (EBM) que usa um feixe de elétrons como fonte de energia em vez de raio laser, conseguindo fabricar peças totalmente densas, sem vazios e extremamente fortes e por fim a Impressão Tridimensional (3DP) a qual utiliza um jato de tinta para pulverizar um aglutinante líquido em uma camada em pó e o ligante se solidifica para formar uma camada sólida. A sequência de operações que ocorrem na Impressão Tridimensional estão apresentadas na Figura 6.

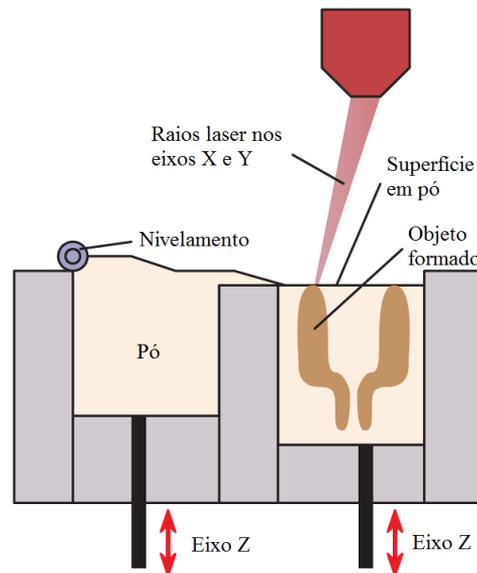


Figura 5. Esquema do Princípio de Funcionamento de uma Máquina de Sinterização Seletiva a Laser – SLS (MACHINE DESIGN, 2017. Adaptada).

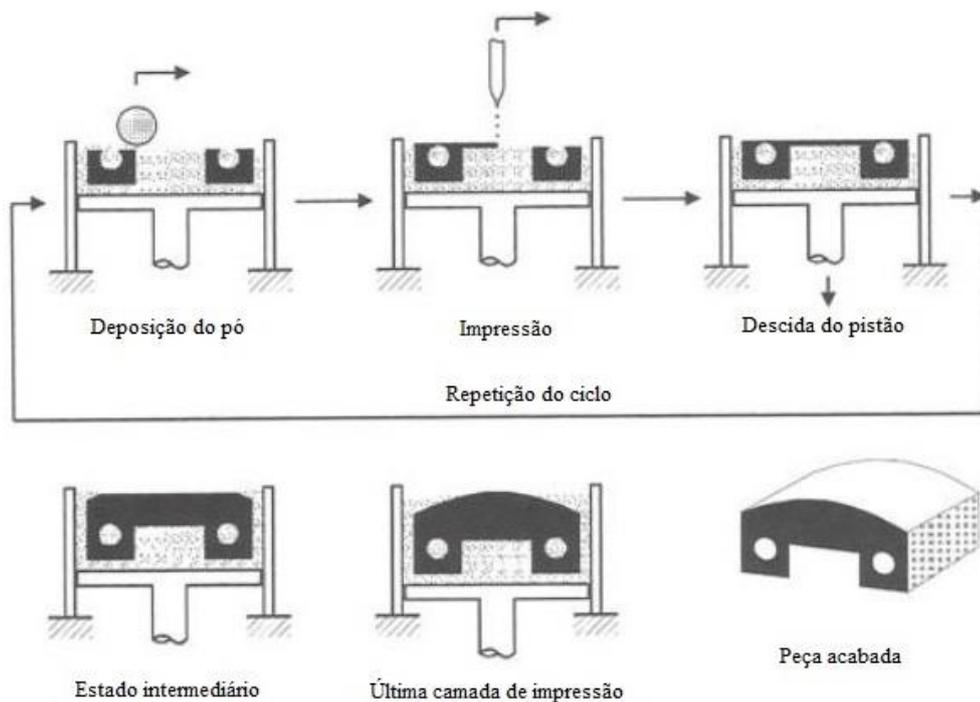


Figura 6. Sequência de operações necessárias para a obtenção das peças pelo processo de Impressão Tridimensional – 3DP (FERRO et al., 2015).

### 2.1.2 MATERIAIS MAIS UTILIZADOS

Metais em geral são bastante utilizados em AM já que esse processo de fabricação é um dos principais para a produção de modelos de metais através da prototipagem rápida (FERRO et al., 2015), além destes, os polímeros também

compõem os materiais mais utilizados em AM, mas tendo como diferença que quando se trata de polímero, a impressão 3D pode criar produtos finais poliméricos, e não só modelos de teste (COOPER, 1991).

Para diferentes tipos de processos AM, diferentes materiais podem ser utilizados, como por exemplo, no processo de Estereolitografia, através da fotopolimerização, um polímero é convertido em um polímero solidificado por meio de cura ultravioleta (WONG; HERNANDEZ, 2012).

No processo de Modelagem por Deposição de Material Fundido utiliza-se o Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS) que é um termoplástico rígido e leve (MACEDO, 2011).

Em impressão 3D utiliza-se ligas de aço inoxidável e bronze, mas alterando alguns parâmetros de fabricação, como temperaturas de sinterização e tempos, pode-se utilizar carboneto de tungstênio em pó com liga de cobre zircônio (WONG; HERNANDEZ, 2012).

Em outro processo, como o SLS, pode-se utilizar polímeros, como estireno acrílico e poliamida (nylon), metais, combinações de metais, combinações de metais e polímeros e combinações de metais e cerâmicas. E para que se possa obter melhor resultado em termos de propriedades mecânicas é possível reforçar poliamida com fibra de vidro ou com metais como cobre (WONG; HERNANDEZ, 2012).

E por fim, no processo LENS permite-se a utilização de metais combinados como aço inoxidável, ligas de base de níquel, titânio-6 alumínio-4 vanádio, ligas de alumínio e alumina (WONG; HERNANDEZ, 2012).

Uma relação dos tipos de materiais que são utilizados em cada processo de AM está representado na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1. Materiais e seus correspondentes processos de Manufatura Aditiva

Tipo de Material		Processo de Manufatura Aditiva	Materiais
Polímeros	Termofixos	SLA, MJM	Polímeros Fotocuráveis
	Termoplásticos	MJM	Cera
		SLS	Poliamida 12, Poliamida GF, Poliestireno
		FDM	ABS, Policarbonato (PC), PC-ABS, ULTEM
		3DP	Plásticos Acrílicos
Metais	SLM	Aço Inoxidável GP1, 17-4 e PH1, Cromo Cobalto MP1, Titânio Ti6Al4V, Ti6Al4V ELI e TiCP, Liga de Níquel IN718, AlSi20Mg	
	LDM/LENS	Aço H13, 17-4 PH, PH 13-8 Molibdênio, 304, 316 e 420, Alumínio 4047, Titânio TiCP, Ti-6-4, Ti-6-2-4-2 e Ti-6-2-4-6, Liga de Níquel IN625, Liga Cobre Níquel	
		EBM	Ti6Al4V, Ti6Al4V ELI, Cromo Cobalto
Cerâmicas	SLA	Suspensão de Zircônia, Sílica, Alumina ou outras partículas de cerâmica em resina líquida	
	FDM	Alumina, Titanato de Zirconato de Chumbo (PZT), Nitreto de Silício (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ), Zircônia, Sílica, Biocerâmica	
	SLS	Alumina, Sílica, Zircônia, Diboreto de Zircônio (ZrB <sub>2</sub> ), Biocerâmica, Grafite, Biovidro e várias areias	

Tipo de Material		Processo de Manufatura Aditiva	Materiais
		3DP	Zircônia, Sílica, Alumina, Pó de Carboneto de Silício de Titâno (Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> ), Biocerâmica e várias areias
Compósitos	Compósitos Uniformes	FDM	Polímero-Metal, Polímero-Cerâmica, Compósitos Reforçados com Fibras Curtas
		3DP	Matriz Polimérica, Metal-Cerâmica, Compósitos Reforçados com Fibras Curtas de Cerâmica-Cerâmica
		LOM	Matriz Polimérica, Matrizes de Cerâmica, Compósitos Reforçados com Partículas, Compósitos Reforçados com Fibra
		SLS, SLM	Metal-Metal, Metal-Cerâmica, Cerâmica-Cerâmica, Matrizes Poliméricas, Compósitos Reforçados com Fibras Curtas
	Material Funcionalmente Classificado (FGM)	LMD/LENS	CoCrMo/Ti6Al4V, TiC/Ti, Ti/TiO <sub>2</sub> , Ti6Al4V/IN718
		FDM	Zirconato de Chumbo (PZT)
		FEF	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> (Óxido de Alumínio/Dióxido de Zircônio)

Fonte: GUO, 2013. Adaptada.

Na Tabela 1, os polímeros e os metais apresentados são materiais que estão comercialmente disponíveis para os processos de AM, porém as cerâmicas e os materiais compósitos estão sob pesquisa e desenvolvimento

Mesmo com uma vasta possibilidade de metais e polímeros que possam ser utilizados em AM, sabe-se que segundo Borah (2014 apud SANTANA, 2015), os materiais poliméricos mais utilizados nesses processos são o PLA e o ABS.

Em contrapartida, ao se observar a Tabela 1 apresentada acima, percebe-se que o metal mais utilizado nos processos de AM é o titânio, juntamente com as suas ligas (Titânio Ti6Al4V, Ti6Al4V ELI, TiCP, Ti-6-4, Ti-6-2-4-2 e Ti-6-2-4-6), que as cerâmicas mais utilizadas são a Zircônia, Sílica e Alumina e que os polímeros mais utilizados são o ABS, PLA, ULTEM e Poliamida.

### 2.1.3 APLICAÇÕES COM METAIS NA INDÚSTRIA AEROESPACIAL

Como na indústria aeronáutica o principal objetivo é fazer a aeronave mais leve e de forma segura (WONG; HERNANDEZ, 2012), a tecnologia do AM encontra aplicação na impressão de protótipos de peças de aeronaves (GROSS, 2014). As tecnologias AM também possibilitam a fabricação de áreas de seção transversal complexas como as das células honeycomb, que são estruturas utilizadas na indústria aeronáutica e aeroespacial.

Uma aplicação da indústria aeroespacial acontece por meio da impressão 3D na fabricação de tubeiras para foguetes utilizando pó de carboneto de tungstênio sinterizado com uma liga de cobre zinco, e o interessante é que essas peças fabricadas por AM possuem melhores propriedades mecânicas que se fossem usinadas por Controle Numérico Computadorizado (CNC) com mesmo material (WONG; HERNANDEZ, 2012).

De uma perspectiva do mercado atual, o Airbus A350 XWB, introduzido no mercado em 2015, foi fabricado com mais de 1000 peças impressas por impressão 3D em suportes impressos em metal e em tubos de drenagem. A primeira peça de titânio impressa em 3D, que está representada na Figura 7, foi instalada no pylon das aeronaves, nas junções entre as asas e os motores (AIRBUS, 2017).



Figura 7. Suporte impresso em 3D instalado no pylon do A350 XWB (AIRBUS, 2017).

Outros exemplos é o de que a Bell Helicopter fabricou um nozzle de mistura para o exaustor de uma turbina a gás, mostrada na Figura 8, e a The Welding Institute (TWI) fabricou uma câmara de combustão de um motor de helicóptero com a Liga de Níquel IN718, mostrada na Figura 9, ambas utilizando o processo LDM/LENS (LIU, 2016).



Figura 8. Duto Exaustor fabricado usando o processo LDM/LENS (LIU, 2016).

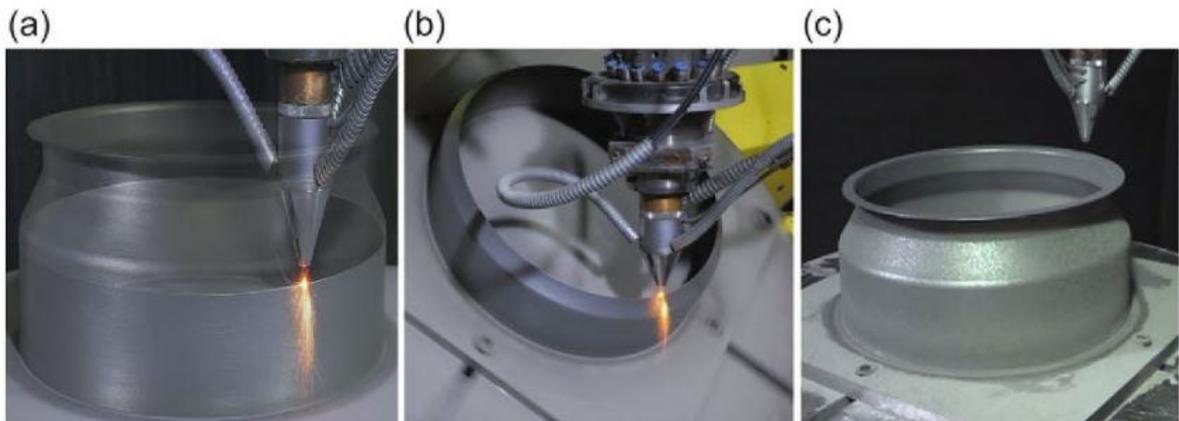


Figura 9. Câmara de Combustão de um Motor de Helicóptero com a Liga de Níquel IN718 fabricado usando o processo LDM/LENS. (a) Deposição mostrando o trajeto da ferramenta; (b) Deposição com multieixos; e (c) A peça finalizada. (LIU, 2016).

A Aurora Flight Corporation em colaboração com o Massachusetts Institute of Technology (MIT) e a Pratt & Whitney foram selecionadas para avaliar uma aeronave de transporte subsônica de asa fixa para uma pesquisa da NASA chamada N+3. O objetivo dessa pesquisa é atender a crescente demanda de viagens aéreas, abordar o aumento dos custos com combustível e fazer um desenvolvimento considerável na eficiência ambiental e econômica.

Para a pesquisa N+3 foi desenvolvido modelos de teste, como o representado na Figura 10, para serem testados em túneis de vento da própria NASA, utilizando o processo FDM.



Figura 10. Modelo de Teste da pesquisa N+3 da NASA (Stratasys, 2017)

No âmbito acadêmico, já foi fabricado aerofólios, como os da Figura 11, de IN625, IN738, Ti6Al4V utilizando o processo LDM para analisar as propriedades mecânicas da peça feita por manufatura aditiva (XUE; ISLAM, 2006), e já foi fabricado um modelo de veículo lançador com a configuração wing-body-tail de vidro reforçado com nylon, mostrado na Figura 12, para ser usado em testes de túnel de vento com a finalidade de estudar características aerodinâmicas (DANESHMAND; ADELNIA; AGHANAJAFI, 2006).

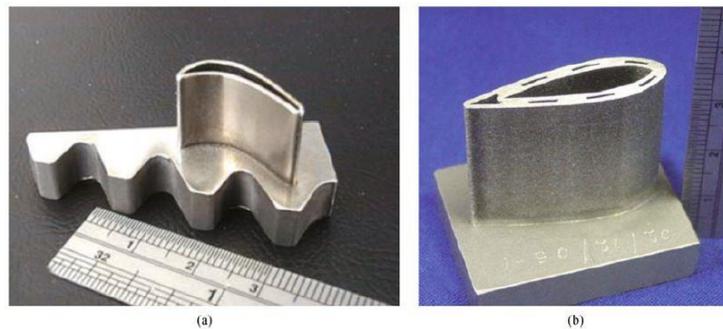


Figura 11. (a) Aerofólio produzido por LDM com IN738 como material; e (b) Aerofólio com canais de resfriamento embutido produzido por LDM com Ti6Al4V como material. (GUO, 2013).

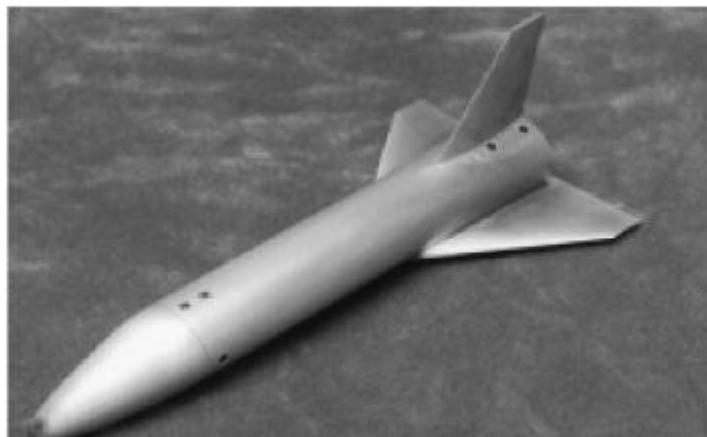


Figura 12. Modelo de Veículo Lançador com Configuração Wing-Body-Tail produzido pelo processo SLS (DANESHMAND; ADELNIA; AGHANAJAFI, 2006).

#### 2.1.4 APLICAÇÕES COM POLÍMEROS NA INDÚSTRIA AEROESPACIAL

Além dos metais, uma área dos materiais que está se destacando devido ao número de aplicações na área aeroespacial é a área dos polímeros. Considerando isso, uma tecnologia que está sendo desenvolvida é o Refabricator da NASA que transformará plástico reciclado em novos componentes para a impressão 3D (ALL3DP, 2017). O Refabricator derrete o plástico, neste caso o ULTEM, e o recria como filamento de impressão 3D, deixando o material reciclado com maior integridade estrutural, tornando o plástico mais reutilizável.

O Refabricator será lançado para operação no espaço para ser utilizado pelos astronautas da International Space Station (ISS) na primavera de 2018, mas por enquanto continua sendo testado pela equipe do FabLab no Marshall Space Flight Center em Huntsville, no Alabama, como mostrado na Figura 13.



Figura 13. Refabricator da NASA passando por testes no Marshall Space Flight Center (ALL3DP, 2017)

Entre todas as aplicações na indústria aeroespacial citadas, somente esta da seção 2.4, o Refabricator da NASA, apresenta a utilização de polímeros, transformando-os em material reciclado para posterior impressão 3D. Nota-se então que a inserção de polímeros reciclados, mesma que por meio de pesquisas futuras, é bastante baixa no setor aeroespacial.

Torna-se claro, pelos exemplos apresentados na seção 2.3 e 2.4 que os materiais mais utilizados em componentes estruturais aeroespaciais atualmente são os metais. Mesmo se os compósitos com matriz de polímeros termorígidos forem cada

vez mais utilizados, os termoplásticos possuem uma utilização mais limitada por possuírem propriedades mecânicas mais baixas que as dos termofixos.

Uma possível aplicação dos termoplásticos seria nas partes internas de um aeronave, pois neste tipo de aplicação se exige menos desempenho mecânico. Um exemplo atual de polímero termoplástico que está sendo desenvolvido para aplicações na indústria aeroespacial é o PEEK, pois ele possui uma estabilidade térmica maior que materiais comumente utilizados em ambiente espacial.

## 2.2 POLÍMEROS

De acordo com WARD e SWEENEY (2012, p. 1) “os polímeros lineares consistem em cadeias moleculares longas de átomos unidos por ligação covalente, sendo cada cadeia uma repetição de unidades químicas muito menores.”

A molécula de partida de um polímero é um monômero, material do qual dependem as características de um polímero. As reações que podem produzir um polímero é a poliadição, a policondensação e a modificação química de outro polímero (MANO, 2000).

Algumas das características de cada reação para produção de um polímero são que: na poliadição os monômeros sempre apresentam duplas ligações entre átomos de carbono, na policondensação há formação de subprodutos que precisam ser removidos do meio reacional e na reação por meio de modificação de polímeros já existentes, sejam eles naturais ou sintéticos, é permitido uma maior diversificação de suas aplicações (MANO, 2000).

Exemplos de polímeros industriais obtidos por reação de poliadição: Polietileno (PE), com cadeia apresentada na Figura 13 e Figura 14, Polipropileno (PP), Poliestireno (PS), Policloreto de vinila (PVC) e o ABS.

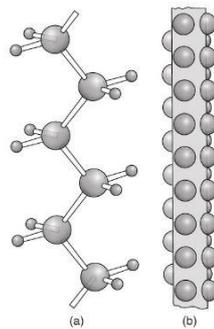


Figura 14. (a) A cadeia do polietileno em forma esquemática onde as esferas maiores representam o carbono, e as pequenas esferas o hidrogênio e (b) modelo molecular da cadeia do polietileno (MANO, 2000).

Em relação a reação de policondensação, tem-se alguns exemplos de polímeros industriais obtidos como: Poli-éter-éter-cetona (PEEK), Politereftalato de etileno (PET), Policarbonato e as Poliamidas 6, 11, 66 e 610, que são muito utilizados na área aeospacial.

Por fim, como exemplo de polímeros obtidos por modificação química tem-se: Nitrato de Celulose (CN), Acetato de Celulose (CAC) e o Poliálcool vinílico (PVAL).

Como apresentado por Callister (2012, p. 470), uma forma de classificar um polímero é de acordo com o seu comportamento quando este é submetido a temperaturas elevadas, sendo as duas formas de classificação chamadas de polímeros termoplásticos e polímeros termofixos.

Os polímeros termoplásticos amolecem e se liquefazem quando são aquecidos e, de forma oposta, endurecem quando são resfriados, sendo esses processos reversíveis e com a possibilidade de se repetirem várias vezes.

Em contrapartida, polímeros termofixos são permanentemente rígidos desde a sua formação e não amolecem quando aquecidos, isso acontece pois esse tipo de polímero é em rede e possui ligações cruzadas covalentes entre suas cadeias moleculares adjacentes. Somente quando o polímero termofixo é aquecido a temperaturas excessivas é que essas ligações rompem e o polímero é degradado.

Comparando as duas classificações, os termofixos, em geral, são mais duros e mais resistentes que os termoplásticos, dispensam o uso de equipamentos como injetoras e extrusoras e possuem melhor estabilidade dimensional (MARINUCCI, 2011, p. 36). Na Tabela 2 é apresentado alguns exemplos de polímeros termoplásticos e termofixos.

Tabela 2. Classificação dos polímeros

<b>Grupo</b>	<b>Principais plásticos</b>	<b>Sigla</b>
Termoplástico	Polietileno	PE
	Polipropileno	PP
	Poliestireno	PS
	Poliestireno de alto impacto	HIPS
	Copoli(estireno-acrilonitrila)	SAN
	Copoli(acrilonitrila-butadieno-estireno)	ABS
	Copoli(etileno-acetato de vinila)	EVA
	Poli(cloreto de vinila)	PVC
	Poli(acetato de vinila)	PVAC
	Poli(acrilonitrila)	PAN
	Poli(cloreto de vinilideno)	PVDC
Poli(metacrilato de metila)	PMMA	

Grupo	Principais plásticos	Sigla
Termofixo	Resina epoxídica	ER
	Resina de fenol-formaldeído	PR
	Resina de uréia-formaldeído	UR
	Resina de melamina-formaldeído	MR
	Poliuretanos <sup>2</sup>	PU

Fonte: MANO, 2000, p. 65. Adaptada.

## 2.2.1 POLÍMEROS DA IMPRESSÃO 3D

Os polímeros mais utilizados em Manufatura Aditiva pela tecnologia FDM são o Ultem, o PLA, o ABS e o PETG (PET + glicol), sendo que os três últimos são amplamente comercializados em rolos de filamento.

### 2.2.1.1 ULTEM

O Ultem é uma família de polímeros da polieterimida (PEI). Como apresentado por Bagsik, Schoppner e Klemp (2010), um dos tipos de Ultem, o Ultem 9085, é uma polieterimida, amorfa e transparente com uma densidade baixa se comparada com outros materiais tradicionais. Além destas características, o Ultem em geral possui resistência ao calor, resistência aos solventes e resistência às chamas. (ASCO, 2017).

O Ultem é normalmente utilizado em manufatura aditiva nas máquinas de FDM devido a sua resistência ao calor (BAGSIK; SCHOPPNER e KLEMP, 2010).

### 2.2.1.2 Poliacido Láctico - PLA

O ácido láctico, que é usado como matéria-prima do PLA, pertence aos hidroxiácidos, é uma das moléculas quirais mais simples e existe em três diferentes formas estereoquímicas: ácido D-L-láctico (PDLLA), ácido D-láctico (PDLA) e ácido L-láctico (PLLA) (BRAMBILLA, 2014), sendo que duas delas, ácido D – e L – láctico, são estereoisômeros e estão apresentados na Figura 15.

<sup>2</sup> Também podem ser termoplásticos, no qual neste caso é definido como Poliuretano Termoplástico (TPU).

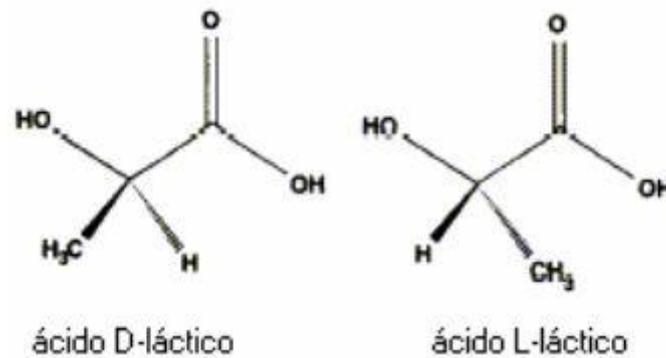


Figura 15. Estereoisômeros do ácido láctico (JAHNO, 2005)

O PLA é um polímero sintético biodegradável e bioreabsorvível com várias aplicações no âmbito da medicina, mas em relação a Manufatura Aditiva é um dos materiais mais utilizados na tecnologia FDM, principalmente nas impressoras de baixo custo (ABREU, 2015). As propriedades do PLA estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades do PLA

Propriedade	Método	Valor (Unidade)
Tensão máxima à Tração	ISO 527-2	16 – 72 MPa
Tensão de ruptura à Tração	ISO 527-2	14 – 70 MPa
Módulo de <i>Young</i>	ISO 527-2	310 – 5620 MPa
Extensão máxima à Tração	ISO 527-2	1 – 8,5%
Extensão na ruptura à Tração	ISO 527-2	1 – 12%
Tensão máxima à Flexão	ISO 178	9 – 111 MPa
Módulo sob Flexão	ISO 178	305 – 9515 MPa
Resistência ao impacto, entalhe <i>Charpy</i>	ISO 179	1,4 – 5,5 kJ/m <sup>2</sup>
Dureza		82 – 88 <i>Rockwell</i>
Massa volúmica	ISO 1183	1,24 – 1,26 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de extrusão		195 – 220 °C
Temperatura da mesa		Ambiente a 60 °C

Fonte: ABREU, 2015.

### 2.2.1.3 Acrilonitrila Butadieno Estireno - ABS

O ABS, de fórmula química  $(C_8H_8 \cdot C_4H_6 \cdot C_3H_3N)_n$  e estrutura química apresentada na Figura 16, pode possuir diferentes proporções de cada um dos seus

componentes na sua composição na qual o valor dessas proporções dependem da aplicação do copolímero final. Fisicamente, seu resultado é um material termoplástico rígido e leve com alguma flexibilidade e resistência na absorção do impacto (ABREU, 2015).

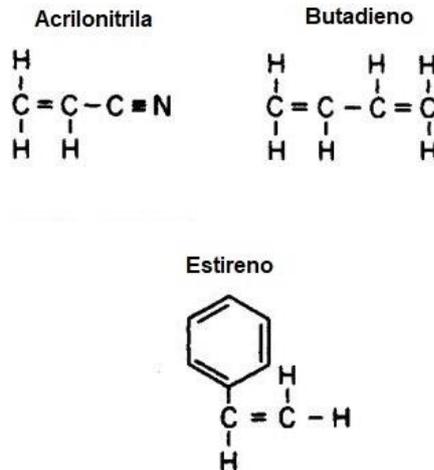


Figura 16. Estrutura Química dos monômeros do ABS (RUTKOWSI; LEVIN. 1986.

Adaptada)

Em relação a Manufatura Aditiva, o filamento do ABS é o mais utilizado na tecnologia FDM pela sua facilidade de extrusão a temperaturas na faixa de 215 °C a 250 °C e pelo resultado das suas peças que possuem boa resistência ao impacto e boa resistência química (ABREU, 2015).

Os tipos de ABS variam de acordo com a concentração que cada monômero tem em sua composição, sendo eles o Acrilonitrilo, o Butadieno e o Estireno. Mesmo com vários tipos de variações do ABS, os valores médios das suas propriedades mecânicas se encontram na Tabela 4.

Tabela 4. Propriedades do ABS

Propriedade	Valor (Unidade)
Tensão máxima à Tração	42,5 – 44,8 MPa
Tensão de ruptura à Tração	33 – 41 MPa
Módulo de <i>Young</i>	1100 – 2900 MPa ‘
Tensão máxima à Flexão	60,6 – 73,1 MPa
Módulo sob Flexão	2250 – 2300 MPa
Dureza	103 - 112 <i>Rockwell R</i>
Massa volúmica	1,01 – 1,21 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de extrusão	215 – 250 °C
Temperatura da mesa	90 – 103 °C

Fonte: ABREU, 2015.

#### 2.2.1.4 Politereftalato de Etileno - PET

O Politereftalato de Etileno, também conhecido como PET, é um polímero termoplástico formado pelos monômeros glicol etilênico e o tereftalato de dimetila. E segundo Mano (2000), as suas propriedades marcantes são: resistência mecânica, térmica e química, possibilidade de se apresentar no estado amorfo (transparente), parcialmente cristalino e orientado (translúcido) e altamente cristalino (opaco).

O PET, de forma geral, é um plástico bastante utilizado, seja em garrafas de água até em fibras de roupas, mas em Manufatura Aditiva usa-se uma versão modificada do PET, usa-se o PETG, no qual o G significa glicol, que garante um material mais claro e mais fácil de usar que a sua forma base.

Em relação aos outros polímeros apresentados, o PETG tem a reputação de combinar a funcionalidade do ABS (mais resistente, resistente à temperatura, mais durável) e a confiabilidade do PLA (fácil de imprimir) em um único material. Além disso ele possui uma excelente adesão de suas camadas, redução do potencial de deformação ou encolhimento das suas impressões e pode ser reciclado juntamente com impressões erradas (CLIEVER, 2017). Algumas das suas propriedades mecânicas se encontram na Tabela 5.

Tabela 5. Propriedades do PETG

Propriedade	Valor (Unidade)
Tensão máxima à Tração	50 MPa
Módulo de <i>Young</i>	2200 MPa ‘
Tensão máxima à Flexão	70 MPa
Módulo sob Flexão	2075 MPa
Dureza	105 <i>Rockwell R</i>
Massa volúmica	1,27 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de extrusão	220 – 250 °C
Temperatura da mesa	50 – 75 °C

Fonte: ACRÍLICOS BRASIL; CLIEVER, 2017. Adaptada.

## 2.2.2 POLÍMEROS RECICLADOS

Os polímeros termoplásticos são materiais que podem ser reciclados, pois embora eles sejam sólidos a temperatura ambiente, quando aquecidos acima da sua temperatura vítrea eles se tornam fluídos passíveis de serem moldados (MANO; MENDES, 2004).

Os termoplásticos, de forma geral, possuem baixa densidade, boa aparência, são isolantes térmico e elétrico, são resistentes ao impacto e possuem baixo custo, portanto, apresentam uma larga faixa de aplicações (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

Algumas das aplicações dos principais termoplásticos são apresentadas por Spinacé e Paoli (2005) em seu trabalho, sendo elas embalagens primárias, descartáveis, construção civil, outros materiais, produtos ao consumidor, filmes, eletrodomésticos, fibras e setor automotivo.

Analisando as principais aplicações dos termoplásticos apresentadas acima, nota-se que o descarte de alguns desses materiais, embalagens por exemplo, acontece muito mais rápido se comparado a outros produtos, o que contribui para o agravamento de problemas ambientais e prejudica o tempo de vida útil dos locais de destino do lixo (CARASCHI; LEÃO, 2002).

Um dos locais de destino final do lixo é o aterro sanitário, onde os plásticos são os materiais mais prejudiciais a este local por ter uma vida útil longa, por ser difícil de separar devido a sua grande diversidade, por possuir resistência à degradação e entre outros fatores (CANDIAN, 2007).

Visando a preservação e conservação do meio ambiente é que o processo de reciclagem é feito em polímeros, tendo-se como definição de processo de reciclagem a transformação de resíduo reciclável em material reciclado (ZANIN; MANCINI, 2015).

Os tipos de resíduos plásticos mais encontrados são provenientes do PVC, do PET, do polietileno de alta densidade (PEAD), do polietileno de baixa densidade (PEBD), do PP e do PS (CARASCHI; LEÃO, 2002).

Dos polímeros citados acima, o PET é um dos mais produzidos do mundo e as suas aplicações são para fibras têxteis (67%), embalagens processadas por injeção-sopro (24%), filmes biorientados (5%) e polímeros de engenharia (4%) (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009). A grande produção e utilização do PET é devido a sua excelente relação entre propriedades mecânicas, térmicas e custo de produção.

De acordo com a ASTM existem quatro tipos de reciclagem: primária, secundária, terciária e quaternária.

### **2.2.2.1 Reciclagem Primária e Secundária**

A reciclagem primária acontece quando a matéria-prima é proveniente de uma fonte confiável e limpa, normalmente resíduos da indústria do plástico e o produto final é o material reciclado com propriedades similares à resina virgem (ZANIN; MANCINI, 2015).

De forma similar, a reciclagem secundária acontece quando a matéria-prima é proveniente de resíduos sólidos urbanos e o seu produto final é o material reciclado com propriedades inferiores à resina virgem (ZANIN; MANCINI, 2015).

As reciclagens primárias e secundárias são também chamadas de reciclagem mecânica e os dois tipos de reciclagens possuem as etapas apresentadas na Figura 17.



Figura 17. Etapas do processo de reciclagem mecânica (SPINACÉ; PAOLI, 2005. Adaptada)

As etapas apresentadas na Figura 17 podem sofrer variações de acordo com a procedência e o tipo de polímero.

A etapa de separação pode ser manual ou automatizada e nela é necessário que seja feita a identificação de cada polímero da forma mais correta possível. Essa identificação pode ser feita através da identificação das simbologias que são contidas no produto acabado, por diferença de densidade, por teste de aparência da chama, entre outros testes. As simbologias para os polímeros estão exibidas na Figura 18.

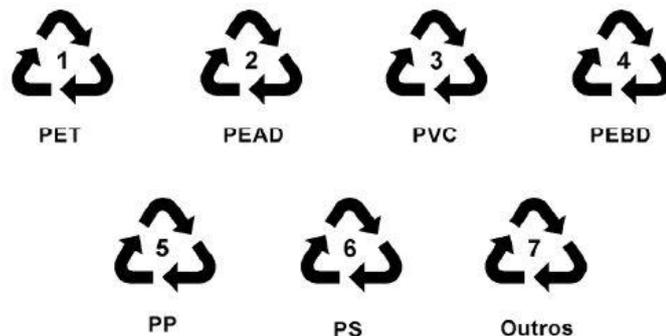


Figura 18. Simbologia para polímeros reciclados (SPINACÉ; PAOLI, 2005)

Na etapa de moagem, os resíduos poliméricos são moídos em moinhos de facas rotativas e peneirados. Depois da moagem o polímero é lavado em tanques contendo água ou solução de detergente aquecido, sendo que todos os resíduos de detergente devem ser removidos posteriormente.

A etapa de secagem é feita para impedir que o polímero sofra hidrólise, pois o detergente pode ser um catalisador da hidrólise<sup>3</sup>. Por fim, os polímeros são formulados por meio da adição de aditivos como antioxidantes, plastificantes, cargas de reforço, agentes de acoplamento entre outros, dependendo da sua aplicação final.

### **2.2.2.2 Reciclagem Terciária**

Na reciclagem terciária, os processos utilizados para reciclar o plástico são os de despolimerização por solvólise, por métodos químicos ou por métodos térmicos/catalíticos. Este tipo de reciclagem também é chamado de reciclagem química (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

### **2.2.2.3 Reciclagem Quaternária**

Na reciclagem quaternária, o processo utilizado é baseado na sua combustão, no qual o objeto é o aproveitamento do conteúdo energético (ZANIN; MANCINI, 2015). De forma geral, este tipo de reciclagem é utilizado quando há o reuso do resíduo polimérico (SPINACÉ; PAOLI, 2005). Este tipo de reciclagem também é chamado de reciclagem energética.

---

<sup>3</sup> A hidrólise conduz à recuperação dos monômeros de partida através de uma reação com excesso de água à alta temperatura na presença de um catalisador. Por exemplo, através da reação de hidrólise do PET é possível obter os produtos de partida que são o etileno glicol e o ácido tereftálico. Estes podem ser utilizados para obtenção do polímero novamente (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

## 2.3 BIODEGRADAÇÃO

A biodegradação, também chamada de degradação biológica, consiste na degradação de materiais poliméricos por meio da ação de seres vivos, sobretudo de microrganismos como bactérias, fungos e algas (AZEVEDO et al., 2016; BRAMBILLA, 2014).

É chamado de polímero degradável aquele polímero que sofre alterações em sua estrutura química quando está sob determinadas condições ambientais. Ou seja, quando a degradação de um polímero acontece, ela altera as suas propriedades mediante reações químicas, e essa degradação pode ser classificada como térmica, química (fotodegradação, termo-oxidação, foto-oxidação) ou mecânica (BRAMBILLA, 2014; SANDONATO, 2011).

A biodegradação então é uma das formas de degradação do polímero na qual os microrganismos produzem enzimas capazes de quebrar ligações químicas da cadeia principal do polímero e utilizar os substratos desse processo como nutriente (SANDONATO, 2011; VINHAS et al., 2007).

Essa atividade metabólica dos organismos é chamada de mineralização na qual os compostos químicos orgânicos são transformados em compostos químicos inorgânicos (PEDROTI, 2007) levando a completa quebra dos polímeros em substâncias menos complexas como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ) e outros produtos de baixa massa molecular (AZEVEDO et al., 2016; OLIVEIRA; PACHEKOSKI, 2011).

A biodegradação pode ocorrer em duas diferentes condições: na presença de oxigênio, denominada aeróbica, e sem oxigênio, denominada anaeróbica (IOVINO et al., 2008).

A taxa de biodegradação dos plásticos é influenciada pela natureza do polímero (condições superficiais, propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas, massa molar, cristalinidade, constituição química e ramificação) e também pelas condições ambientais sejam elas físicas (temperatura e estrutura mineral), químicas (pH, nutrientes, oxigênio e quantidade de umidade) ou biológicas (microrganismos e enzimas) (TOKIWA et al., 2009, p. 3724; AZEVEDO et al., 2016).

Durante a biodegradação, o biofilme é formado na superfície exposta do polímero devido a colonização e ao ataque dos microrganismos nas superfícies

poliméricas. Esse biofilme esconde a região superficial e contamina o meio adjacente e para que eles sejam formados precisa-se de umidade na superfície, nutrientes e microrganismos (BRAMBILLA, 2014).

Dependendo da natureza do polímero e do meio em que ele está inserido, a biodegradação basicamente pode ocorrer por meio de dois mecanismos distintos: oxidação biológica e hidrólise biológica (BRAMBILLA, 2014; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

### 2.3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os plásticos biodegradáveis, plásticos biológicos ou bioplásticos foram descobertos há cerca de 20 anos e mesmo que haja um crescente interesse na sua produção por eles serem provenientes de fontes renováveis, a sua participação no mercado ainda é mínima (BRAMBILLA, 2014; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Como apresentado por Franchetti e Marconato (2006, p. 812) “apesar da vantagem de sua aplicação quanto à preservação do meio ambiente, os plásticos biológicos são mais caros, e têm aplicações mais limitadas que os sintéticos, por serem menos flexíveis”.

Além deles serem mais caros e menos flexíveis, dependendo de qual for a aplicação desse bioplástico, verificam-se limitações quando há a necessidade de melhores propriedades térmicas e mecânicas (AZEVEDO et al., 2016).

Os principais polímeros biodegradáveis são derivados de amido e poliésteres, sendo que entre esses destacam-se o poli(hidroxitirano) (PHB), o poli(ácido láctico) (PLA), o poli(caprolactona) (PCL), o poli(butileno succinato) (PBS), o amido e o acetato de celulose (AcC) (ASARIN et al., 2013; AZEVEDO et al., 2016; OLIVEIRA; PACHEKOSKI, 2011; TOKIWA et al., 2009).

O amido é atrativo devido ao seu baixo custo e sua origem natural, já os poliésteres são interessantes por serem produzidos por fermentação ou por rotas sintéticas acessíveis (OLIVEIRA; PACHEKOSKI, 2011).

Os poliésteres são divididos em dois grandes grupos: poliésteres alifáticos e poliésteres aromáticos. E são os poliésteres alifáticos que são biodegradáveis por possuírem ligações éster hidrolisáveis, podendo ser facilmente atacados por fungos por meio da hidrólise (AZEVEDO et al., 2016).

Os poliésteres aromáticos possuem resistência à hidrólise devido a presença do anel aromático, sendo estes então resistentes ao ataque de microrganismos. Um exemplo é o PET.

É interessante ressaltar que é considerado como bioplástico os plásticos biodegradáveis, mesmo que sejam produzidos a partir de materiais fósseis, e os plásticos de base biológica, que são os plásticos sintetizados a partir de biomassa ou recursos renováveis. A inter-relação entre os plásticos biodegradáveis e os de base biológica se encontra na Figura 19.

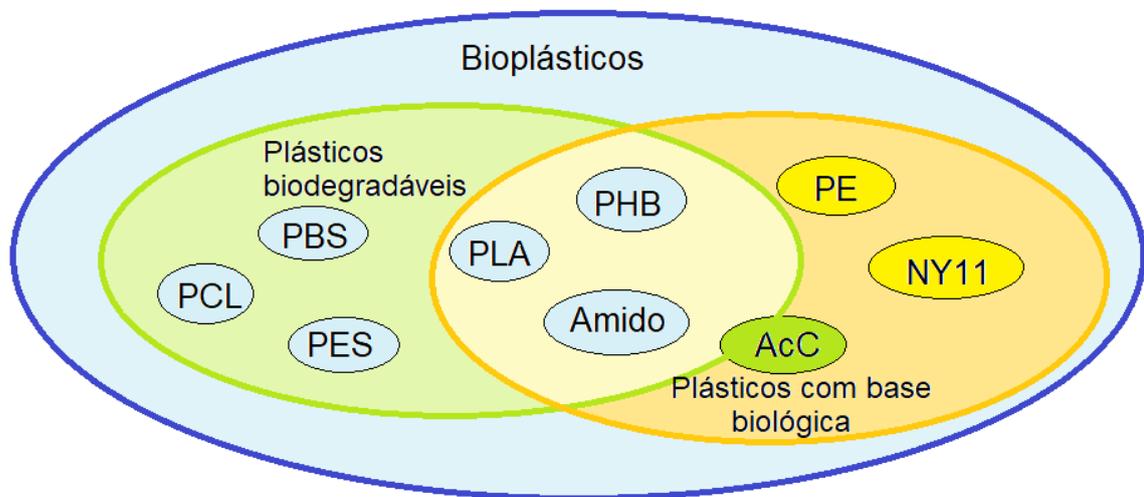


Figura 19. Inter-relação entre os plásticos biodegradáveis e plásticos de base biológica (TOKIWA et al., 2009)

O AcC é biodegradável ou não dependendo do seu grau de acetilação, pois AcC's com baixa acetilação podem ser degradados. O PE e o Nylon 11 (NY11) podem ser manufaturados a partir de biomassa ou recursos renováveis, mas não são degradáveis por microrganismos. Já o PCL e o PBS são à base de petróleo, mas podem ser degradados pelos microrganismos.

### 2.3.1.1 Poliacido Láctico - PLA

O PLA é um polímero biodegradável, biocompatível, termoplástico e um poliéster alifático que pode ser semicristalino ou amorfo. Ele é produzido por fermentação a partir de recursos renováveis (BRAMBILLA, 2014; BRITO et al., 2011; IOVINO et al., 2008; TOKIWA et al., 2009) e sua estrutura molecular está representada na Figura 20.

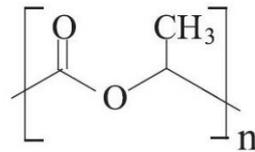


Figura 20. Estrutura molecular do PLA (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006)

Este polímero também pode ser sintetizado por polimerização, por condensação de ácido láctico ou por polimerização por abertura de anel de láctico na presença de um catalisador e se encontra nas formas estereoquímicas apresentadas no item 0, PDLLA, PDLA e PLLA.

O PLA é um material que pode ter aplicações em diferentes campos. Nos setores industriais é utilizado em embalagens, utensílios domésticos, capas protetoras, acabamentos, alças, lacres, sacolas plásticas, filmes para a agricultura e em fibras para a indústria têxtil (BRAMBILLA, 2014; BRITO et al., 2011; IOVINO et al., 2008).

Por ser um polímero biocompatível e reabsorvível em meio aquoso, o PLA também é utilizado na área médica, especialmente em ortopedia, liberação de drogas controladas, implantes cirúrgicos, fibras para sutura e em sistemas de administração de medicamentos (BRITO et al., 2011; MOTTA; DUEK, 2006)

Sendo formado por cadeias carbônicas hidrolisáveis (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006), o PLA possui como principal mecanismo de degradação a hidrólise, seguido pelo ataque de bactérias sobre os resíduos fragmentados.

Segundo Brito et al. (2011, p. 133) “a taxa de hidrólise é acelerada por ácidos ou bases e é dependente do teor de umidade e temperatura”, e sua taxa de degradação é afetada de acordo com as dimensões da peça, da cristalinidade e das misturas (blendas, compósitos, nanocompósitos) presentes no PLA.

A estrutura PDLLA do PLA é amorfa, e as PDLA e PLLA são semicristalinas (BRAMBILLA, 2014), podendo resultar em diferentes propriedades para o PLA, afetando assim a sua taxa de degradação. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão ( $T_f$ ) do PLA são, respectivamente 58 e 180 °C (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Ainda segundo Brito et al. (2011, p. 132) o PLA apresenta “elevado módulo de elasticidade, rigidez, transparência, comportamento termoplástico, biocompatibilidade

e boa capacidade de moldagem” tendo propriedades comparáveis com muitos outros plásticos à base de fontes fósseis (BRITO et al., 2011; IOVINO et al., 2008).

As propriedades mecânicas do PLA, sendo ele um poliéster alifático biodegradável, são superiores à dos seus semelhantes, como o PBS, PHB e o PCL (BRITO et al., 2011). E de acordo com Shah et al. (2008), os microrganismos capazes de degradar o PLA são: *Fusarium moniliforme*, *Penicillium roquefort*, *Amycolatopsis sp.*, *Bacillus brevis* e *Rhizopus delemere*.

### 2.3.2 DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS

Sendo a degradação de um polímero “qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico” (De Paoli, 2008 apud SANDONATO, 2011), existem várias reações de degradação que podem ocorrer em um polímero.

#### 2.3.2.1 Despolimerização

Quando ocorre a despolimerização, o resultado é a formação de macrorradicais livres e do monômero que deu origem ao polímero específico que está sendo degradado. Esse processo é o inverso da polimerização e pode ocorrer por solvólise (hidrólise, alcoólise, amilose), por métodos térmicos (gaseificação, hidrogenação e pirólise a baixas e altas temperaturas) e métodos térmicos/catalíticos (utilização de catalisadores seletivos e pirólise) (SANDONATO, 2011).

#### 2.3.2.2 Cisão de cadeias e reticulação

A cisão de uma cadeia polimérica, ou seja, a quebra de uma cadeia polimérica, ocorre quando a energia de uma determinada ligação química se torna superior a energia de ligação. Essa energia da ligação química pode ser fornecida por meio de calor (termólise), luz (fotólise), cisalhamento (rompimento mecânico) ou radiação gama (radiólise) (SANDONATO, 2011).

### **2.3.2.3 Degradação sem cisão de cadeias**

Nessa reação de degradação não se observa a diminuição da massa molar do polímero, somente uma mudança evidente em suas propriedades mecânicas e físicas, pois ocorre a formação de outras novas moléculas por meio da remoção de fragmentos de moléculas do polímero (SANDONATO, 2011).

### **2.3.2.4 Auto-oxidação**

A auto-oxidação é assim chamada por ser um processo auto-catalítico que ocorre devido a presença de oxigênio. Para que essa reação de degradação aconteça, é necessário que haja grupos contendo oxigênio (hidroxilas, peróxidos, aldeídos, etc.) ao longo, ou na extremidade da cadeia polimérica (SANDONATO, 2011).

## **2.3.3 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS**

Distintos métodos de avaliação da biodegradação dos polímeros são utilizados para verificar as alterações estruturais (propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas) destes materiais. Esses métodos são desenvolvidos com a finalidade de quantificar a capacidade de os microrganismos degradarem o polímero.

Entre os mais conhecidos está o Teste de Sturm, Solo Simulado e a Degradação Hidrolítica, desses somente o Teste de Sturm não foi utilizado.

### **2.3.3.1 Solo Simulado**

A biodegradação em solo é feita submetendo amostras do polímero ao contato com o solo simulado. Esse solo tem sua composição definida conforme a norma ASTM G160-03 e é essa mesma norma que define também as condições do teste de biodegradação.

A amostra do polímero é exposta a um determinado tipo de solo durante um determinado intervalo de tempo. Após isso, ela é desenterrada, limpa e seca por 24 horas (BRAMBILLA, 2014).

A avaliação da taxa de biodegradação é feita determinando a perda de massa que ocorre nos materiais plásticos que foram expostos ao solo simulado (AZEVEDO

et al., 2016), assim como determinando alterações na coloração do material ou redução na resistência à tração ou flexão (ASTM G160-03, 2003).

### **2.3.3.2 Degradação Hidrolítica *in vitro***

A degradação hidrolítica *in vitro* consiste em utilizar uma solução tampão, para simular o ensaio de biodegradação. Este método é efetivo para polímeros biorreabsorvíveis, pois neles prevalece a quebra de ligações hidroliticamente instáveis. (FERREIRA; MALMONGE, 2015).

As variações de pH ocorridas nas soluções tamponadas são insignificantes se comparadas as variações em demais soluções, e para o ensaio de biodegradação é necessário que a solução se mantenha em uma mesma faixa de pH, por isso as soluções tampão são utilizadas.

Na prática, amostras do polímero são imersas na solução com pH 7,3 ou 7,4, retirados em períodos específicos, lavados em água destilada, secas e posteriormente submetidas à demais análises (MOTTA; DUEK, 2006).

### **2.3.3.3 Análise Termogravimétrica**

Na análise termogravimétrica (TGA), “a variação de massa de uma amostra é medida em função da temperatura, permitindo assim a determinação da estabilidade térmica do polímero” (SANDONATO, 2011, p. 10).

Essa variação de massa pode acontecer também em função do tempo que uma amostra é submetida a um ambiente com temperatura e atmosfera controlada, sendo o seu equipamento formado basicamente por uma balança, forno e termopares.

O equipamento TGA precisa permitir controle da taxa de aquecimento a ser pré-definida e a atmosfera precisa ser controlada, pois dependendo da amostra, ela pode reagir com os gases presentes na análise e afetar a variação da massa. Como resultado, a balança fornece dados da massa da amostra em função do tempo.

#### **2.3.3.4 Calorimetria Diferencial Exploratória**

A Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) é utilizada para determinar “a quantidade de calor que é absorvida ou emitida por um material durante seu aquecimento, resfriamento ou a temperatura constante” (SANDONATO, 2011, p. 11).

Quando se trata da análise da biodegradação, a amostra submetida ao solo simulado e a amostra referência são aquecidas e resfriadas em compartimentos separados e sob temperaturas monitoradas e por meio desse aquecimento e resfriamento em taxas pré-determinadas, é possível determinar suas temperaturas características (fusão, cristalização, transição vítrea).

#### **2.3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) consiste em utilizar um microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Em relação a biodegradação, usa-se o microscópio para fazer fotomicrografias da superfície de fratura de amostras submetidas ao solo simulado e de amostras de referências, a fim de verificar se há alterações na superfície do polímero, por meio de comparação (BRAMBILLA, 2014; COELHO; ALMEIDA; VINHAS, 2008; MOTTA; DUEK, 2006; ROSA et al., 2001).

#### **2.3.3.6 Ensaio Mecânico**

Os ensaios mecânicos são utilizados para mensurar e comparar as propriedades mecânicas de amostras antes e após a biodegradação. Normalmente são mensurados a resistência a tração, resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade que serão apresentadas no capítulo seguinte.

## 2.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

É por meio das propriedades mecânicas que se determina a resposta dos materiais às influências mecânicas externas e essas características fundamentais dos materiais são geralmente obtidas com dependências de tensão-deformação por meio de ensaios. Segundo Mano (2000, p.8), em relação a polímeros, os ensaios mecânicos padrões são insuficientes para descrever completamente os polímeros também a nível molecular.

De forma geral, as propriedades mecânicas que caracterizam os materiais são: resistência à tração, alongamento na ruptura, limite de escoamento, módulo de elasticidade, resistência à compressão, resistência à flexão, resistência à fadiga, resistência ao impacto, dureza, resistência à fricção e resistência à abrasão.

Quando se trata de polímeros, as suas propriedades mecânicas variam de acordo com a temperatura, a taxa de deformação e a química do ambiente que compreende presença de água, oxigênio, solventes orgânicos e etc (CALLISTER, 2012, p. 487).

### 2.4.1 COMPORTAMENTO TENSÃO-DEFORMAÇÃO

Através da análise do comportamento tensão-deformação de um material polimérico tem como mensurar a sua resistência à tração, o seu alongamento na ruptura, o seu limite de escoamento e o seu módulo de elasticidade. Normalmente, os polímeros apresentam três tipos diferentes de comportamento, estando eles representados na Figura 21.

A curva A da Figura 21 ilustra o comportamento tensão-deformação para um polímero frágil que fratura assim que deforma elasticamente. A curva B apresenta uma deformação elástica inicialmente, seguida de um escoamento e uma região de deformação plástica. E a curva C apresenta uma deformação totalmente elástica, típica da classe dos polímeros denominada elastômeros (CALLISTER, 2012, p. 488).

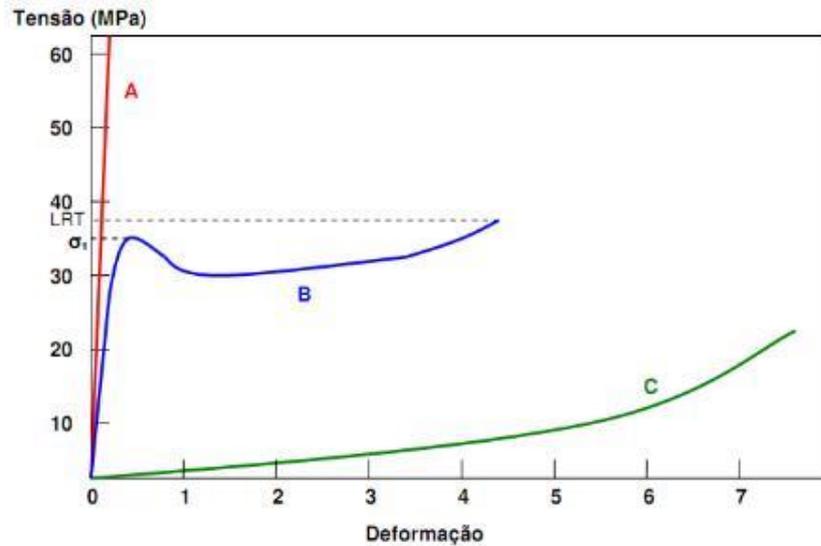


Figura 21. Comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e altamente elásticos (curva C) (CALLISTER, 2012. Adaptada).

A resistência a tração, também chamada de resistência à tração na ruptura, é avaliada pela carga aplicada ao material por unidade de área, no momento da ruptura (MANO, 2000, p. 9). Na Figura 21 o valor do limite de resistência à tração (LRT), na curva B para polímeros plásticos, corresponde à tensão na qual ocorre a fratura do material. Esses limites máximos de resistência à tração para os polímeros são da ordem de 100 MPa.

O alongamento na ruptura é uma medida do grau de deformação plástica que o material suporta até que ocorra a sua fratura. Esta propriedade pode ser expressa quantitativamente como um alongamento percentual na área (%AL), como mostrado na Equação 1.

$$\%AL = \left( \frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Na Equação 1,  $l_f$  é o comprimento no momento da fratura<sup>4</sup> e  $l_0$  o comprimento original do material. Vale ressaltar que alguns polímeros muito elásticos podem apresentar alongamentos superiores a 1000%.

<sup>4</sup>  $l_f$  é medido após a fratura e após as duas extremidades quebradas terem sido recolocadas novamente juntas (CALLISTER, 2012, p. 143).

O limite de escoamento, para os polímeros plásticos, está apresentado na Figura 21 como  $\sigma_l$  que é o valor máximo na curva que ocorre imediatamente após o término da região elástica linear.

O módulo de elasticidade, também chamado de módulo de *Young*, é definido como a razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão. A Equação 2 apresenta o módulo de elasticidade  $E$  como função da tensão  $\sigma$  e da deformação  $\varepsilon$ .

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2)$$

O módulo de elasticidade dos materiais poliméricos pode variar entre 7 MPa (poliméricos altamente elásticos) a 4 GPa (polímeros muito rígidos). (CALLISTER, 2012).

#### 2.4.2 RESISTÊNCIA A FLEXÃO

A resistência a flexão ou módulo sob flexão é avaliada pela carga aplicada ao material por unidade de área, no momento da sua ruptura quando submetido a flexão. Sendo a flexão um esforço aplicado perpendicularmente ao eixo do corpo.

Essa resistência a flexão (RF), pode ser calculada da seguinte forma:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (3)$$

#### 2.4.3 ENSAIOS MECÂNICOS

Para as principais propriedades mecânicas que caracterizam um material há um método ASTM usado para determinar essas propriedades. Alguns deles utilizados para a caracterização das propriedades de materiais poliméricos estão na Tabela 6.

Tabela 6. Alguns Ensaio Mecânicos para Caracterização de Propriedades em Materiais Poliméricos

Designação do Teste	Teste
D 256	Resistência ao impacto de plásticos e materiais isolantes elétricos
D 412	Propriedades de Resistência à Tração de Borracha e Elastômeros
D 638	Propriedades de Tração de Plástico
D 746	Temperatura de Fragilidade de Plásticos e Elastômeros por Impacto
D 790	Propriedades de Flexão de Plásticos Reforçados e Não-Reforçados e de Materiais Elétricos Isolantes
D 785	Dureza Rockwell de Plásticos e Materiais Elétricos Isolantes
D 882	Propriedades de Tração de Folhas de Plástico Fino
D 2240	Propriedades da Borracha – Dureza por Durômetro
D 6110	Determinação da Resistência ao Impacto de Charpy para Plásticos

Fonte: MANO, 2000, p.105. Adaptada

#### 2.4.3.1 Ensaio de Tração – D 638

O ensaio mecânico de tração é feito por uma máquina específica para ensaios de tração ou compressão utilizando corpos de prova que possuem formas e dimensões conforme a designação do teste para o material escolhido. A configuração de um ensaio de tração é apresentada na Figura 22.

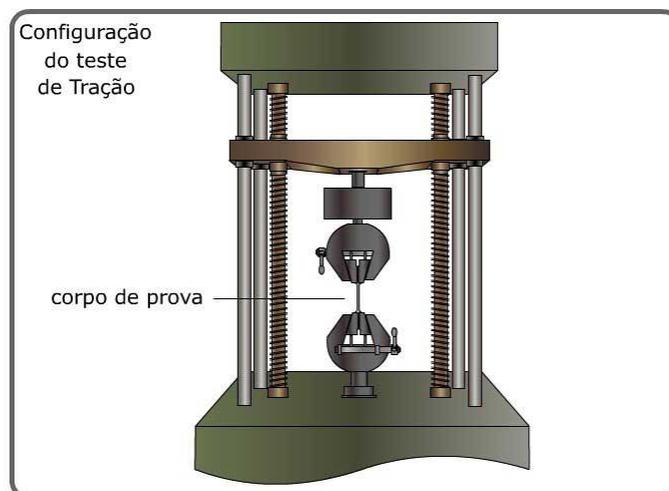


Figura 22. Configuração do Teste de Tração (ITENSP, 2017)

Para os polímeros, o ensaio de tração é dado pela designação D 638 que determina as propriedades de tensão e pode ser utilizado em plásticos reforçados e não reforçados na forma padrão de halteres, mas para isso os testes precisam ser feitos em condições definidas de pré-tratamento, temperatura e umidade (ASTM, 2002).

No método D 638 são dadas as especificações do tipo do corpo de prova que deve ser utilizado no teste juntamente com as suas dimensões. Os tipos de corpo de prova variam de I a V. Os possíveis formatos dos corpos de prova conforme o método D 638 estão apresentados nas Figura 23 e Figura 24. Na Tabela 7 está descrito quando cada tipo de corpo de prova deve ser escolhido.

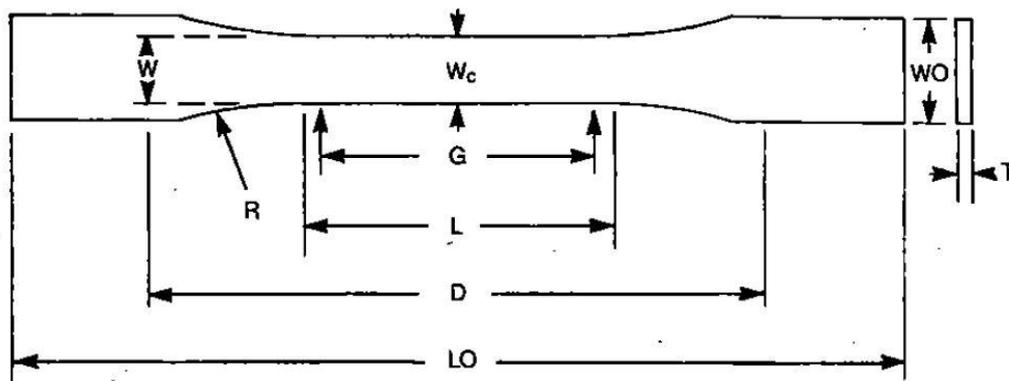


Figura 23. Corpo de Prova Tipo I, II, III e V (ASTM, 2002)

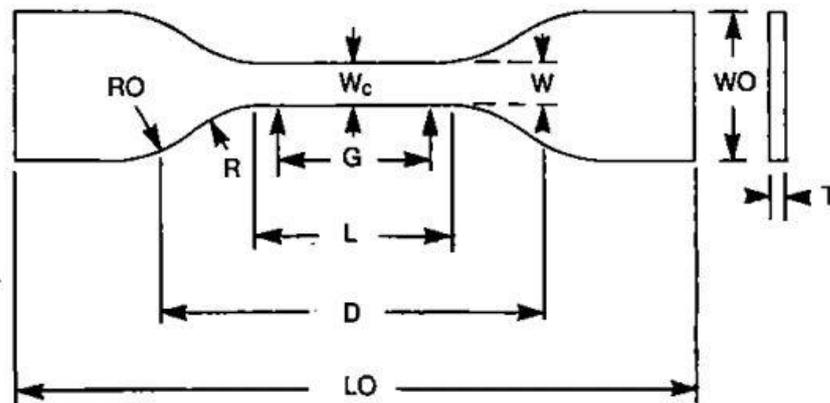


Figura 24. Corpo de Prova Tipo IV (ASTM, 2002)

Tabela 7. Relação entre os tipos de configuração de corpo de prova e a sua utilização

Polímero	Corpo de Prova	Utilização
Termofixos	Tipo I	Para materiais com espessura de 7 mm ou menos
	Tipo II	Para materiais que não rompem na seção estreita
	Tipo III	Materiais com espessura entre 7 mm e 14 mm.
	Tipo IV	Para materiais que serão diretamente comparados entre si em diferentes casos de rigidez (termofixo e termoplástico)
	Tipo V	Para materiais com espessura de 4 mm ou menos.
Termoplásticos	Tipo III	Materiais com espessura entre 7 mm e 14 mm.
	Tipo IV	Para materiais com espessura de 4 mm ou menos.
Compósitos Reforçados	Tipo I	Usa-se sempre o Tipo I neste caso.

Fonte: ASTM, 2002. Adaptada.

8. As dimensões para cada tipo de corpo de prova estão apresentadas na Tabela

Tabela 8. Dimensões modelos para cada tipo de corpo de prova

Dimensões	< 7 mm		de 7 a 14 mm		< 4 mm	Tolerâncias
	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV	Tipo V	
W - Largura da Seção Estreita <sup>5</sup>	13	6	19	6	3,18	± 0,5
L - Comprimento da Seção Estreita	57	57	57	33	9,53	± 0,5
Wo - Largura Geral	19	19	29	19	9,53	+ 6,4 <sup>6</sup>

<sup>5</sup> A largura central de  $W_c$  deve ser entre +0,00 mm e -10 mm em comparação com a largura  $W$  em outras partes da seção reduzida. Qualquer redução no centro deve ser gradual, igualmente em cada lado.

<sup>6</sup> Exceto para o tipo V que é + 3,18.

Dimensões	< 7 mm		de 7 a 14 mm		< 4 mm	Tolerâncias
	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV	Tipo V	
Lo - Comprimento Geral	165	183	246	115	63,5	-
G - Comprimento do Calibre	50	50	50	25	7,62	$\pm 0,25^7$
D - Distância entre os apertos	115	135	115	65	25,4	$\pm 5$
R - Raio da faixa	76	76	76	14	12,7	$\pm 1$
Ro – Outros raios	-	-	-	25	-	$\pm 1$

Fonte: ASTM, 2002. Adaptada.

### 2.4.3.2 Ensaio de Flexão – D 790

O ensaio de flexão é utilizado para determinar a tensão de flexão, a tensão de flexão na ruptura, a tensão máxima de flexão, a deformação na flexão e o módulo de *Young* por meio da aplicação de uma força *P* crescente em um espécime de seção transversal retangular. Todo o ensaio para polímeros reforçados ou não-reforçados é padronizado pelo método D790 da ASTM.

As modalidades mais comuns em que o ensaio ocorre são a de flexão a três pontos ou de flexão a quatro pontos (Figura 25). Com três pontos, o corpo de prova descansa em dois suportes em uma posição plana e recebe uma força por meio de uma ponta localizada no centro dos dois suportes.

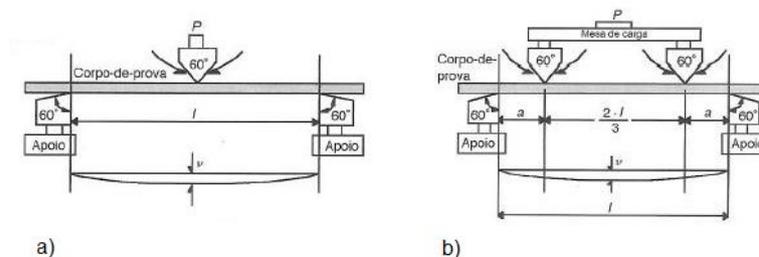


Figura 25. Modalidades do ensaio de flexão: a) com 3 pontos; b) com 4 pontos (BAPTISTA, [200-?])

<sup>7</sup> Exceto para o tipo IV que é  $\pm 0,13$ .

Durante o ensaio, o corpo de prova é defletido até que ocorra a ruptura no exterior da superfície da amostra ou até uma deformação máxima de 5% ser atingida.

### 3 MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia experimental de todo este trabalho, quando se trata do PLA (Figura 26), é fundamentada na obtenção dos corpos de prova, na exposição dos corpos de prova aos ambientes de biodegradação e na avaliação da biodegradação.

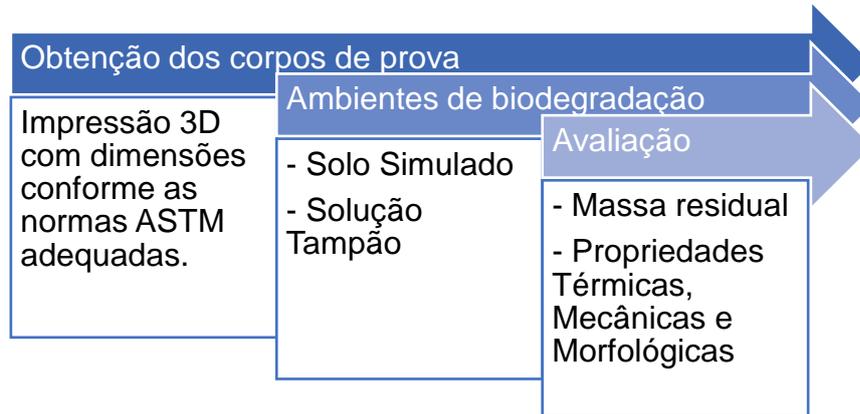


Figura 26. Metodologia Experimental - PLA (Próprio Autor, 2018)

Em relação ao ABS, a metodologia é fundamentada na obtenção dos corpos de prova de dois tipos de materiais ABS diferentes e na caracterização e comparação das propriedades mecânicas desses dois tipos do ABS, conforme representado na Figura 27.

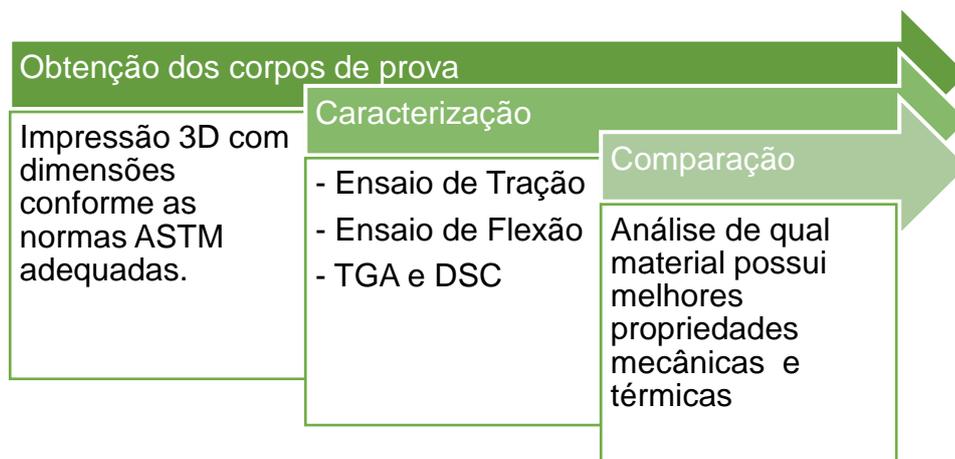


Figura 27. Metodologia Experimental - ABS (Próprio Autor, 2018)

### 3.1 MATERIAIS

O PLA e o ABS utilizados para a fabricação dos corpos de prova foram adquiridos na empresa 3DLAB na forma de filamento para impressão 3D ambos com 1,75 mm de diâmetro.

O ABS Sustentável, também na forma de filamento, foi obtido da empresa PrintGreen3D com 1,75 mm de diâmetro.

### 3.2 MÉTODOS

#### 3.2.1 Obtenção dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram obtidos por Manufatura Aditiva, com tecnologia FDM utilizando Impressora 3D de polímeros. A relação e quantidade dos corpos de prova impressos estão na Tabela 9.

Tabela 9. Corpos de Prova Impressos

<b>Corpo de Prova: Material / Tipo</b>	<b>Quantidade</b>
PLA / Tração	24
PLA / Flexão	24
ABS / Tração	6
ABS / Flexão	6
ABS Ecológico / Tração	6
ABS Ecológico / Flexão	6

Fonte: Próprio Autor, 2018.

Os corpos de prova de tração e flexão foram desenhados em formato CAD no software CATIA e depois exportados e convertidos para arquivo STL (Standard Tessellation Language) no software Repetier Host.

A conversão para STL permite que a geometria contínua do CAD seja convertida em triângulos pequenos ou em coordenadas tridimensionais x, y e z (WONG; HERNANDEZ, 2012) para que ocorra a impressão. Ao final da conversão, o CAD é fatiado gerando um arquivo G-CODE, que é o arquivo que pode ser lido pela impressora 3D.

No total foram 72 corpos de prova impressos, nos quais os corpos de prova de tração foram do Tipo IV e tiveram dimensões conforme a norma D 638, apresentada no item 0. Os corpos de prova de flexão foram impressos na forma retangular com 125 mm de comprimento, 12 mm de largura e 2 mm de espessura.

Na Figura 28 estão apresentados os corpos de prova de PLA de tração (a esquerda da imagem) e os corpos de prova de PLA de flexão (a direita da imagem) que foram impressos na impressora 3D e expostos ao ambiente do solo simulado.

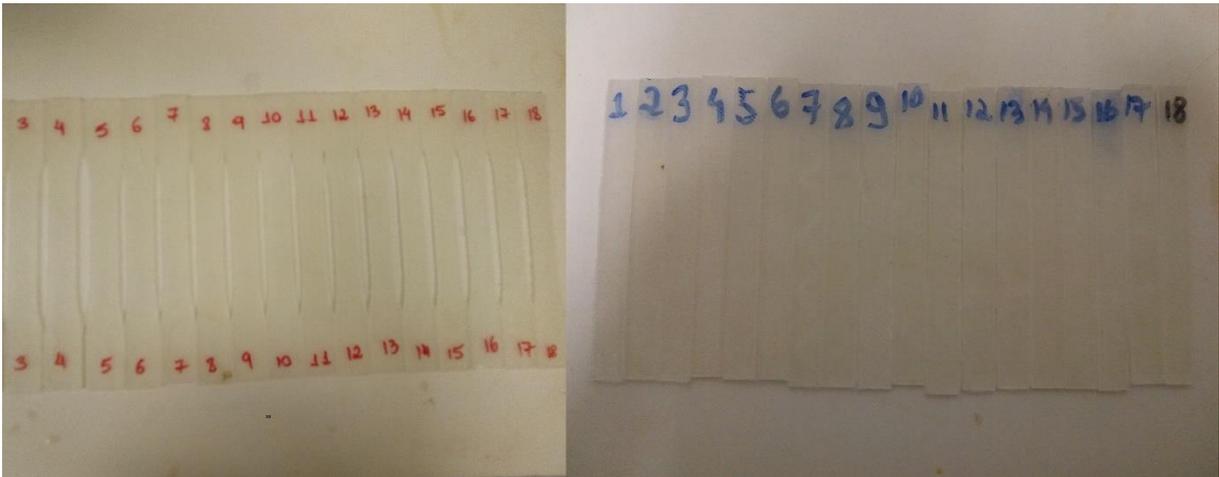


Figura 28. Corpos de Prova de PLA impressos (Próprio Autor, 2018)

As impressões foram feitas de acordo com os seguintes parâmetros de impressão, apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros de Impressão Utilizados

Filamentos	Temperatura de Extrusão	Temperatura da Mesa	Preenchimento	Velocidade de Impressão
PLA	200 °C	70 °C	100%	30 mm/s
ABS	230 °C	110 °C	100%	30 mm/s

Fonte: Próprio Autor, 2018.

Os corpos de prova de expostos a solução tampão foram retirados dos corpos de prova de flexão na forma de um quadrado de 1 cm por 1 cm.

### 3.2.2 Ambientes para a avaliação da biodegradação

Para este trabalho, foram utilizados dois meios para avaliar a biodegradação dos corpos de prova de PLA impressos: o solo simulado e a solução tampão.

#### 3.2.2.1 Solo Simulado

O solo simulado foi gerado e mantido sob condições de acordo com a norma G160-03. O solo foi envelhecido durante três meses e mantido sob um pH entre 6,5 e 7,5, umidade entre 20 e 30% com uma atmosfera circundante entre 85 e 95%.

Os corpos de prova de PLA, tração e flexão, foram colocados em contato com o solo durante 30, 60 e 90 dias, em conjuntos de 6 corpos. Ou seja, no total foram enterrados 36 corpos de prova de PLA, 18 para o ensaio de tração e 18 para o ensaio de flexão.

#### 3.2.2.2 Degradação Hidrolítica *in vitro*

Para a degradação *in vitro*, foi preparada a solução tampão de fosfato de sódio com pH final de 7,33. Para o preparo da solução tampão, 27,225 g de fosfato de sódio monossódico foi dissolvido em 1 L de água destilada, gerando uma solução de fosfato de sódio com concentração igual a 0,227 mol/L.

Em seguida, 8,007 g de hidróxido de sódio também foi dissolvida em 1 L de água destilada formando uma solução de hidróxido de sódio com concentração igual a 0,200 mol/L.

Por fim, em um béquer de 1 L, foi adicionado 0,25 L da solução de fosfato de sódio, 0,195 L da solução de hidróxido de sódio e 0,45 L de água destilada. Para o controle do pH, utilizou-se o ácido fosfórico, até atingir o pH de 7,33 na solução tampão.

Na solução tampão de pH 7,33, foram adicionadas 12 amostras com dimensão 10x10 mm de área transversal e 1 mm de espessura. Essas amostras foram cortadas de um corpo de prova de flexão já ensaiado e inseridas na solução tampão durante 15 e 30 dias.

A nomenclatura das amostras segue abaixo, na Tabela 11.

Tabela 11. Nomenclatura das amostras da solução tampão

Nomenclatura	Descrição
PLA <sub>sol/00</sub>	Amostras do PLA inseridas 00 dias na solução tampão
PLA <sub>sol/15</sub>	Amostras do PLA inseridas 15 dias na solução tampão
PLA <sub>sol/30</sub>	Amostras do PLA inseridas 30 dias na solução tampão

Fonte: Próprio Autor, 2018.

### 3.2.3 Perda de Massa

Para verificar a perda de massa nos corpos de prova de PLA que foram expostos ao solo simulado e à solução tampão, todas as amostras foram pesadas antes de serem inseridas e depois de serem retiradas dos dois ambientes.

Após a retirada dos corpos de prova em ambos ambientes, as amostras foram lavadas com água destilada, mantidos em estufa por 24h a 60 °C e secados em dessecador para que a pesagem fosse feita.

Para o cálculo da massa perdida na amostra em porcentagem, será utilizado a Equação 3:

$$\frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (4)$$

### 3.2.4 Análise das Propriedades Mecânicas

Para análise das propriedades mecânicas, foram feitos os ensaios de tração, flexão, seguindo as normas D638-14 e D790-17 da ASTM, respectivamente. Estes ensaios foram realizados nos corpos de prova de ABS e PLA.

Em relação ao PLA, os corpos de prova de tração e flexão que não foram expostos ao ambiente do solo simulado, são chamados de referência. Os outros corpos de prova de PLA foram submetidos aos ensaios de tração e flexão logo após terem passado por lavagem, estufa e dessecador conforme descrito no item 0.

Os corpos de prova de ABS, tanto o virgem quanto o ecológico, foram submetidos aos ensaios de tração e flexão logo após a sua impressão.

Para melhor organização deste trabalho, os corpos de prova submetidos aos ensaios mecânicos de tração e flexão terão as seguintes nomenclaturas, conforme Tabela 12.

Tabela 12. Nomenclatura dos corpos de prova de tração e flexão

<b>Tração</b>		<b>Flexão</b>	
	Corpos de prova de tração feitos com PLA não submetidos ao solo simulado		Corpos de prova de flexão feitos com PLA não submetidos ao solo simulado
PLA <sub>tra/ref</sub>		PLA <sub>fle/ref</sub>	
	Corpos de prova de tração feitos com PLA expostos 30 dias ao solo simulado		Corpos de prova de flexão feitos com PLA expostos 30 dias ao solo simulado
PLA <sub>tra/30</sub>		PLA <sub>fle/30</sub>	
	Corpos de prova de tração feitos com PLA expostos 60 dias ao solo simulado		Corpos de prova de flexão feitos com PLA expostos 60 dias ao solo simulado
PLA <sub>tra/60</sub>		PLA <sub>fle/60</sub>	
	Corpos de prova de tração feitos com PLA expostos 90 dias ao solo simulado		Corpos de prova de flexão feitos com PLA expostos 90 dias ao solo simulado
PLA <sub>tra/90</sub>		PLA <sub>fle/90</sub>	
	Corpos de prova de tração feitos com o ABS virgem		Corpos de prova de flexão feitos com o ABS virgem
ABS <sub>tra/vir</sub>		ABS <sub>fle/vir</sub>	
	Corpos de prova de tração feitos com o ABS ecológico		Corpos de prova de flexão feitos com o ABS ecológico
ABS <sub>tra/eco</sub>		ABS <sub>fle/eco</sub>	

Fonte: Próprio Autor, 2018.

Todos os ensaios de tração e flexão foram realizados em uma máquina de ensaios universal INSTRON 8801 representada na Figura 29.



Figura 29. Máquina de Ensaio Universal INSTRON 8801 (Próprio Autor, 2018)

### 3.2.5 Análise Térmica

As análises térmicas realizadas foram as de TGA e de DSC, realizadas em analisador simultâneo TGA-DSC da *TA Instruments*, modelo SDT Q600 do Campus Gama (FGA) da Universidade de Brasília (UnB). O ensaio foi realizado com as amostras de material expostos a 0, 30, 60 e 90 dias em solo simulado, com amostras de material expostos a solução tampão por 15 e 30 dias e com os dois diferentes materiais do ABS, o virgem e o ecológico.

A massa das amostras utilizadas estão apresentadas na Tabela 13. Essas amostras foram analisadas numa faixa de temperatura entre 30 e 600 °C sob a atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 50 ml/min<sup>-1</sup> e com razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>

Tabela 13. Massa das Amostras Utilizadas em Análise Térmica

<b>Material</b>	<b>Massa da amostra (mg)</b>
PLA <sub>ref</sub>	11,7526
PLA <sub>30</sub>	11,3374
PLA <sub>60</sub>	11,8046
PLA <sub>90</sub>	17,3029
PLA <sub>sol/15</sub>	11,3909
PLA <sub>sol/30</sub>	11,5085

ABS <sub>vir</sub>	14,0959
ABS <sub>eco</sub>	10,8670

Fonte: Próprio Autor, 2019.

### 3.2.6 Análise Morfológica

As análises em MEV foram feitas com amostras de PLA expostas ao solo simulado por 0, 30, 60 e 90 dias e com amostras de PLA exposto a solução tampão com pH 7,33 por 15 e 30 dias.

As amostras foram retiradas dos corpos de prova de PLA que haviam sido impressos possuindo forma retangular de 1 cm por 0,5 cm, em média. Todas as amostras passaram por metalização a ouro durante 3 minutos e analisadas em microscópio JEOL JSM-7001F no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM) do Instituto de Biologia (IB) da Universidade de Brasília.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 PLA – BIODEGRADAÇÃO PARA IMPRESSÃO 3D

#### 4.1.1 Perda de Massa

A perda de massa foi observada tanto nos corpos de prova de PLA de tração e flexão submetidos ao solo simulado, quanto nas amostras submetidas a solução tampão.

Essa perda de massa é consequência do material que se degrada em um meio. Logo, a constatação de que há a redução da massa das amostras expostas a 15, 30, 60 ou 90 dias, é comprovação de que a biodegradação está ocorrendo nos corpos de prova ou nas amostras observadas.

##### 4.1.1.1 Solução Tampão

Na solução tampão, as amostras ficaram por 15 e por 30 dias. Após a remoção das amostras e do seu devido tratamento, foi observado perda de massa em ambos períodos de tempo, representados na Tabela 14 e na Tabela 15.

Tabela 14. Variação de Massa: Amostras de 15 dias em Solução Tampão

<b>SOLUÇÃO TAMPÃO pH 7,33</b>			
<b>Corpo de Prova</b>	<b>Massa (g) PLA<sub>sol/00</sub></b>	<b>Massa (g) PLA<sub>sol/15</sub></b>	<b>Perda de Massa (%)</b>
01	0,4035	0,4009	0,64
02	0,5030	0,4994	0,72
03	0,4090	0,4051	0,95
04	0,4687	0,4650	0,79
05	0,4385	0,4356	0,66
06	0,4882	0,4841	0,84

Fonte: Próprio Autor, 2018

Tabela 15. Variação de Massa: Amostras de 30 dias em Solução Tampão

<b>SOLUÇÃO TAMPÃO pH 7,33</b>			
<b>Corpo de Prova</b>	<b>Massa (g) PLA<sub>Sol/00</sub></b>	<b>Massa (g) PLA<sub>Sol/30</sub></b>	<b>Perda de Massa (%)</b>
01	0,4039	0,3990	1,21
02	0,4683	0,4630	1,13
03	0,4355	0,4309	1,06
04	0,6328	0,6280	0,76
05	0,4580	0,4541	0,85
06	0,4848	0,4806	0,87

Fonte: Próprio Autor, 2018.

A média da perda de massa, em porcentagem, para as amostras que ficaram 15 dias na solução tampão é de 0,77 %. Já as amostras que ficaram por 30 dias obtiveram, em média, uma perda de massa de 0,98%. Observa-se então que o percentual de perda de massa também aumenta com o decorrer do tempo.

Normalmente, dependendo das condições em que o material for submetido, ele pode levar de 6 meses a 2 anos para se degradar em um meio (BRAMBILLA, 2014), mas com o atual estudo, não pode-se dizer quanto tempo levaria para o PLA impresso se degradar 100% na solução tampão de pH 7,33, mas observa-se que em 30 dias ocorreu, em média, quase 1% da degradação do seu material (Figura 30).



Figura 30. Perda de Massa vs Tempo - Solução Tampão (Próprio Autor, 2018)

Pachekoski (2006 apud OLIVEIRA; PACHEKOSKI, 2011) realizou ensaio de biodegradação com PLA e com outros materiais e observou que em um período de 6 meses não ocorreu variação de massa nas suas amostras analisadas. Mas neste

estudo, houve o percentual de perda de massa de 0,98% em 30 dias em solução tampão.

#### 4.1.1.2 Tração

Os corpos de prova de tração e flexão foram expostos ao solo simulado. As Tabela 16, Tabela 17, Tabela 18, Tabela 19, Tabela 20, Tabela 21 apresentam a variação de massa dos corpos de prova que ficaram entre 30, 60 e 90 dias em ambiente de solo simulado.

Os corpos de prova de tração que ficaram por 30 dias, tiveram uma média de perda de massa igual a 0,17%. Já os corpos de prova de 60 e 90 dias, tiveram uma perda de massa média de 0,10% e 0,19%, respectivamente. Essas médias podem ser conferidas na linha final das Tabela 16, Tabela 17 e Tabela 18.

Tabela 16. Variação de Massa: Corpos de Prova de Tração de 30 dias com Solo Simulado

<b>SOLO SIMULADO</b>			
<b>Corpo de Prova</b>	<b>Massa (g) PLA<sub>tra/ref</sub></b>	<b>Massa (g) PLA<sub>tra/30</sub></b>	<b>Perda de Massa (%)</b>
01	10,8344	10,8078	0,25
02	10,9488	10,9391	0,09
03	9,4283	9,4122	0,17
04	10,6035	10,5835	0,19
05	10,9809	10,9679	0,12
06	9,9150	9,8936	0,22
<b>MÉDIA</b>			<b>0,17</b>

Fonte: Próprio Autor, 2018

Tabela 17. Variação de Massa: Corpos de Prova de Tração de 60 dias com Solo Simulado

**SOLO SIMULADO**

<b>Corpo de Prova</b>	<b>Massa (g) PLA<sub>tra/ref</sub></b>	<b>Massa (g) PLA<sub>tra/60</sub></b>	<b>Perda de Massa (%)</b>
01	10,9765	10,972	0,04
02	10,9705	10,9608	0,09
03	10,4778	10,4716	0,06
04	11,1038	11,0947	0,08
05	10,828	10,8237	0,04
06	10,9074	10,8773	0,28
<b>MÉDIA</b>			<b>0,10</b>

Fonte: Próprio Autor, 2018

Tabela 18. Variação de Massa: Corpos de Prova de Tração de 90 dias com Solo Simulado

<b>SOLO SIMULADO</b>			
<b>Corpo de Prova</b>	<b>Massa (g) PLA<sub>tra/ref</sub></b>	<b>Massa (g) PLA<sub>tra/90</sub></b>	<b>Perda de Massa (%)</b>
01	9,6997	9,7139	-0,15
02	10,2751	10,2695	0,05
03	10,7939	10,7813	0,12
04	10,8783	10,864	0,13
05	10,7784	10,7621	0,15
06	10,7203	10,6688	0,48
<b>MÉDIA CP 02-06</b>			<b>0,19</b>

Fonte: Próprio Autor, 2018

Para os corpos de tração que ficaram por 90 dias, um deles obteve um aumento de massa de 0,15% quando comparado com a sua massa antes de ser inserido no ambiente de solo simulado. Para o cálculo de média de perda de massa, esse percentual foi desconsiderado, pois esse corpo de prova acabou ganhando massa ao final do experimento.

Esse corpo de prova em questão está apresentado na Figura 31, na qual percebe-se a presença de manchas marrom mesmo após a sua limpeza e secagem. As manchas marrons, indicam adesão e início da colonização de microrganismos (BRAMBILLA, 2014).



Figura 31. Corpo de Prova de Tração de PLA com 90 dias em solo simulado (Próprio Autor, 2019)

Os corpos de prova que expostos ao solo por 30 e 60 dias (Figura 32) não obtiveram as mesmas manchas que o corpo de prova de 90 dias, demonstrando que o PLA impresso demora certo tempo para ter a sua degradação iniciada em solo.

Tokiwa et al. (2009, p. 3730) afirma que “a degradação do PLA no solo é lenta e leva muito tempo para a degradação começar”. Percebe-se então que para o PLA impresso em impressora 3D de tecnologia FDM, a afirmação é equivalente, pois somente os corpos de prova com 90 dias de exposição em solo começaram a apresentar sinais de biodegradação do ponto de vista visual.

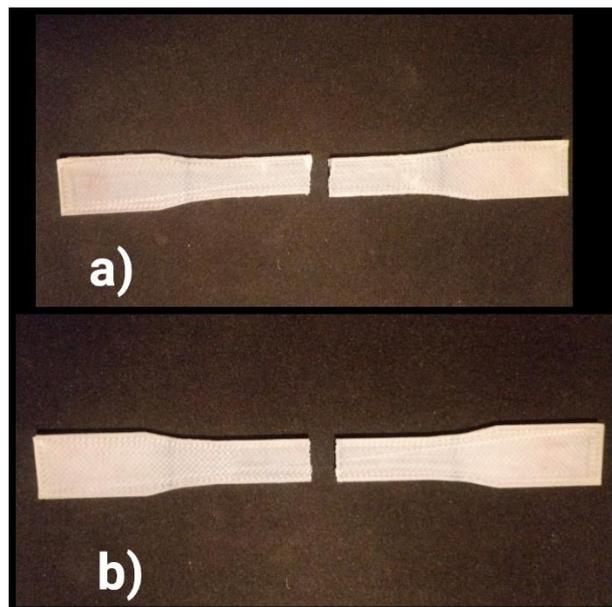


Figura 32. Corpos de Prova de PLA impressos: a) 30 dias de exposição; b) 60 dias de exposição (Próprio Autor, 2019)

Com relação a perda de massa dos corpos de prova de tração, aqueles com 90 dias foram os que apresentaram maior percentual médio de perda de massa com valor igual a 0,19%. E o corpo de prova que mais perdeu massa, 0,48%, foi o corpo de prova 06 com exposição de 90 dias. Indicando assim, uma maior ocorrência da biodegradação no PLA impresso para os materiais com mais tempo de exposição.

A Figura 33 apresenta graficamente as perdas de massa para os corpos de prova de tração expostos ao solo simulado.

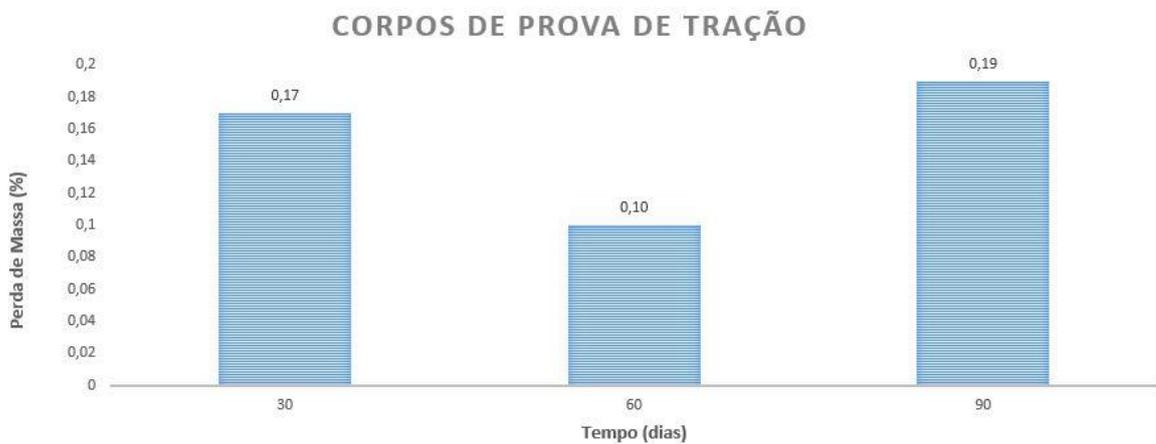


Figura 33. Perda de Massa vs Tempo - Solo Simulado: Tração (Próprio Autor, 2019)

#### 4.1.1.3 Flexão

Os corpos de prova de flexão perderam em 30 dias 0,16% em média, da sua massa inicial, em 60 dias, 0,14% e em 90 dias, 0,17%. As médias das perdas de massa percentuais podem ser conferidas ao final das Tabela 19, Tabela 20 e Tabela 21.

Tabela 19. Variação de Massa: Corpos de Prova de Flexão com 30 dias em Solo Simulado

SOLO SIMULADO			
Corpo de Prova	Massa (g) PLA <sub>file/ref</sub>	Massa (g) PLA <sub>file/30</sub>	Perda de Massa (%)
01	6,9508	6,9425	0,12
02	6,8930	6,8864	0,09
03	6,3834	6,3681	0,24
04	6,4543	6,4378	0,26
05	6,6621	6,6574	0,07
<b>MÉDIA</b>			<b>0,16</b>

Fonte: Próprio Autor, 2018

Tabela 20. Variação de Massa: Corpos de Prova de Flexão com 60 dias em Solo Simulado

<b>SOLO SIMULADO</b>			
<b>Corpo de Prova</b>	<b>Massa (g) PLA<sub>fle/ref</sub></b>	<b>Massa (g) PLA<sub>fle/60</sub></b>	<b>Perda de Massa (%)</b>
01	6,4482	6,4397	0,13
02	6,5820	6,5712	0,16
03	6,2784	6,2699	0,14
04	6,4737	6,4619	0,18
05	6,9962	6,9885	0,11
06	6,6906	6,6813	0,14
<b>MÉDIA</b>			<b>0,14</b>

Fonte: Próprio Autor, 2018

Tabela 21. Variação de Massa: Corpos de Prova de Flexão com 90 dias em Solo Simulado

<b>SOLO SIMULADO</b>			
<b>Corpo de Prova</b>	<b>Massa (g) PLA<sub>fle/ref</sub></b>	<b>Massa (g) PLA<sub>fle/90</sub></b>	<b>Perda de Massa (%)</b>
01	6,5382	6,5287	0,15
02	6,2383	6,2274	0,17
03	6,5560	6,5417	0,22
04	6,5919	6,5823	0,15
05	6,9822	6,9715	0,15
<b>MÉDIA</b>			<b>0,17</b>

Fonte: Próprio Autor, 2018

Na Tabela 19 é apresentado a maior perda percentual de massa, 0,26%, sendo ela de um corpo de flexão que passou 30 dias em solo simulado. E comparando as médias dos três tempos de exposição, os corpos de prova com 90 dias de exposição obtiveram maior perda de massa: 0,168%.

Os corpos de prova de flexão que foram expostos ao solo por 30 dias obtiveram percentual de perda de massa próximo aos de 90 dias, de 0,156%, mas semelhante aos corpos de prova de tração, os de 30 dias foram os que obtiveram a segunda maior perda de massa percentual, como pode ser observado na Figura 34.

Comparando ainda com os corpos de prova de tração, nesse caso, nenhuma amostra apresentou ganho de massa.



Figura 34. Perda de Massa vs Tempo - Solo Simulado: Flexão (Próprio Autor, 2019)

Em alguns trabalhos em que o polímero é exposto ao solo simulado, pode ocorrer o aumento da massa do corpo de prova nos primeiros dias de teste, sendo este fato justificável pela possível absorção inicial de água por parte do polímero para que ocorra a hidrólise. Este fato pode estar relacionado ao baixo percentual de perda de massa do material exposto a 60 dias.

A perda de massa nas amostras expostas ao solo simulado pode indicar que já houve a redução das cadeias em fragmentos menores e solúveis, pois normalmente é essa a etapa do processo de degradação que gera redução na massa das amostras.

#### 4.1.2 Tração e Flexão

Os resultados dos ensaios de tração e flexão para o PLA estão representados na Tabela 22, por meio da resistência a tração, resistência a flexão, módulo de elasticidade e da deformação.

Os valores entre parênteses na Tabela 22 correspondem ao desvio padrão. Em relação aos corpos de tração, observa-se que houve uma diminuição nas magnitudes de resistência a tração e no módulo de elasticidade após 30 dias de exposição ao solo simulado.

Tabela 22. Resultados de Tração e Flexão do PLA

	Tração			Flexão		
	Resistência a Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Deformação (%)	Resistência a Flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Deformação (%)
<b>PLA<sub>ref</sub></b>	51,15 (4,06)	2658,94 (794,92)	3,43 (0,33)	220,15 (15,16)	12867,10 (4305,88)	12,79 (5,40)
<b>PLA<sub>30</sub></b>	48,38 (6,42)	2286,64 (571,62)	4,12 (1,32)	236,93 (50,21)	15948,68 (1085,40)	8,66 (1,17)
<b>PLA<sub>60</sub></b>	49,65 (9,70)	7390,35 (6330,23)	3,63 (2,42)	219,08 (19,87)	14797,89 (1534,47)	14,20 (4,09)
<b>PLA<sub>90</sub></b>	53,02 (5,33)	5191,64 (2266,78)	3,05 (0,11)	235,45 (23,56)	12033,37 (1336,27)	15,80 (1,54)

Fonte: Próprio Autor, 2019.

Como a degradação acarreta em alterações na estrutura química do polímero, essas mesmas reações químicas são responsáveis por alterar as propriedades mecânicas do polímero. Essas alterações observadas indicam que há a degradação por ação biológica no PLA impresso.

O mais comum quando ocorre a degradação é que as propriedades mecânicas do material piorem, mas nesse estudo, por meio do ensaio de flexão, observou-se que houve um aumento na resistência a flexão e no módulo de elasticidade à flexão em 30 dias de exposição ao solo simulado quando comparado com a referência. Esses aumentos podem ser observados nas Figura 35 e Figura 36.



Figura 35. Resistência a Flexão ao longo dos 90 dias (Próprio Autor, 2019)

De 30 para 60 dias, ocorreu a diminuição dessas mesmas propriedades no ensaio de flexão, mas mesmo assim as propriedades para 60 dias permaneceram superiores as propriedades de referência.

Em 90 dias de ensaio, apenas o módulo de elasticidade foi inferior ao valor da referência (0 dias) quando se tratando do ensaio de flexão, mas esse não foi o caso da resistência a flexão.



Figura 36. Módulo de Elasticidade a Flexão ao longo dos 90 dias (Próprio Autor, 2019)

Como o módulo de elasticidade a flexão a 90 dias é inferior ao módulo de elasticidade a flexão de referência (Figura 36), indica-se a ocorrência da biodegradação no material por meio da diminuição dessa propriedade mecânica.

A queda do módulo de elasticidade pode estar relacionada ao aumento da cristalinidade do material que acontece durante a biodegradação. Como a região amorfa do polímero é primeiramente atacada pelos microrganismos, acontece um aumento da zona cristalina do material.

O ensaio de resistência a tração (Figura 37) apresentou diminuições nesta propriedade para 30 e 60 dias, quando comparado com a resistência a tração de referência (0 dias), porém houve um aumento na mesma propriedade em 90 dias.



Figura 37. Resistência a Tração ao longo dos 90 dias (Próprio Autor, 2019)

O módulo de elasticidade sob tração, apresentados na Figura 38, obteve valores inferiores a referência somente em 30 dias, pois a propriedade em questão aumentou no período de 60 dias, onde teve seu pico, e no período de 90 dias.



Figura 38. Módulo de Elasticidade a Tração ao longo dos 90 dias (Próprio Autor, 2019)

Observa-se que a magnitude dos resultados para a resistência a tração e para o módulo de elasticidade sob tração estão de acordo com a Tabela 3 (item 0), ao contrário da magnitude dos resultados para o ensaio de flexão que apresentou valores superiores ao apresentado nesta pesquisa.

Como somente no módulo de elasticidade a flexão houve uma diminuição na propriedade mecânica em 90 dias, não se pode afirmar, para as outras três

propriedades, que a biodegradação nesse período teve variações significativas para o estudo da biodegradação.

### 4.1.3 TGA e DSC

#### 4.1.3.1 Solo Simulado

Pelas curvas de TGA é possível observar em quais faixas de temperatura ocorre a perda de massa e com a curva DTG (que é a derivada da curva TGA, chamada de Derivada Termogravimetria) pode-se observar quais eventos térmicos acontecem durante essa perda de massa.

A Figura 39 apresenta as curvas de TGA e DTG para o PLA Referência, aquele que não foi exposto ao solo simulado. Para essa amostra, a perda de massa do PLA impresso ocorre na faixa de 300 a 375 °C, e durante essa faixa de temperatura, houve perda de 96,38% do material, sendo o resto considerado resíduo.

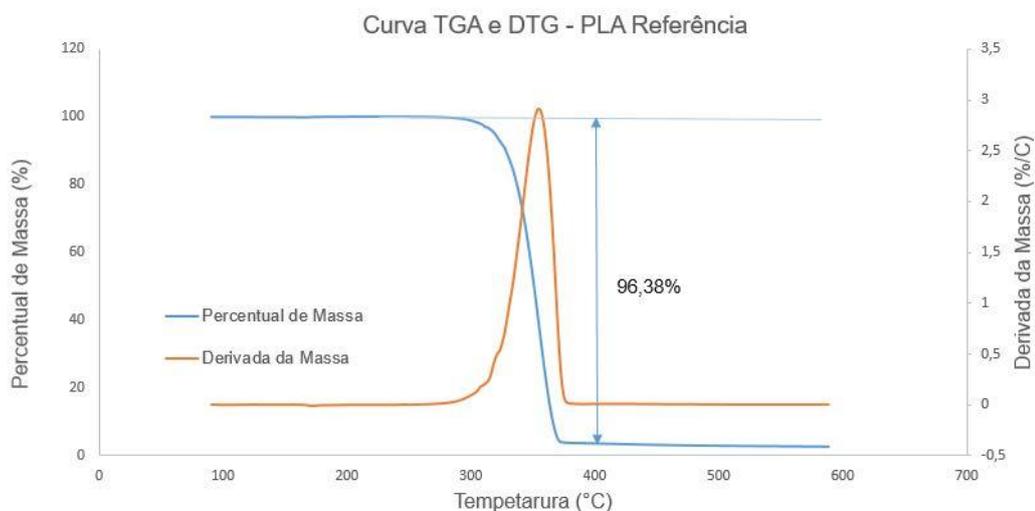


Figura 39. Curva TGA e DTG - PLA Referência (Próprio Autor, 2019)

A Figura 40, está a curva de TGA e DTG para o PLA que foi exposto a 30 dias em solo simulado. Como resultado, a curva apresentou perda de massa aproximadamente entre 290 °C e 360 °C, com perda de massa de 97,29% nesta faixa de temperatura.

Pela curva de DTG é possível observar ainda que ocorreram três eventos térmicos, um durante a perda de massa do material, outro pequeno durante os 170 °C aproximadamente e o último, também pequeno, próximo aos 470 °C.

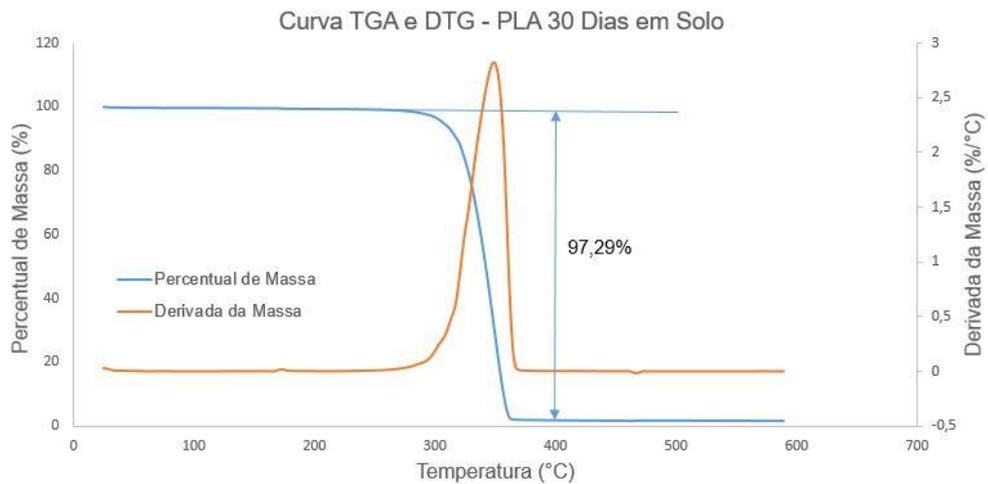


Figura 40. Curva TGA e DTG - PLA 30 Dias em Solo (Próprio Autor, 2019)

Na Figura 41, para o PLA exposto a 60 dias, a perda de massa da amostra ocorre próximo os 300 a 370 °C. Com uma perda de massa de 98,20% durante essa faixa de temperatura. Outros dois eventos térmicos menores ocorrem em 60 °C e outro em 160 °C.

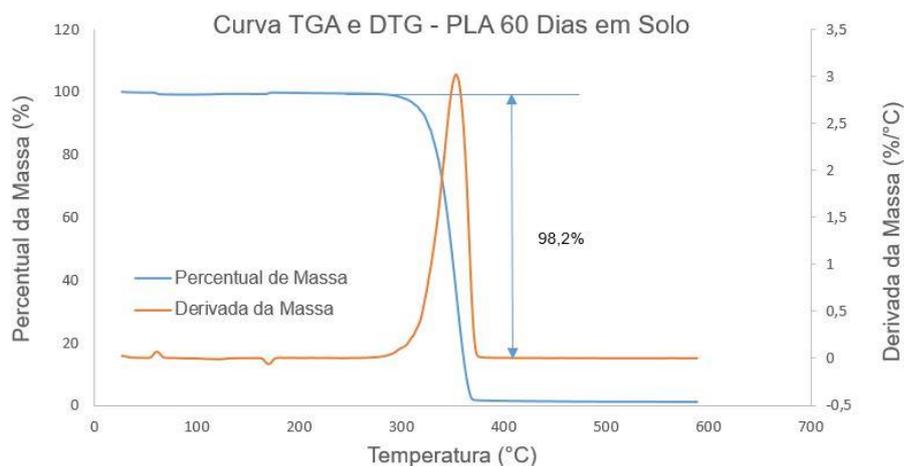


Figura 41. Curva TGA e DTG - PLA 60 Dias em Solo Próprio Autor, 2019)

Por fim, a Figura 42 apresenta a curva TGA e DTG para o PLA impresso exposto a 90 dias em solo simulado, na qual a perda de massa ocorre aproximadamente entre os 300 e 375 °C, sendo essa perda de 96,55% da massa do

material total. Além dessa reação térmica, outras duas acontecem próximo aos 60 °C e outra próxima aos 180 °C.

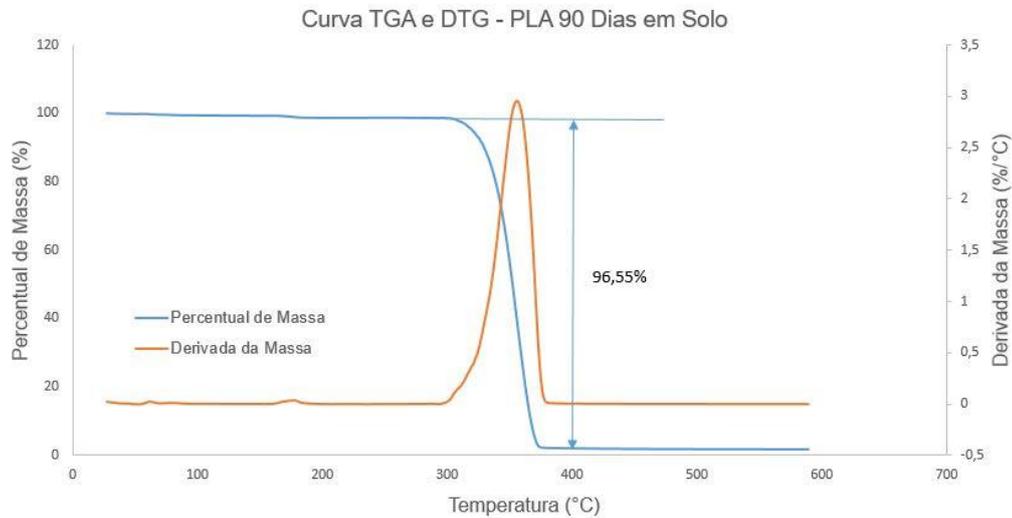


Figura 42. Curva TGA e DTG - PLA 90 Dias em Solo (Próprio Autor, 2019)

O PLA<sub>60</sub> apresentou o menor percentual de resíduo, 1,8%, sendo quase todo o seu material degradado na faixa de temperatura apresentada. A diferença entre as temperaturas iniciais da degradação do PLA para diferentes períodos pode melhor ser visualizada na Figura 43 abaixo.

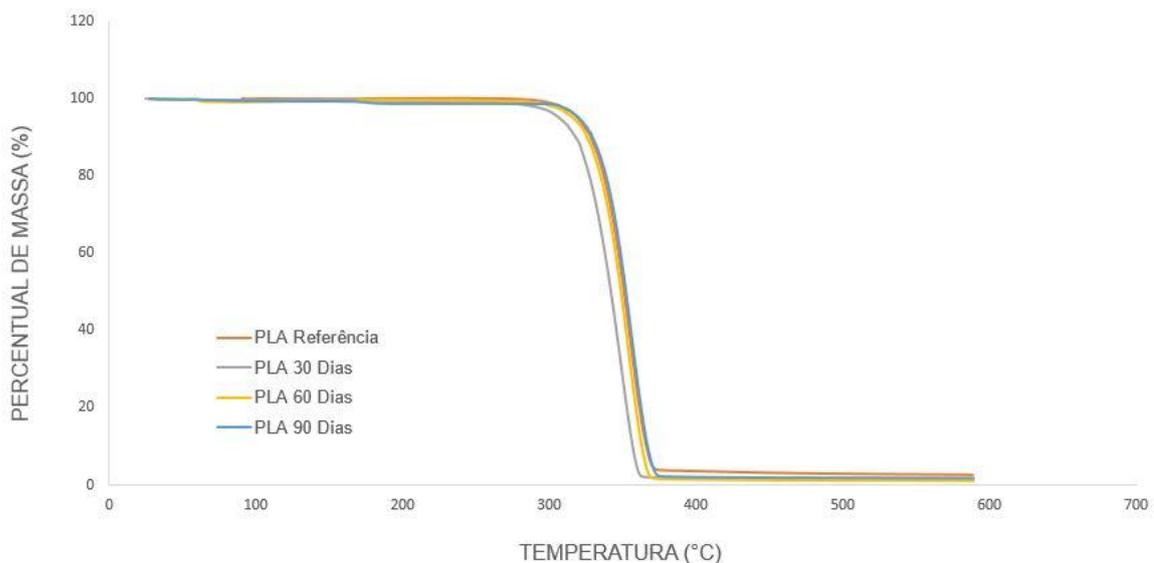


Figura 43. Curvas TGA para PLA em Solo Simulado (Próprio Autor, 2019)

O PLA<sub>30</sub> apresentou diminuição na temperatura inicial de degradação, podendo este fato ser justificável pela presença de rachaduras na superfície do polímero

(BRAMBILLA, 2014). Mesmo o PLA<sub>30</sub> não sendo o material com maior exposição a degradação, ele foi o que apresentou valor inferior de resistência térmica.

As demais amostras, quando comparadas com a curva de TGA do PLA de referência, apresenta valores térmicos bem próximos, apontando que a degradação por 90 dias não resultou em significativas alterações térmicas nas amostras.

As curvas de DSC para o PLA, sendo ele um polímero, apresentaram um pico principal de reação endotérmica referente a fusão. Na Figura 44 estão as quatro curvas para as amostras de PLA que foram expostas ao solo simulado.

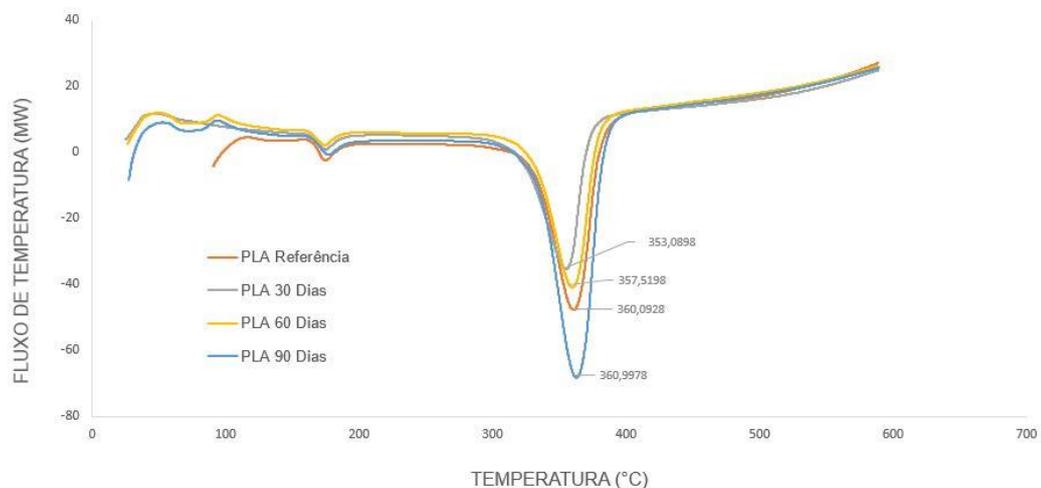


Figura 44. Curvas DSC PLA SOLO (Próprio Autor, 2019)

Na Tabela 23 estão as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) de cada material. O PLA<sub>90</sub> é o material com temperatura de fusão mais próximo ao PLA<sub>ref</sub>, mas de forma geral, as temperaturas apresentadas não obtiveram alterações significantes para que se justifique a ação da biodegradação no material.

A diminuição máxima que se obteve foi da  $T_m$  do PLA<sub>ref</sub> para a  $T_m$  do PLA<sub>30</sub>, sendo igual a 1,94%. Brambilla (2014, p. 118) em seu trabalho apresentou uma variação máxima na temperatura de fusão de 2,35% para 120 dias em solo simulado, não considerando este um deslocamento considerável na  $T_m$  em função da degradação.

Tabela 23. Temperaturas de Fusão para PLA SOLO

Material	Temperatura de Fusão (°C)
PLA <sub>ref</sub>	360,09
PLA <sub>30</sub>	353,08
PLA <sub>60</sub>	357,51
PLA <sub>90</sub>	360,99

Fonte: Próprio Autor, 2019

#### 4.1.3.2 Solução Tampão

Para o PLA submetido a solução tampão, também se realizou as análises térmicas. As curvas de TGA e DTG para 15 e 30 dias em solução estão apresentadas nas Figura 45 e Figura 46.

Para o PLA<sub>SOL/15</sub>, a perda da massa ocorre entre 300 e 370 °C aproximadamente. Já para o PLA<sub>SOL/30</sub>, essa mesma perda de massa ocorre em menor temperatura, entre 270 e 360 °C.

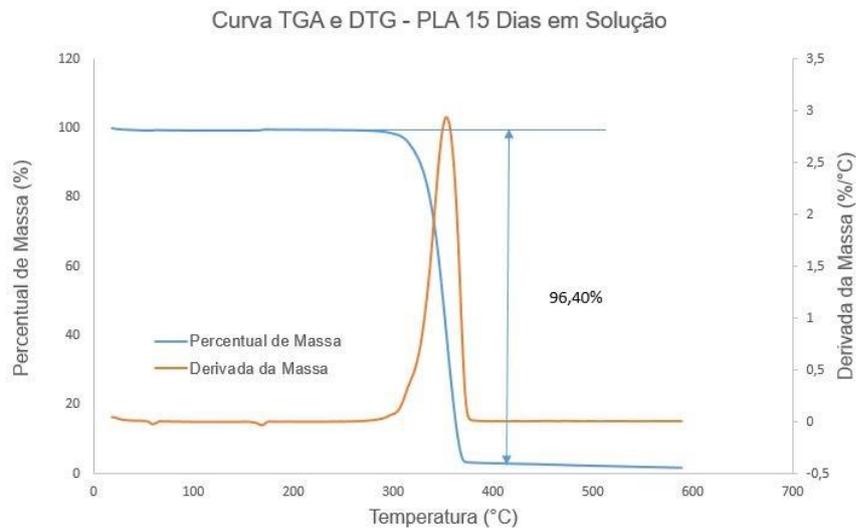


Figura 45. Curva TGA e DTG - PLA 15 Dias em Solução (Próprio Autor, 2019)

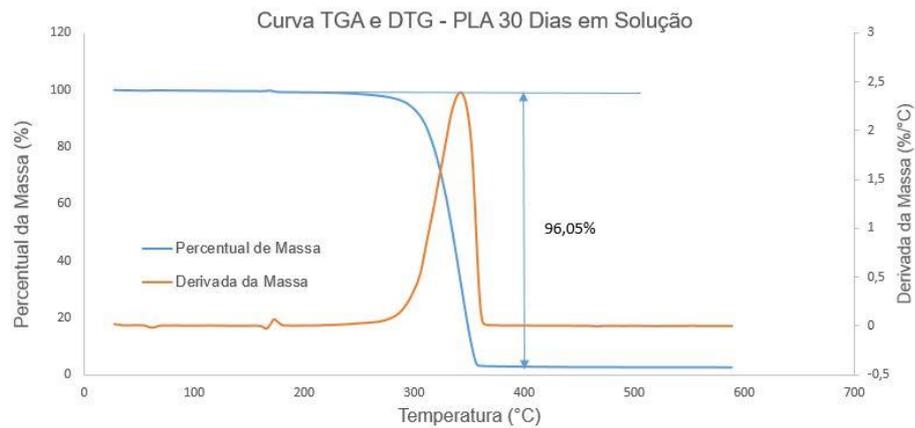


Figura 46. Curva TGA e DTG - PLA 30 Dias em Solução (Próprio Autor, 2019)

Comparando com o  $PLA_{ref}$ , a verificação de que houve diminuição na temperatura inicial de degradação para o  $PLA_{sol/30}$  pode ser observada na Figura 47. Sendo essa diminuição consequência da biodegradação do material. Em relação a resíduo o  $PLA_{ref}$ ,  $PLA_{sol/15}$  e o  $PLA_{sol/30}$  apresentam valores próximos, 3,62%, 3,60% e 3,95%, respectivamente.

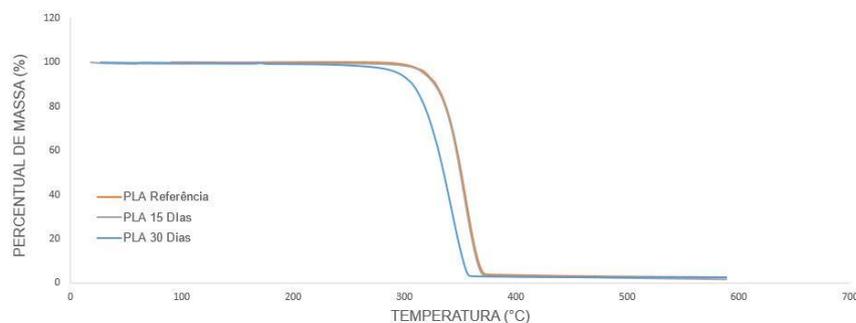


Figura 47. Curvas TGA para PLA em Solução Tampão (Próprio Autor, 2019)

As curvas DSC para o PLA exposto a solução tampão estão apresentadas na Figura 48 e as temperaturas de fusão obtidas estão na Tabela 24.

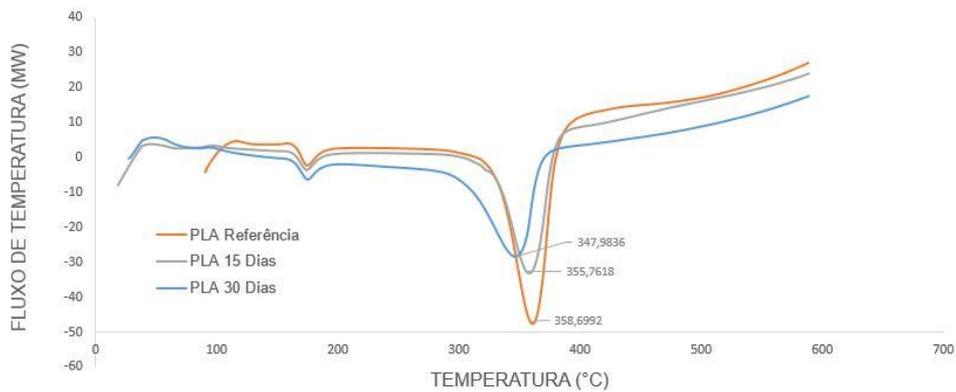


Figura 48. Curvas DSC PLA Solução (Próprio Autor, 2019)

Em 30 dias de exposição a solução tampão, o PLA obteve uma redução em sua temperatura de fusão, indo de 358 °C para 347 °C, uma diminuição de 3,07%.

Tabela 24. Temperaturas de Fusão para o PLA Solução

Material	Temperatura de Fusão (°C)
PLA <sub>ref</sub>	358,69
PLA <sub>15/sol</sub>	355,76
PLA <sub>30/sol</sub>	347,98

Fonte: Próprio Autor, 2019

#### 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura da região de fratura dos corpos de prova ensaiados permite verificar morfologicamente a superfície dessas fraturas para diferentes tempos de exposição.

A Figura 49 apresenta as fotomicrografias da região de fratura do PLA Impresso que foi exposto ao solo simulado por 90 dias. E a Figura 50 apresenta imagens do mesmo PLA Impresso exposto a solução tampão por 30 dias.

Na Figura 49 observa-se que as imagens de referência e de 30 dias possuem uma superfície mais regular, um pouco mais uniforme. Nas imagens de 60 e 90 dias percebe-se fissuras nessa mesma região de fratura do material.

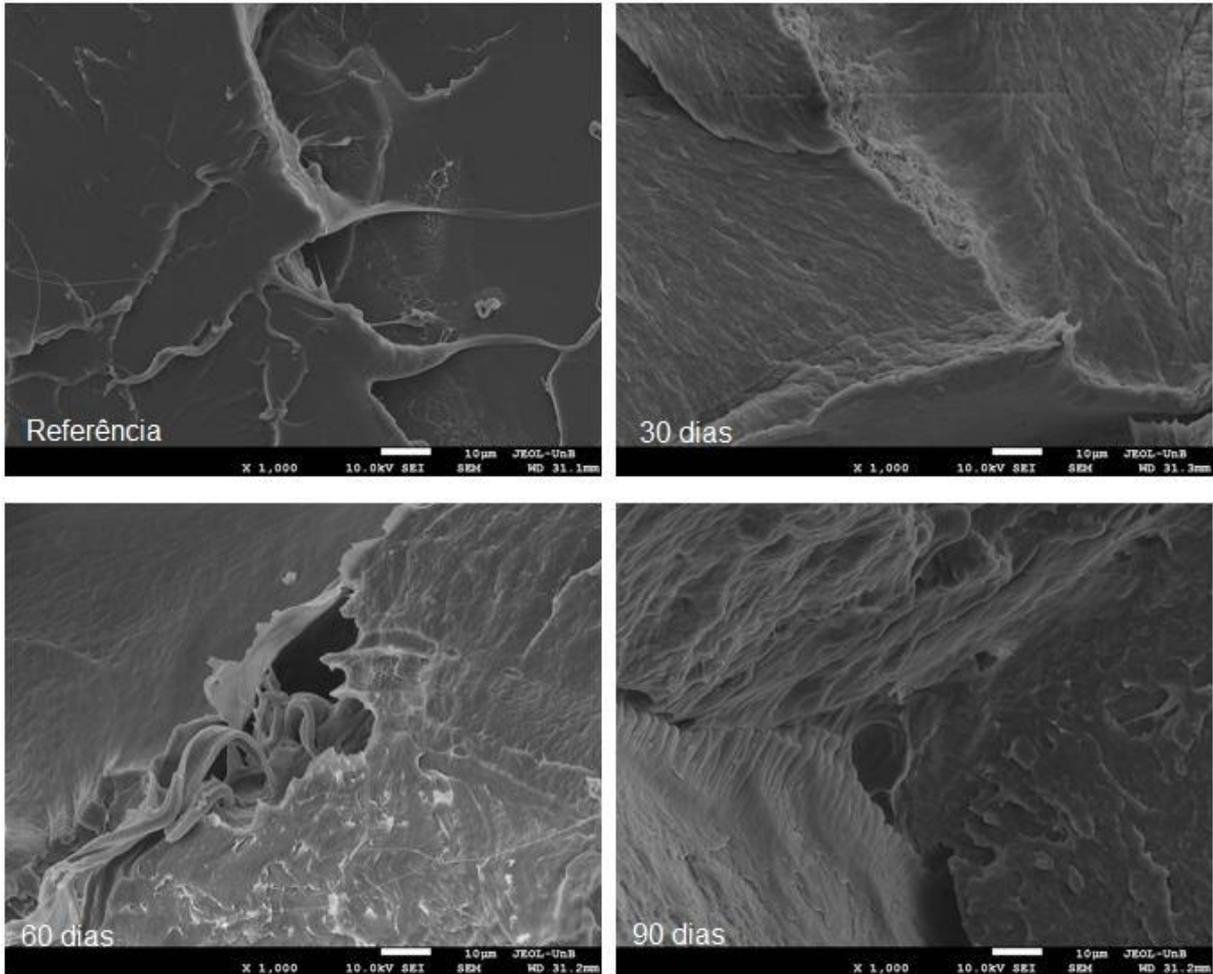


Figura 49. Fotomicrografia do PLA Impresso exposto ao Solo Simulado com 1000 vezes de ampliação (Próprio Autor, 2019)

Nascimento et al. (2010), em seu trabalho com biodegradação de PLA atribui o aparecimento de fissuras e de áreas esbranquiçadas no material ao ataque de bactérias, o que pode justificar o aparecimento de fissuras em 60 e 90 dias neste estudo.

Para o PLA Impresso submetido a solução tampão, não há região de fratura, então verificou-se a imagem da superfície de maior área da amostra. Na Figura 50, para 15 dias, percebe-se uma não-uniformidade na superfície apresentada e se comparada com a imagem de referência na Figura 49, pode-se destacar a diferença entre as duas dada pelo aparecimento de perfurações, provavelmente pelo acontecimento do processo de biodegradação em si.

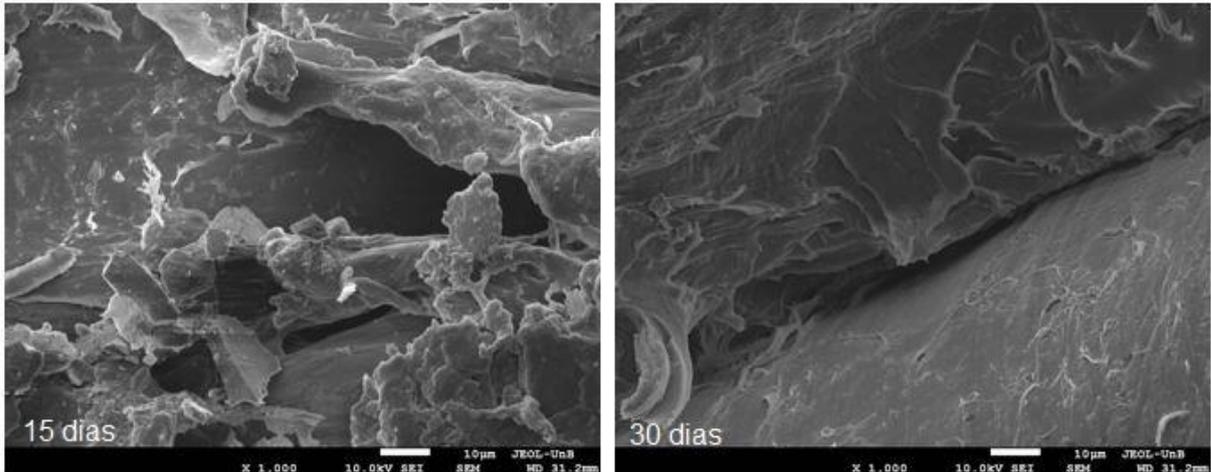


Figura 50. Fotomicrografia do PLA Impresso exposto a Solução Tampão com 1000 vezes de ampliação (Próprio Autor, 2019)

Para os 30 dias em solução tampão, a Figura 50 apresenta uma superfície sem muitas alterações significativas. Comparando com a referência, a superfície é quase a mesma, sem o aparecimento de trincas, fissuras ou rachaduras. Brambilla (2014) em seu trabalho não obteve alterações na superfície do PLA mesmo após 120 de exposição ao solo simulado.

Sendo assim, é possível que não ocorra significativas alterações morfológicas que possam ser observadas pela microscopia após o início da degradação do PLA.

## 4.2 ABS – RECICLAGEM NA IMPRESSÃO 3D

### 4.2.1 Tração e Flexão

Para o ABS, virgem e ecológico, foram feitos os ensaios de tração e flexão. Seus resultados estão apresentados na Tabela 25, na qual os valores em parênteses correspondem ao desvio padrão.

Tabela 25. Resultados de Tração e Flexão do ABS

	Tração			Flexão		
	Resistência a Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Deformação (%)	Resistência a Flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Deformação (%)
<b>ABS<sub>tra/vir</sub></b>	29,63 (0,79)	1798,40 (291,16)	3,56 (0,49)	109,99 (18,59)	4894,58 (805,31)	19,01 (1,50)
<b>ABS<sub>tra/eco</sub></b>	31,13 (4,02)	1886,90 (64,95)	3,13 (0,28)	126,01 (12,85)	7766,32 (785,16)	8,96 (0,77)

Fonte: Próprio Autor, 2018

Pelos valores da Tabela 25 observa-se que o ABS ecológico, manufacturado de ABS reciclado, possui maior resistência a tração e a flexão e maior módulo de elasticidade tanto para tração quanto para flexão.

Na maioria dos casos, a utilização de material reciclado acarreta na diminuição das propriedades mecânicas do material, mas para esse filamento produzido pela PrintGreen 3D acabou apresentando propriedades mecânicas superiores ao ABS virgem.

O ABS ecológico apresentou um aumento de 5,06% no valor de resistência a tração e 14,56% no valor de resistência a flexão quando comparado ao mesmo material virgem.

A deformação sofrida pelo ABS ecológico também é inferior a deformação do ABS virgem, sendo estas três propriedades comparadas suficientes para qualificar o ABS ecológico como um material com propriedades mecânicas superiores ao ABS virgem.

#### **4.2.2 TGA e DSC**

As curvas TGA e DTG para os dois diferentes materiais de ABS estão apresentadas nas Figura 51 e Figura 52. Durante o evento térmico principal, o ABS<sub>vir</sub> perdeu 96,73% da sua massa, enquanto o ABS<sub>eco</sub> perdeu uma quantidade inferior em percentagem, 95,78%.

Nas curvas DTG é possível observar que há uma reação térmica menor por volta dos 100 °C para os dois materiais ABS. Comparando os valores de resíduos, o ABS<sub>vir</sub> apresentou um menor resíduo percentual, de 3,27%, enquanto o ABS<sub>eco</sub> apresentou 4,22% de resíduo.

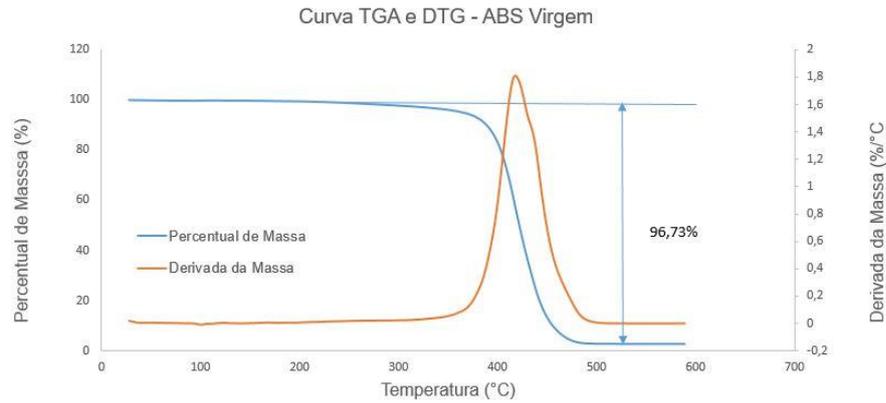


Figura 51. Curva TGA e DTG - ABS Virgem (Próprio Autor, 2019)

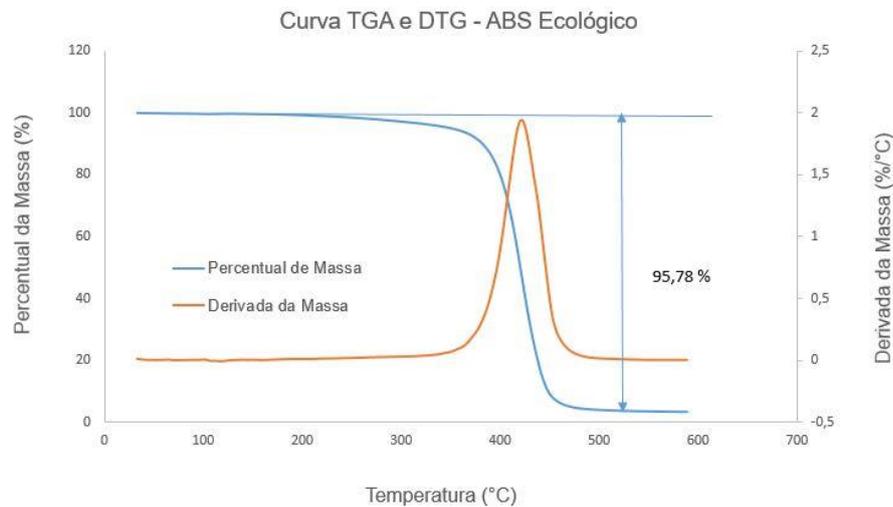


Figura 52. Curva TGA e DTG - ABS Ecológico (Próprio Autor, 2019)

Por meio da Figura 53 é possível observar que a temperatura de início da degradação para os dois materiais ABS são semelhantes, próximos aos 310 °C, mas o ABS<sub>eco</sub> tem a sua temperatura final próximo aos 470 °C. Já o ABS<sub>vir</sub> somente próximo aos 500 °C.

A Figura 54 apresenta as curvas DSC para as duas amostras de ABS. Pela Figura é possível observar que os dois materiais possuem  $T_m$  próximas, indicando que o PLA ecológico pode ter propriedades térmicas semelhantes ao seu material virgem.

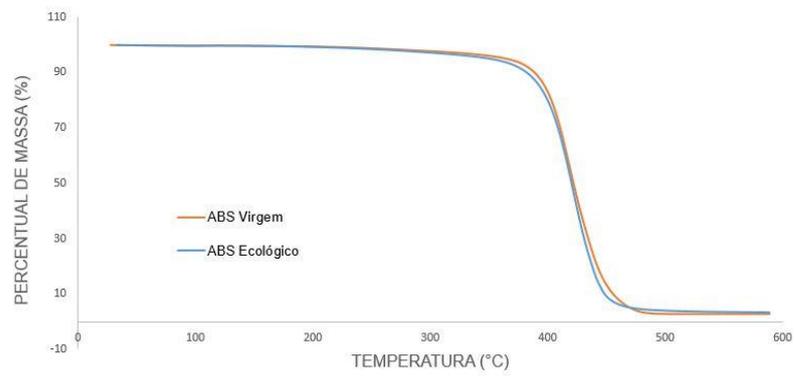


Figura 53. Curvas TGA para ABS (Próprio Autor, 2019)

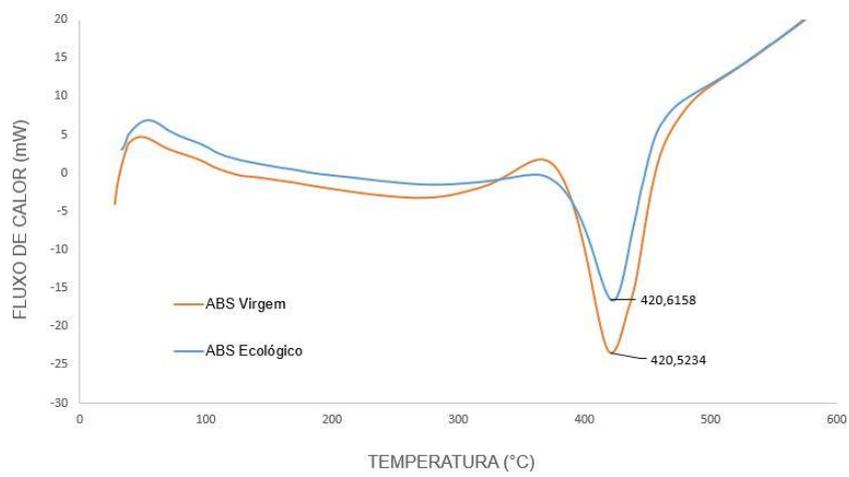


Figura 54. Curva DSC ABS (Próprio Autor, 2019)

## 5 CONCLUSÃO

A biodegradação e a reciclagem dos polímeros são duas potenciais soluções para o uso excessivo do plástico, e aqui neste estudo foi avaliado a viabilidade desses dois processos inseridos na impressão 3D.

Para o PLA impresso em 3D e exposto ao solo simulado e a solução tampão, observou-se perda de massa e perda nas suas propriedades ao longo do tempo, o que indica a ocorrência da biodegradação nesse polímero.

Comparando a perda de massa na solução tampão com a do solo simulado, a taxa de biodegradação do PLA foi maior na solução tampão, mas é importante ressaltar que o PLA foi observado nos dois ambientes por dois períodos de tempo diferentes.

Na solução tampão com pH 7,33, ocorreu o início da biodegradação do PLA impresso por meio da sua perda de massa, indicando que esse polímero pode se degradar em um ambiente levemente alcalino, como o próprio mar.

Estes resultados demonstram que o PLA, mesmo que fabricado por um processo que está se tornando popular, se degrada nos dois ambientes, tanto em solo quanto no mar, que são os dois ambientes mais comuns de descarte dos plásticos em geral.

Para a melhoria dessa análise, os corpos de prova poderiam ser expostos aos ambientes por mais tempo, 120 ou 150 dias, esse tempo de análise não foi possível ser obtido em uma monografia de graduação, mas pode ser considerado em outros tipos de trabalho.

Além disso, ensaios de dureza e impacto também poderiam ser aplicados para uma maior análise das alterações das propriedades mecânicas durante toda a biodegradação, mas vale ressaltar que o ensaio de impacto para polímeros manufaturados por impressão 3D possui um desafio relacionado a conseguir mensurar a energia necessária para o impacto do polímero.

Em relação ao ABS, a PrintGreen3D conseguiu desenvolver o seu filamento para impressão 3D com ABS reciclado e por meio de ensaios mecânicos para fins de comparação, observou-se que o ABS ecológico possui maiores propriedades mecânicas que o ABS virgem quando utilizado na impressão 3D.

Com este resultado para o ABS ecológico pode ser reduzido o número de resíduos plásticos que não se decompõem na natureza (que é o caso do ABS). Tornando assim o ABS um polímero que pode ser reutilizado na impressão 3D já que ele apresenta propriedades mecânicas até melhores.

Este é um ponto interessante, pois na impressão 3D, quando uma peça é impressa com alguma falha ou erro, ela é rapidamente descartada, contribuindo globalmente para o acúmulo de lixo já existente, mas partindo do princípio que esse mesmo material descartado pode ser reciclado e transformado em um novo filamento, os hábitos de descarte podem ser outros.

Neste estudo só não foi avaliado o custo ou o impacto energético que se tem para reintroduzir esse ABS reciclado como um novo filamento para impressão. Sendo este um bom assunto a ser analisado em futuras pesquisas.

De forma geral, métodos como garantir a biodegradação de um material ou reutilizá-lo sem que ela perca suas propriedades mecânicas são de extrema importância quando se trata de materiais diversamente utilizados e que possui uma vida útil tão curta.

## BIBLIOGRAFIA

ABREU, S. A. C. **Impressão 3D baixo custo versus impressão em equipamentos de elevado custo**. Dissertação de Mestrado, FEUP, 2015.

ACRÍLICOS BRASIL. **Chapa PETg – Ficha Técnica do Produto**. Site de Internet: <http://www.acrilicosbrasil.com.br/pdf/petg-ficha-tecnica-propriedades.pdf>. Acesso em: Novembro, 2017.

AIRBUS. **First Titanium 3D-Printed Part Installed into Serial Production Aircraft**. Site de Internet: <http://www.airbus.com/newsroom/press-releases/en/2017/09/first-titanium-3d-printed-part-installed-into-serial-production-.html>. Acesso em: Setembro, 2017.

ALL3DP .**NASA’s Refabricator will turn recycled plastic into new 3D printed components**. Site de Internet: <https://all3dp.com/nasas-refabricator-will-turn-recycled-plastic-into-new-3d-printed-components/>. Acesso em: Setembro, 2017.

ASARIN, S. A. et al. **Blendas PHB/copolíésteres biodegradáveis : biodegradação em solo**. *Polímeros*, v. 23, n. 1, p. 115–122, 2013.

ASCO. **Product Information rubbers, plastics and metals**. Disponível em: [https://www.asconumatics.eu/images/site/upload/\\_en/pdf1/00012gb.pdf](https://www.asconumatics.eu/images/site/upload/_en/pdf1/00012gb.pdf). Acesso em: novembro, 2017.

ASTM G160-03, **Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials by Laboratory Soil Burial**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.

ASTM D785-03. **Standard Test Method for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.

ASTM D638-02a. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.

AZEVEDO, J. B. et al. **Avaliação da Biodegradação em Compósitos com Fibras Naturais através de Perda de Massa e Produção de CO<sub>2</sub>**. *Revista Virtual de Química*, v.

AZEVEDO, Juliana Laboissière. **A Economia Circular Aplicada no Brasil: uma análise a partir dos instrumentos legais existentes para a logística reversa**. In: *Anais... Congresso Nacional de Excelência em Gestão*. 2015.

BAGSIK, A. SCHOPPNER, V. KLEMP, E. **FDM Part Quality Manufactured with Ultem\*9085**. In: *14th international scientific conference on polymeric materials*. 2010. p. 307-315.

BAPTISTA, C. **4 – Ensaio de Flexão**. Aula de Ensaios Mecânicos, EEL – USP Universidade de São Paulo, [200-?].

BEER, F. P.; JOHNSTON, E. R. **Resistência dos materiais**. McGraw-Hill, 1982.

BOERGER, Christiana M. et al. **Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre**. Marine pollution bulletin, v. 60, n. 12, p. 2275-2278, 2010.

BRAMBILLA, Vanessa Cristina. **Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e degradação de compósitos de poli (ácido láctico)/buriti**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, Caxias do Sul, 2014.

BRITO, G. F. et al. **Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**. LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Oitava Edição. 2012.

CANDIAN, L. M. **Estudo do Polietileno de Alta Densidade Reciclado para o Uso em Elementos Estruturais**. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.

CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. **Avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos reciclados provenientes de resíduos sólidos urbanos**. Maringá, v. 24, n. 6, p. 1599-1602, 2002

CÁSSIO SILVA DE OLIVEIRA, V.; MAURICIO PACHEKOSKI, W. **Determinação dos fatores que afetam a biodegradabilidade em polímeros por diferentes metodologias de análise**. PTI 2011 -WORKSHOP DE PESQUISA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO SENAI/DR-BA, p. 1–6, 2011.

CLIEVER. **Desvendando o PETG**. Site de Internet: <https://www.cliever.com/pt-br/blog/post/21/desvendando-o-petg>. Acesso em: Novembro, 2017.

COELHO, N. S.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. **A biodegradabilidade da blend de poli( $\beta$ -Hidroxitirato-co-Valerato)/amido anfótero na presença de microrganismo**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, nº 3, p. 270-276, 2008

COOPER, K. **Rapid Prototyping - System Selection and Implementation Guide**. Management Roundtable, Inc., Boston, Massachusetts, p. 72, 1991.

DANESHMAND S.; ADELNIA R.; AGHANAJAFI S. **Design and production of wind tunnel testing models with selective laser sintering technology using glass-reinforced Nylon**. Materials Science Forum, 2006, 532–533: 653–656.

DE OLIVEIRA, Franciéli B. et al. **Obtenção de nanofibras de celulose a partir de fibras de sisal para atuar como reforço em matrizes biodegradáveis**. In: Embrapa Instrumentação-Artigo em anais de congresso (ALICE). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu, PR. Anais... São Carlos: ABPol, 2009. 1 CD-ROM.

DERRAIK, Jose GB. **The pollution of the marine environment by plastic debris: a review.** Marine pollution bulletin, v. 44, n. 9, p. 842-852, 2002.

ERIKSEN, Marcus et al. **Plastic pollution in the world's oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea.** PloS one, v. 9, n. 12, p. e111913, 2014.

F3DB. **Filamento PETG.** Site de Internet: <https://www.filamentos3dbrasil.com.br/petg/filamento-petg-175mm/250g/filamento-petg-175mm-para-impressora-3d-cor-branco-250g/>. Acesso em: Novembro, 2017.

FERREIRA, F. A.; MALMONGE, S. M. **Degradação Hidrolítica De Polímeros Biorreabsorvíveis Usados Em Engenharia Tecidual: Mecanismo E Cinética.** Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, Universidade Federal do ABC, Santo André, Brasil, 2015.

FERRO, B. *et al.* **Como se Produz um Metal? Prototipagem Rápida.** Projeto FEUP. Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, 2014/2015.

FRANCHETTI, Sandra Mara Martins; MARCONATO, José Carlos. **Polímeros biodegradáveis-uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos**

GEYER, Roland; JAMBECK, Jenna R.; LAW, Kara Lavender. **Production, use, and fate of all plastics ever made.** Science advances, v. 3, n. 7, p. e1700782, 2017.

GREGORY, Murray R. **Plastics and South Pacific Island shores: environmental implications.** Ocean & Coastal Management, v. 42, n. 6-7, p. 603-615, 1999.

GROSS, B. C. Et al. **Evaluation of 3D Printing and Its Potential Impact on Biotechnology and the Chemical Sciences.** Department of Chemistry, Michigan State University, Michigan, USA, January 16, 2014.

GUO, N.; LEU, M. C. **Additive manufacturing: technology, applications and research needs.** Frontiers of Mechanical Engineering, v. 8, n. 3, p. 215-243, 2013.

IOVINO, R. et al. **Biodegradation of poly (lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions.** Polymer Degradation and Stability, v. 93, n. 1, p. 147-157, 2008.

ITENSP. **Ensaios Mecânicos Destrutivos.** Site de Internet: <http://www.itensp.com.br/ensaios-mecanicos-destrutivos>. Acesso em: Novembro, 2017.

JAHNO, V. D. **Síntese e caracterização do poli (L-ácido láctico) para uso como biomaterial.** Porto Alegre. 2005.

KARAMI, Ali et al. **The presence of microplastics in commercial salts from different countries.** Scientific Reports, v. 7, p. 46173, 2017.

KIM, Ji-Su et al. **Global Pattern of Microplastics (MPs) in Commercial Food-Grade Salts: Sea Salt as an Indicator of Seawater MP Pollution**. Environmental science & technology, 2018.

LEITÃO, Alexandra. **Economia circular: uma nova filosofia de gestão para o séc. XXI**. Portuguese Journal of Finance, Management and Accounting, v. 1, n. 2, 2015.

LIPSON, H. **The Shape of Things to Come: Frontiers in Additive Manufacturing**. Frontiers of Engineering, p. 33-44, 2011.

LIU, R. et al. Aerospace applications of laser additive manufacturing 13. **Laser Additive Manufacturing: Materials, Design, Technologies, and Applications**, p. 351, 2016.

MACEDO, G. M. A. **A Utilização de Tecnologias de Prototipagem Rápida no Processo de Desenvolvimento de Produto: Um Estudo de Caso**. VII Congresso Nacional de Excelência em Gestão, LATEC/UFF, 2011.

MACHINE DESIGN. **What's the Difference Between Stereolithography and Selective Laser Sintering?**. Site de Internet: <http://www.machinedesign.com/3d-printing/what-s-difference-between-stereolithography-and-selective-laser-sintering>. Acesso em: Outubro de 2017.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. Edgard Blücher, 2000.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2<sup>a</sup>. 2004.

MARINUCCI, Gerson. **Materiais compósitos poliméricos: Fundamentos e tecnologia**. São Paulo: Artliber Editora, 2011.

MOTTA, Adriana C.; DUEK, Eliana AR. **Síntese, caracterização e degradação" in vitro" do Poli (L-ácido láctico)**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, n. 1, 2006.

PASSOS, Adriano A. et al. **Obtenção de nanocompósito de EVA/sílica e caracterização por ressonância magnética nuclear no estado sólido**. Polímeros, v. 21, n. 2, p. 98-102, 2011.

PIATTI, Tania Maria; RODRIGUES, Reinaldo Augusto Ferreira. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**. Alagoas: Editora da Universidade

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. **O Uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial**. Centro Técnico Aeroespacial. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 10, nº 2, 2000.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. **Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 2, p. 121-132, 2009.

ROSA, Derval S. et al. **Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2001.

RUTKOWSKI, Joseph V.; LEVIN, Barbara C. **Acrylonitrile–butadiene–styrene copolymers (ABS): Pyrolysis and combustion products and their toxicity—a review of the literature**. *Fire and materials*, v. 10, n. 3-4, p. 93-105, 1986.

RYAN, Peter G. et al. **Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment**. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, v. 364, n. 1526, p. 1999-2012, 2009.

SANTANA, L. **Avaliação de uma Impressora 3D Baseada em Projeto de Código Aberto na Fabricação de Peças em PLA**. Florianópolis, SC, p. 28, 2015.

STRATASYS. **Fused Deposition Modeling Takes Flight With NASA's N+3**. Site da Internet: <https://www.stratasysdirect.com/case-studies/nasa-fused-deposition-modeling/>. Acessado em: Outubro de 2017.

SHAH, Aamer Ali et al. **Biological degradation of plastics: a comprehensive review**. *Biotechnology advances*, v. 26, n. 3, p. 246-265, 2008.

SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. **A Tecnologia da Reciclagem dos Polímeros**. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 1, 65-72, 2005.

TOKIWA, Yutaka et al. **Biodegradability of plastics**. *International journal of molecular sciences*, v. 10, n. 9, p. 3722-3742, 2009.

VIECELLI, A. **Ciência dos Materiais**. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul – RS, 2006.

VINHAS, G. M. et al. **Estudo das propriedades e biodegradabilidade de blendas de poliéster/amido submetidas ao ataque microbiano**. *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1584-1588, 2007.

VOLPATO, Neri (Ed.). **Prototipagem rápida: tecnologias e aplicações**. Edgard Clucher, 2007.

WARD, I. M.; SWEENEY, J. **Mechanical properties of solid polymers**. John Wiley & Sons, 2012.

WONG, K. V.; HERNANDEZ, A. **A Review of Additive Manufacturing**. Department of Mechanical and Aerospace Engineering, University of Miami, Coral Gables, FL 33146, USA, 2012.

XUE L., ISLAM M. U. **Laser Consolidation – a Novel One-Step Manufacturing Process for Making Net-Shape Functional Components**. *Cost Effective Manufacturing via Net-Shape Processing*. Neuilly-sur-Seine, France, 2006, 15–1-4

ZANIN, M.; MANCINI, S. D. **Resíduos Plásticos e Reciclagem: Aspectos Gerais e Tecnologia**. SciELO-EdUFSCar, 2015.