



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ABAETETUBA
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE LICENCIATURA PLENA EM FÍSICA

DHONATA SEBASTIÃO CALDAS OLIVEIRA

**EFEITO DO ÂNGULO DE IMPRESSÃO NAS PROPRIEDADES
ELÉTRICAS E MECÂNICAS DE PEÇAS POLIMÉRICAS
IMPRESSAS EM 3D**

ABAETETUBA - PA

2019

DHONATA SEBASTIÃO CALDAS OLIVEIRA

**EFEITO DO ÂNGULO DE IMPRESSÃO NAS PROPRIEDADES
ELÉTRICAS E MECÂNICAS DE PEÇAS POLIMÉRICAS
IMPRESSAS EM 3D**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Pará, Campus Universitário de Abaetetuba, como requisito final para obtenção do grau de Licenciado em Física, sob orientação do Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis.

ABAETETUBA - PA

2019

DHONATA SEBASTIÃO CALDAS OLIVEIRA

EFEITO DO ÂNGULO DE IMPRESSÃO NAS PROPRIEDADES
ELÉTRICAS E MECÂNICAS DE PEÇAS POLIMÉRICAS
IMPRESSAS EM 3D

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado e aprovado, para a obtenção do título de Licenciado em Física pelo corpo docente da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Pará, Campus Universitário de Abaetetuba.

Abaetetuba, 28 de junho de 2019.

Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis

UFPA

Orientador

Prof. Dr. Gabriel Adolfo Cabrera Pasca

UFPA

Examinador

Prof. Dr. Mário Edson Santos de Sousa

UFPA

Examinador

Aos meus avós.

Agradecimentos

A Deus primeiramente, por ter me permitido chegar até aqui.

A minha filha Sindy Oliveira, por ser o principal incentivo para chegar até o fim desta etapa.

Aos meus avós, Miguel Oliveira e Domingas Oliveira, por terem me apoiado e acreditado que essa vitória era possível.

Ao meu irmão Nazareno Oliveira, por ter sido presente em momentos difíceis.

Aos meus familiares de modo geral, tios, tias e primos, por sempre me apoiarem e incentivarem.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis pelo incentivo, orientação, paciência e atenção.

A minha querida amiga Suelly Carla, por ter me apoiado desde o início de tudo, essa vitória também pertence à você.

A minha amada e querida, Stephany Pereira e Barbara Pereira, por terem sido fundamentais durante este trajeto de minha vida acadêmica, e por todo apoio oferecido. Eternamente grato.

A dona Joana Quaresma e a seu Lúcio Quaresma, e a dona Rosângela Pereira e seu Pedro Lima, por me acolherem muitas vezes.

A querida Aline Silva, a qual tem uma imensa participação nesta conquista em minha vida.

A meus pais Vanderlei Oliveira e Manuela Caldas.

Aos meus companheiros e companheiras de laboratório LAMOSIC, Marcio Kennedy, , Luís Eduardo, Isaias Gonsalves e aos mestrandos Paula Fabíola, Deisy Negrão e Alex Amaral pela colaboração e apoio neste trabalho.

A todos os meus professores, os quais foram de extrema importância em minha formação.

Aos meus amigos de vida, Geovane Silva, Lenison Ribeiro, Benedito Rodrigues, Antônio Marcos, Antônio Ângelo, Raisalva Silva, Lourivaldo Júnior, Emanuely Maués e Edjúnior Martins.

Aos meus amigos de curso, Luciano Quaresma, Assis Sacramento, Romário Sena, Leandro Barros, Arnaldo Alves, Elizan Lobato, Wesley Rayol, Débora Matos, Wanessa Cristina, Luiza Pantoja, Bárbara Pereira, Lubiana Cristina, Maria Celina, Jéssyka Lanny, Manoel Raimundo e a todos que fazem parte da turma de Física 2013.

Ao doutorando Cristhian Ricardo Loayza Loayza e ao mestrando Dalmir Matos pela ajuda e disponibilidade para a obtenção dos resultados referentes a caracterização mecânica dos corpos de prova.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais Metálicos (LCAM) – UFPa – Campus Belém por ceder o equipamento utilizado nos ensaios de tração dos corpos de prova.

*“Quanto mais me aprofundo na Ciência
mais me aproximo de Deus.”*

Albert Einstein

Resumo

Este trabalho estuda o efeito causado pelo ângulo de impressão por modelagem de deposição fundida (FDM) na resistência elétrica e mecânica de peças feitas de poli(ácido láctico) (PLA) e poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS). Para isso, são apresentados os aspectos gerais sobre polímeros e alguns detalhes sobre o PLA e o ABS, bem como sobre métodos de impressão como a estereolitografia (SLA) e a sinterização seletiva a laser (SLS), além da FDM. Após isso, são apresentados os parâmetros utilizados para a impressão dos corpos de prova, como formato e dimensões do modelo tridimensional e as temperaturas do bico e da mesa da impressora 3D e a sua velocidade de impressão. Além disso, são apresentados os métodos de caracterização elétrica e mecânica utilizados, respectivamente pela medição da resistência com duas pontas, com um picoamperímetro, e da tração e deformação máximas suportadas pelas peças antes de se partirem, com uma máquina de ensaio de tração. Esses testes mostraram que o PLA tem maior resistência tanto elétrica quanto mecânica quando impresso com o ângulo de 0° , atingindo máximos de $2,9471 \pm 0,0541 G\Omega$ e $62,2694 MPa$, respectivamente. Por sua vez, o ABS resiste melhor a tração quando impresso a 90° , até $30,3704 MPa$, e apresenta maior resistência elétrica a 45° , de até $2,6626 \pm 0,0327 G\Omega$. Comparativamente, o PLA é superior ao ABS nesses dois quesitos, porém este último se mostrou mais elástico, o que se buscou explicar brevemente com base nas estruturas desses dois polímeros, em virtude da fase de borracha existente dentro da blenda polimérica do ABS. Por fim, os resultados indicam que os efeitos de parâmetros de impressão, como ângulo de impressão, afetam diretamente as propriedades físicas desses polímeros. Portanto, o conhecimento dessas variáveis será de grande importância para fabricações de peças de alto desempenho na manufatura aditiva.

Palavras-chave: Ângulo de impressão. Propriedades elétricas e mecânicas. Manufatura aditiva. Polímeros.

Abstract

This work investigates the effect of FDM on the electrical and mechanical resistance of parts made of poly (lactic acid) (PLA) and poly (acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS). For this, the general aspects about polymers and some details about PLA and ABS are presented, as well as on printing methods such as stereolithography (SLA) and selective laser sintering (SLS), in addition to FDM. After that, the parameters used to print the test pieces, such as the format and dimensions of the three-dimensional model and the nozzle and table temperatures of the 3D printer and its print speed, are displayed. In addition, the electrical and mechanical characterization methods used, respectively, are shown by the two-point resistance measuring with a picoammeter and the maximum traction and deformation supported by the parts before breaking, with a tensile testing machine. These tests showed that PLA has greater resistance both electric and mechanical when printed at the angle of 0° , reaching peaks of $2,9471 \pm 0,0541 G\Omega$ And $62,2694 MPa$, respectively. In turn, ABS withstands traction better when printed at 90° , up to $30,3704 MPa$, and exhibits greater electrical resistance at 45° , up to $2,6626 \pm 0,0327G\Omega$. Comparatively, PLA is superior to ABS in these two questions, but the latter proved to be more elastic, which we sought to explain briefly based on the structures of these two polymers, due to the rubber phase inside the ABS polymer blend. Finally, the results indicate that the effects of printing parameters, such as printing angle, directly affect the physical properties of these polymers. Therefore, knowledge of these variables will be of great importance for fabrications of high performance parts in additive manufacturing.

Keywords: Printing angle. Electrical and mechanical properties. Additive manufacturing. Polymers.

Lista de Ilustrações

| | | |
|----|--|----|
| 1 | Organização das cadeias poliméricas. | 17 |
| 2 | Formas de ligação do butadieno: (a) 1,4-cis, (b) 1,4-trans, (c) 1,2 vinil. | 18 |
| 3 | Polímeros PAN, PS e SAN: (a) poliestireno, (b) poliacrilonitrila, (c) exemplo de ligação do acrilonitrila-estireno, respectivamente. | 19 |
| 4 | Polibutadieno grafitizado com SAN. | 19 |
| 5 | Isômeros do ácido láctico: (a) <i>d</i> -ácido láctico, (b) <i>l</i> -ácido láctico. | 22 |
| 6 | Monômero do PLA. | 23 |
| 7 | Molécula de lactídeo: (a) <i>d</i> -lactídeo, (b) <i>meso</i> -lactídeo, (c) <i>l</i> -lactídeo. | 23 |
| 8 | Esquema de máquina de FDM. O material sai do rolo, passa pelo bico móvel, que o aquece e é depositado na mesa de impressão, construindo o objeto e os suportes, quando necessários. | 26 |
| 9 | Esquema de máquina de SLA. A plataforma submerge no polímero líquido e um laser de alta potência desenha cada camada o objeto e dos suportes, quando necessários. | 27 |
| 10 | Esquema de máquina de SLS. Um laser móvel desenha cada camada do objeto na superfície do material em pó. Em seguida, o nivelador despeja mais pó para que o processo se repita. | 28 |
| 11 | Foto da impressora utilizada, com ampliações (a) do motor responsável pelo movimento vertical e horizontal lateral, (b) do display com informações pertinentes à impressão e (c) do aquecedor e do bico da impressora. | 31 |
| 12 | Formato e dimensões (<i>mm</i>) dos corpos de prova baseados na ISO 527 – 1 : 2012. | 32 |
| 13 | Posições e ângulos para impressão dos corpos de prova. | 32 |
| 14 | Foto frontal (a) e traseira (b) do picoamperímetro | 33 |

| | | |
|----|---|----|
| 15 | Circuito para medição com duas pontas. | 35 |
| 16 | Ligação dos corpos de prova. | 36 |
| 17 | Máquina de ensaio de tração. | 38 |
| 18 | Características de materiais (a) frágeis, (b) dúcteis e (c) elastômeros. | 39 |
| 19 | Curvas de tração-deformação e: <i>A</i> região elástica, na qual pode-se calcular o módulo de Young e região plástica, entre o limite elástico <i>B</i> e o ponto de ruptura da peça <i>D</i> . A região plástica é dividida em região de endurecimento, entre <i>B</i> e a tração máxima <i>C</i> , e em região de estiramento, entre <i>C</i> e <i>D</i> | 40 |
| 20 | Foto dos corpos de prova em PLA (esq.) e em ABS (dir.) | 41 |
| 21 | Resistência elétrica das peças em ABS e PLA | 42 |
| 22 | Resistência mecânica das peças de ABS impressas a 0° | 44 |
| 23 | Resistência mecânica das peças de ABS impressas a 45° | 45 |
| 24 | Resistência mecânica das peças de ABS impressas a 90° | 45 |
| 25 | Resistência mecânica das peças de PLA impressas a 0° | 46 |
| 26 | Resistência mecânica das peças de PLA impressas a 45° | 47 |
| 27 | Resistência mecânica das peças de PLA impressas a 90° | 47 |
| 28 | Maiores resistências mecânicas para as peças de ABS | 49 |
| 29 | Limite elástico e tração máxima para as peças de ABS | 50 |
| 30 | Maiores resistências mecânicas para as peças de PLA | 51 |
| 31 | Limite elástico e tração máxima para as peças de PLA | 52 |

Lista de Abreviaturas

| Abreviatura | Significado |
|--------------------|---|
| ABS | Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) |
| FDM | Modelagem de Deposição Fundida |
| ISO | Organização Internacional para Padronização |
| PAN | Poli(acrilonitrila) |
| PB | Polibutadieno |
| PLA | Poli(ácido láctico) |
| PS | Poliestireno |
| SAN | Poli(acrilonitrila-estireno) |
| SLA | Estereolitografia |
| SLS | Sinterização Seletiva a Laser |

Sumário

| | |
|--|-----------|
| Introdução | 13 |
| 1 Estado da Arte | 15 |
| 1.1 Macromoléculas | 15 |
| 1.2 Polímeros | 16 |
| 1.3 Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS) | 17 |
| 1.3.1 Estrutura | 18 |
| 1.3.2 Polimerização | 20 |
| 1.3.3 Propriedades | 20 |
| 1.4 Poli(ácido láctico) (PLA) | 21 |
| 1.4.1 Estrutura | 21 |
| 1.4.2 Polimerização | 22 |
| 1.4.3 Propriedades | 24 |
| 1.5 Principais características do PLA e do ABS | 24 |
| 1.6 Impressão 3D | 25 |
| 1.6.1 Modelagem de deposição fundida (FDM) | 26 |
| 1.6.2 Estereolitografia (SLA) | 27 |
| 1.6.3 Sinterização seletiva a laser (SLS) | 28 |
| 1.6.4 Comparação entre FDM, SLA e SLS | 29 |
| 2 Materiais e Métodos | 30 |
| 2.1 Impressão dos corpos de prova | 30 |
| 2.2 Caracterização elétrica: medição de duas pontas. | 33 |
| 2.3 Caracterização mecânica: ensaio de tração | 37 |

| | |
|--|-----------|
| 3 Resultados e Discussões | 41 |
| 3.1 Corpos de prova | 41 |
| 3.2 Resultados da caracterização elétrica | 42 |
| 3.3 Resultados da caracterização mecânica | 43 |
| 3.3.1 Ensaio de tração para o ABS | 44 |
| 3.3.2 Ensaio de tração para o PLA | 46 |
| 3.4 Efeitos do ângulo de impressão e do tipo de polímero | 48 |
| Considerações Finais | 55 |
| Trabalhos Futuros | 56 |
| Referências Bibliográficas | 57 |

Introdução

As últimas décadas foram marcadas pelo desenvolvimento de técnicas novas e mais práticas de produção de componentes mecânicos em diversas áreas da indústria. Dentre elas, se destaca a manufatura aditiva e sua praticidade na produção de peças de formato variado para as mais diversas aplicações. Esse destaque cresce ainda mais quando se considera a sustentabilidade e reciclabilidade de muitos dos polímeros utilizados nesses processos. Além disso, as máquinas responsáveis por essas técnicas têm ficado progressivamente mais baratas, possibilitando a sua utilização por pessoas comuns, não necessariamente ligadas à indústrias e pesquisas científicas (DIZON et al., 2017).

Neste sentido, é importante conhecer as características tanto dos polímeros utilizados nesses processos quanto dos processos de impressão dos objetos utilizados. Espera-se que o ângulo de impressão influencie nas características elétricas e mecânicas das peças impressas, pela forma como os filamentos são ordenados, mais transversal ou perpendicularmente às peças impressas. Para quaisquer análises mais complexas, então, é necessário compreender o comportamento dessas peças sob tração e sob tensão elétrica, para se avaliar as condições otimizadas para sua utilização (DIZON et al., 2017).

Diante disso, o objetivo geral deste trabalho é a compreensão dos efeitos gerados pelo ângulo de impressão em peças produzidas por modelagem por deposição fundida (do inglês, *fused deposition modeling* - FDM) feitas de poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS) e poli(ácido láctico) (PLA). Para isso, procurou-se atender aos seguintes objetivos específicos:

- Descrever brevemente as características gerais dos polímeros;
- Descrever as estruturas e características específicas do ABS e do PLA;
- Caracterizar o comportamento elétrico do ABS e do PLA, em função dos seus ângulos de

impressão;

- Caracterizar o comportamento mecânico do ABS e do PLA, em função dos seus ângulos de impressão.

Com a finalidade de alcançar esses objetivos, este trabalho inicia com uma revisão teórica das principais características dos polímeros em geral, no tópico 1. Após isso, no tópico 2, é feita uma explicação mais detalhada da estrutura e dos processos de obtenção do PLA e do ABS. Por fim, os resultados das análises realizadas são apresentados e discutidos no tópico 3, para que seja possível identificar o ângulo de impressão mais eficiente para as aplicações mais usuais dos polímeros estudados.

Estado da Arte

Este tópico trata da fundamentação teórica deste trabalho, com o intuito de fornecer informações suficientes para a descrição e análise dos testes realizados em corpos de prova de dois materiais, o poli(ácido láctico) (PLA) e o acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). Desta forma, são abordados brevemente os conceitos de macromoléculas e polímeros, bem como algumas de suas características, em seguida o PLA e o ABS são apresentados de uma forma mais detalhada, desde sua estrutura e processos de obtenção até algumas de suas propriedades e aplicações. Por fim, abordaremos o que é a manufatura aditiva e suas principais técnicas de impressão.

1.1 Macromoléculas

As macromoléculas, são moléculas que possuem uma notável quantidade de átomos ligados, podendo ser superior a uma centena. Quando isso ocorre, as propriedades do material passam a depender muito mais das interações intra e intermoleculares do que dos átomos ou grupamentos funcionais dos quais ele é composto. As macromoléculas podem ser encontradas tanto em produtos de origem natural quanto nos de origem artificial. Conforme as suas especificações e características são classificadas dentro de quatro grupos diferentes de macromoléculas: naturais orgânicas, naturais inorgânicas, sintéticas orgânicas e sintéticas inorgânicas (MANO & MENDES, 2004).

As macromoléculas de origem natural orgânica representam uma vasta variedade de produtos, dos quais podemos citar: os polissacarídeos, os poli-hidrocarbonetos, as proteínas, o amido, o algodão, a madeira, a lã, a seda e a borracha de seringueira. O poliestireno e o nylon são produtos pertencentes à classe das macromoléculas de origem sintéticas orgânicas. Já o Grafite, diamante e sílica pertencem ao grupo das macromoléculas naturais inorgânicas. Por fim, pertencentes à classe

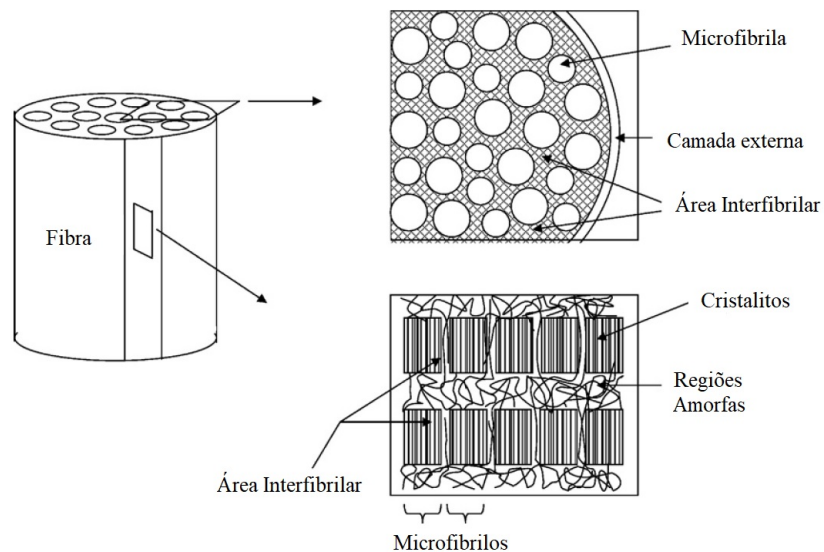
das macromoléculas sintéticas inorgânicas temos o ácido polifosfórico e policloreto de fosfonitrila (MANO & MENDES, 2004).

Fatores como ligações hidrogênicas, interações dipolo dipolo e forças de Van der Waals, são determinantes nas características dos materiais compostos por macromoléculas. No estado sólido, há um aumento considerável da resistência mecânica em comparação com materiais de moléculas de cadeias curtas. Em soluções, dependendo do tipo de macromolécula e do solvente, o que afeta sua solubilidade, há um aumento na viscosidade da solução, o que não é significativo com micromoléculas e menor quando as moléculas tem muitas ramificações. Quando mais viscosas, mais dificuldade essas soluções tem para escoar, como pode-se perceber comparando água e mel (MANO & MENDES, 2004).

1.2 Polímeros

A diferença entre polímeros e macromoléculas causa uma certa confusão. Pode-se dizer que todo polímero é macromolécula, no entanto nem toda macromolécula é um polímero. Apesar de ambas possuírem uma considerável massa molecular, o que diferencia um e outro é a existência de unidades repetidas, conhecidas como "meros", nos polímeros. Essas unidades são ligadas entre si por covalências, mas, como ocorre com as macromoléculas, são também as ligações intermoleculares, como ligações de hidrogênio, que determinam as principais características dos materiais poliméricos (MANO & MENDES, 2004).

As longas cadeias poliméricas formadas, com tamanhos entre 100 e 100.000 Å, têm a tendência natural de se dobrar e se trançar entre si e com cadeias vizinhas, formando regiões cristalinas, chamadas cristalitos, e regiões amorfas. A união dessas estruturas gera os chamados microfibrilas, que por sua vez formam fibras mais robustas, como mostrado na Figura 1, chamadas de lamelas (GUPTA, REVAGADE & HILBORN, 2007).

Figura 1 – Organização das cadeias poliméricas.

Fonte: Adaptado de Gupta, Revagade & Hilborn (2007).

Em geral, essas lamelas crescem a partir de pontos chamados de núcleo formando estruturas esféricas, chamadas de esferulitos, os quais já possuem vários micrômetros de comprimento e formam a estrutura macroscópica dos polímeros. Essas estruturas se tornam progressivamente mais complexas a depender do tipo de polímero, sobretudo no que se refere a linearidade das cadeias (CARRAHER JR, 2012).

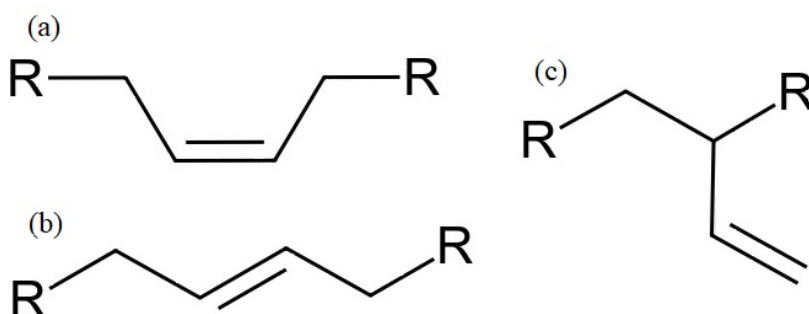
1.3 Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS)

O interesse industrial no polímero poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) tem aumentado em virtude do custo-benefício, por ser barato pela resistência mecânica que ele apresenta. Nesse sentido, surgiram diversos materiais compostos por misturas com o ABS, tais como com a poliamida, o policarbonato e o cloreto de vinila (ROSSATO, LEMOS & MANTOVANI, 2019). Ainda assim, o próprio ABS ainda é muito utilizado em objetos produzidos por manufatura aditiva, o que o torna interessante a este trabalho.

1.3.1 Estrutura

O ABS é um termoplástico reforçado com borracha, mais especificamente tem uma fase com característica de borracha, composta por polibutadieno (PB), dispersa em uma fase contínua rígida de copolímero de acrilonitrila-estireno (SAN) (XU et al., 2005), O polibutadieno tem três principais formas de ligação do 1,3-butadieno, são elas: 1,4-trans, 1,4-cis e 1,2 (vinil), sendo possível a produção com a predominância de qualquer uma dessas variações no produto final (SONE, 2015). As formas de ligação desse monômero estão representadas na Figura 2.

Figura 2 – Formas de ligação do butadieno: (a) 1,4-cis, (b) 1,4-trans, (c) 1,2 vinil.

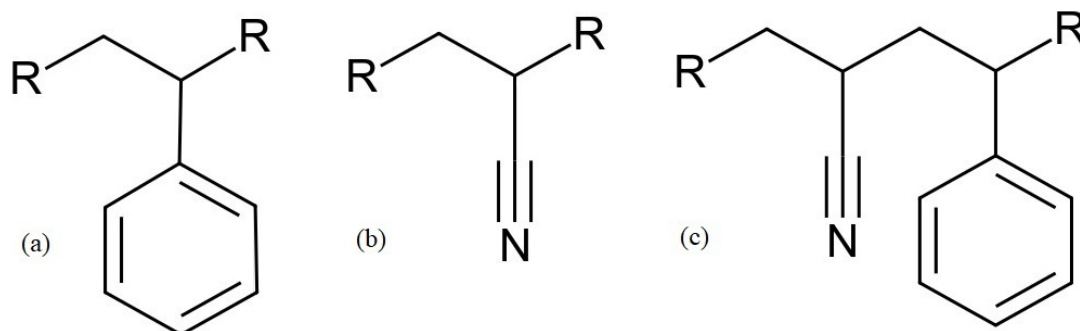


Fonte: Adaptada de Carraher Jr. (2012).

Nela, a letra *R* indica a posição de ligação de radicais nas moléculas. Para o caso dos polímeros, idealmente esses radicais são outros monômeros de modo a formar cadeias longas.

O acrilonitrila-estireno (SAN) é formada pela copolimerização, não necessariamente de forma alternada, da poli(acrilonitrila) (PAN) e do poliestireno (PS), popularmente chamado de isopor, os quais são representados na Figura 3.

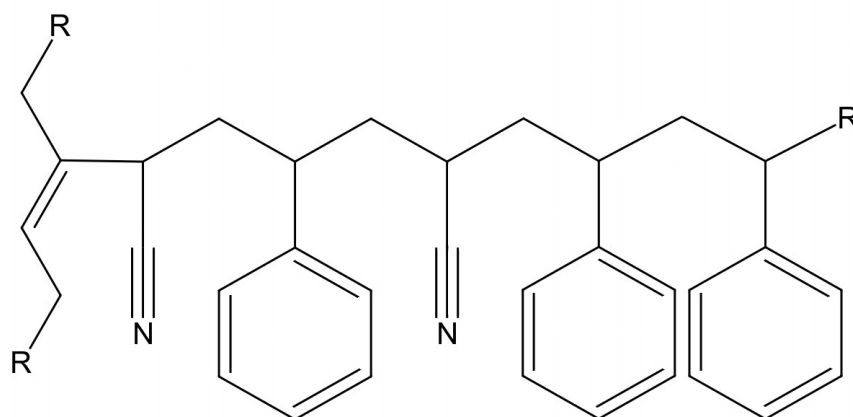
Figura 3 – Polímeros PAN, PS e SAN: (a) poliestireno, (b) poliacrilonitrila, (c) exemplo de ligação do acrilonitrila-estireno, respectivamente.



Fonte: Adaptada de Carraher Jr. (2012).

Enquanto o PS é rígido, porém frágil, o PAN compõe diversas fibras utilizadas na indústria têxtil. Quando copolimerizados em SAN, eles geram um material com mais resistência química e térmica, o qual compõe a fase rígida do ABS (CARRAHER JR, 2012). Para melhorar a união entre as duas fases do polímero final, as cadeias de polibutadieno são grafitizadas com o copolímero de acrilonitrila-estireno (XU et al., 2005), o que resulta na estrutura representada na Figura 4.

Figura 4 – Polibutadieno grafitizado com SAN.



Fonte: Adaptada de Carraher Jr. (2012).

A proporção de cada componente varia bastante de acordo com o fabricante do ABS, mas em geral há entre 20% e 45% de acrilonitrila, 20% e 25% e butadieno e 35% a 60% de estireno. Essas proporções influenciam sensivelmente nas propriedades do material, como será discutido nas seções

seguintes (ROSSATO, LEMOS & MANTOVANI, 2019).

1.3.2 Polimerização

O poliestireno e a poliacrilonitrila são produzidos principalmente por polimerização de radicais livres, também conhecida como polimerização de adição. Nesse processo, é utilizado algum método para criação de radicais livres nos monômeros base, como aquecimento, exposição à luz ionizante, aplicação de corrente elétrica, entre outros, o que deixa os monômeros com espaços disponíveis para se ligarem. Para que isso ocorra, eles podem ser misturados diretamente, em soluções, solúveis ou não no solvente, ou por emulsão (CARRAHER JR, 2012).

O poliestireno utiliza a técnica de solução em um solvente no qual os monômeros são solúveis. Por outro lado, a acrilonitrila utiliza solventes nos quais não é solúvel, em uma técnica chamada de suspensão. Combinações de polímeros podem ser produzidas seguindo princípios similares. Por exemplo, a acrilonitrila-estireno é produzida por adição por suspensão, com ambos os monômeros utilizados no processo, de modo a formar cadeias mistas, as quais podem ser regulares ou não (CARRAHER JR, 2012).

O polibutadieno por sua vez é produzido através da chamada polimerização de catálise estereoreguladora. Este processo tem duas ideias principais, a presença de catalisadores para a reação, em geral metais níquel ou lítio, e a possibilidade de ordenar os isômeros envolvidos no processo. Dessa forma, dependendo do catalisador, é possível produzir polibutadieno com predominância de um isômero específico, dentre cis, trans e vinil (CARRAHER JR, 2012).

1.3.3 Propriedades

O ABS depende tanto da morfologia quanto da estrutura da sua fase borrachosa para definir suas propriedades, principalmente influenciadas pelo tamanho das partículas de polibutadieno (PB) e da sua proporção no volume do polímero. Existem, também, estudos indicando que as propriedades mecânicas do ABS são melhores quando a proporção de acrilonitrila na fase sólida é maior do que a proporção grafitada nas moléculas de polibutadieno (XU et al., 2005).

O polibutadieno apresenta características bem diferentes dependendo da proporção de monômeros do tipo trans, cis e vinil. Polímeros com mais ligações 1,4-trans apresentam cadeias lineares,

levando a uma estrutura cristalina, o que o torna mais sólido, porém dificulta sua processabilidade e elasticidade. Nos que predominam ligações 1,2 surgem mais ramificações o que permite ligações cruzadas, alterando suas propriedades. Quando predominam as ligações 1,4-cis, o material apresenta cadeias não lineares, tornando-o amorfo e uma das formas mais utilizadas de borracha (SONE, 2015).

A utilização do polibutadieno, em geral com ligações cis, para reforçar a matriz de acrilonitrila-estireno introduz algumas dessas características no ABS, mantendo a rigidez e resistência térmica e química do SAN. Dessa forma, o ABS apresenta estrutura amorfa, resistência excelente a impactos, entre 170 e 355 J/m a temperaturas abaixo da ambiente, e boa rigidez, além de uma alta estabilidade dimensional (ROSSATO, LEMOS & MANTOVANI, 2019).

Além disso, propriedades como temperatura de transição vítrea relativamente baixa, de cerca de 105 °C, e a baixa tendência de encolher ao solidificar tornam esse polímero ideal para utilização na manufatura aditiva (ROSSATO, LEMOS & MANTOVANI, 2019), como apresentado na subseção seguinte.

1.4 Poli(ácido láctico) (PLA)

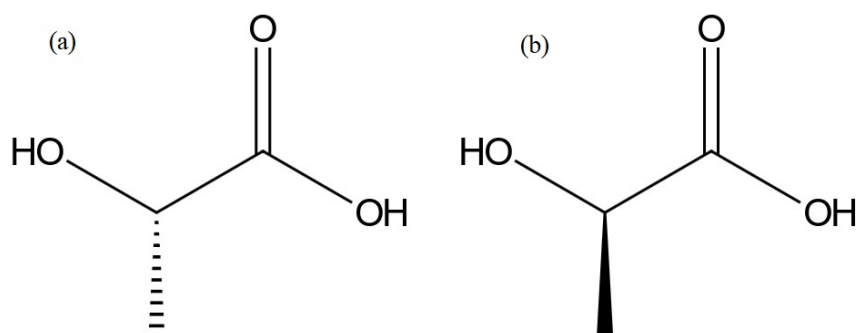
O poli(ácido láctico) (PLA), foi sintetizado inicialmente por Carothers em 1932. Este polímero é biodegradável e pode ser produzido a partir de fontes renováveis, o que permite que sua produção e utilização encontrem espaço por conta da progressiva preocupação com o meio ambiente (LUNT, 1997). Por sua semelhança com o poliestireno e o politereftalato de etileno (PET), pode ser utilizado em diversas áreas, com destaque para a manufatura aditiva, foco deste trabalho.

1.4.1 Estrutura

O ácido láctico é uma das moléculas quirais mais simples, o que quer dizer que ela não pode ser sobreposta a sua imagem especular rotacionada a 180°. Isso implica na existência de duas formas opticamente ativas, os isômeros levógiro e dextrógiro, respectivamente *l*-ácido láctico e *d*-ácido láctico. Este tipo de isomeria se refere a forma como uma substância desvia a luz polarizada, dextrógiro para a direita e levógiro para a esquerda (GUPTA, REVAGADE & HILBORN, 2007), representados

na Figura 5.

Figura 5 – Isômeros do ácido láctico: (a) *d*-ácido láctico. (b) *l*-ácido láctico.



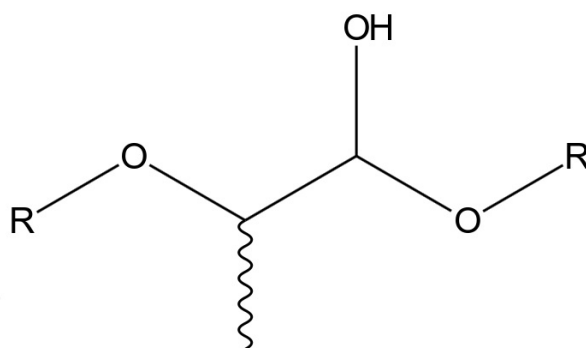
Fonte: Adaptado de Gupta, Revagade & Hilborn (2007).

A existência desses dois isômeros implica em alterações nas propriedades do PLA, de acordo com a proporção de cada um nas cadeias poliméricas formadas, como discutido com mais detalhes nas seções subsequentes.

1.4.2 Polimerização

Inicialmente o ácido láctico era produzido a partir de processos petroquímicos, o que produz uma mistura racêmica desses dois isômeros. Em outras palavras, produz uma mistura opticamente inativa com 50% de cada isômero. O que barateou sua produção e aumentou o interesse pelo PLA foi a produção a partir da fermentação bacteriana da glicose do milho, mais especificamente a *d*-glicose presente nele, uma vez que a glicose também apresenta isomeria óptica e, logo, isômeros dextrógiros e levógiros. O resultado desse processo é uma solução formada predominantemente por *l*-ácido láctico (LUNT, 1997).

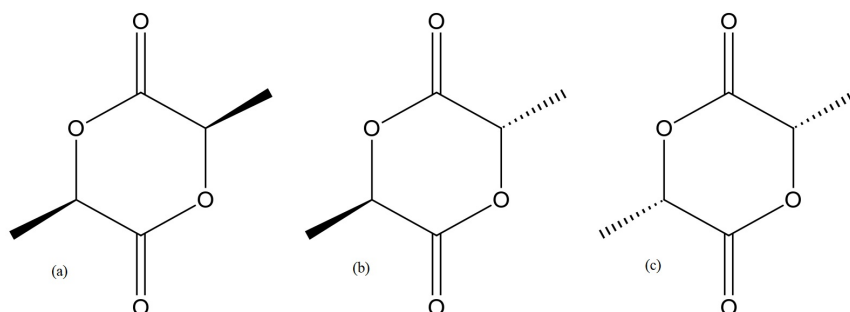
Existem dois processos principais para a produção do PLA, a condensação, utilizando solventes em vácuo artificial, e através do lactido obtido a partir do ácido láctico, o qual pode ser polimerizado sem o uso de solventes (GUPTA, REVAGADE & HILBORN, 2007). Em ambos os casos, o objetivo é a produção dos monômeros que compõem o PLA, como apresentados na Figura 6, na qual a ligação ondulada indica que o monômero pode ser ou levógiro ou dextrógiro.

Figura 6 – Monômero do PLA.

Fonte: Adaptado de Gupta, Revagade & Hilborn (2007).

No primeiro caso, o processo de condensação une as cadeias de monômeros, com moléculas de água como subproduto, o que justifica o nome do processo. Isso, no entanto, gera cadeias com baixo peso molecular, que precisam de outros métodos para se obter o PLA, basicamente através do uso de agentes de acoplamento de cadeias, os quais permitem aumentar as cadeias de polímeros, levando ao PLA com peso molecular bem maior. Alternativamente, o processo de condensação pode ser associado a um tipo específico de destilação, chamada azeotrópica, para remover continuamente a água da reação, levando diretamente a cadeias de alto peso (LUNT, 1997).

O outro método utiliza cadeias poliméricas de baixa massa molecular, as quais são quebradas para gerar um intermediário, chamado de lactídeo, que é um composto de cadeia fechada com três isômeros, *d*-lactídeo, *meso*-lactídeo e *l*-lactídeo (GUPTA, REVAGADE & HILBORN, 2007), mostrados na Figura 7, sendo o segundo opticamente inativo.

Figura 7 – Molécula de lactídeo: (a) *d*-lactídeo, (b) *meso*-lactídeo, (c) *l*-lactídeo.

Fonte: Adaptado de Gupta, Revagade & Hilborn (2007).

Através da chamada polimerização de abertura de anel, é possível quebrar a cadeia de lactídeo originando dois monômeros de ácido lático, os quais podem ser unidos em cadeias maiores, levando ao PLA. Este processo é contínuo e permite a produção de polímeros com peso molecular controlado, dando maior domínio sobre as propriedades do produto final (LUNT, 1997).

1.4.3 Propriedades

O PLA tem aparência similar ao poliestireno, assim como seus métodos de utilização, além de ser uma boa barreira para odores e ter resistência a óleos, gorduras e graxas. Como filme, ele tem a capacidade de ser dobrado e permanecer dobrado. Como fibra, ele apresenta características de fibras sintéticas, principalmente no que se refere a processabilidade, contando também com o toque, conforto e controle de umidade, comuns a fibras naturais (CARRAHER JR, 2012).

Além da produção mais barata, os polímeros nos quais predominam os isômeros levógiros, apresentam maior resistência mecânica e derretem a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido a maior cristalinidade se comparada aos dextrógiros. O método de produção influencia diretamente nessa característica, pois pelo processo sem solventes, o isômero meso-lactido pode ser utilizado para reduzir a cristalinidade do PLA e seu ponto de derretimento para cerca de $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (LUNT, 1997).

Além de sua produção a partir de fontes renováveis, o PLA tem uma boa biodegradabilidade e, por esse motivo, é bastante utilizado em materiais descartáveis. Por exemplo, esse material leva entre 2 e 4 dias para se decompor na água à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Isso poderia ser um problema, visto que o polímero precisa ser armazenado para transporte e utilização. Apesar disso, em temperaturas e umidades cotidianas, a estabilidade de produtos de PLA é aceitável, mesmo que ele sofra uma degradação considerável em altas umidades e temperaturas entre 55 e $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (LUNT, 1997).

1.5 Principais características do PLA e do ABS

As principais características dos polímeros utilizados neste trabalho estão representadas na tabela 1.

Tabela 1 – Principais características do PLA e do ABS

| | ABS | PLA |
|---|-------------|---|
| Densidade (g/cm^3) | 1,21 – 1,29 | 1,03 – 1,09 |
| Ponto de Fusão ($^{\circ}C$) | 180 – 184 | 220 – 260 |
| Temp. de transição vítrea ($^{\circ}C$) | 55 – 75 | 102 – 107(<i>SAN</i>)/58(<i>PB</i>) |
| Tração máxima (MPa) | 55 – 82 | 25 – 65 |
| Módulo de Young (GPa) | 3,7 – 4,1 | 1,81 – 2,39 |

Fonte: Wypych, 2016.

Além disso, são bons solventes para o ABS: acetofenona, anilina, benzeno, clorobenzeno, clorofórmio, dimetilformamida, dioxano e etilbenzeno. Exemplos de materiais nos quais o ABS não é solúvel, são: ciclohexano, dietanolamina, dietilenoglicol, dipropileno glicol e éter de petróleo. No caso do PLA, são bons solventes: acetona, benzeno, clorofórmio, m-cresol, diclorometano, dioxano, dimetilformamida, acetato de etilo, álcool isoamílico, tolueno e xileno.

1.6 Impressão 3D

Manufatura aditiva ou mais conhecida com impressão 3D é um recurso que está sendo bastante utilizada pelas fábricas, pois, os produtos impressos são feitos de polímeros. A impressora 3D está sendo uma inovação no mercado, ela produz peças de alta qualidade em poucas horas, com isso, diminuindo os gastos das indústrias e aumentando cada vez mais o rendimento do setor financeiro. Os acessórios produzidos pela impressora estão sendo fabricados para atender as exigências do comércio, elas vão desde materiais de construções até peças aeroespaciais (DIZON et al., 2017).

Os fabricantes de impressoras 3D criam, em geral, seu próprio software para modelarem as peças para então serem impressas. O processo de impressão ocorre inicialmente através do uso do computador, que modela e define os parâmetros da peça em um programa, e só depois ele envia para a impressora que reconhece o objeto e começa a imprimí-lo. A impressão do material acontece camada por camada de maneira a formar o objeto tridimensional (DIZON et al., 2017).

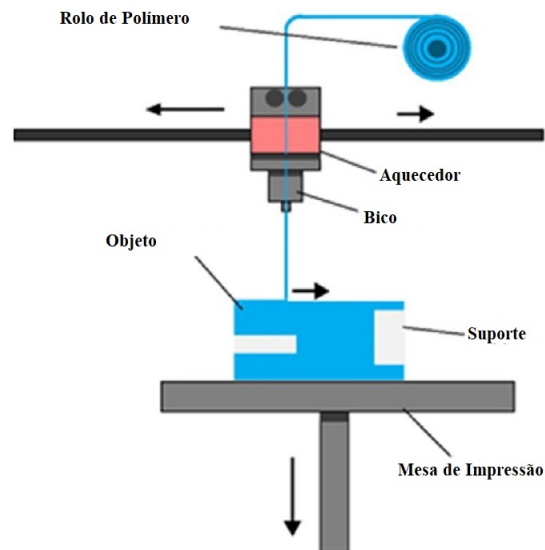
Os tipos de impressoras mais populares, são as máquinas aditivas, que realizam esse processo

de construção uma camada de cada vez e, em geral, de baixo para cima. Alguns exemplos dessas máquinas são as que têm funcionamento por modelagem de deposição fundida (*Fused Deposition Modeling* – FDM), de estereolitografia (*Stereo Lithography Apparatus* – SLA) e as impressoras que operam por sinterização seletiva a laser (*Selective Laser Sintering* – SLS) (ANDERSON, 2012), métodos abordados nas subseções seguintes.

1.6.1 Modelagem de deposição fundida (FDM)

A principal diferença entre essas técnicas está no estado do material utilizado. Por exemplo, a FDM utiliza filamentos de polímeros termoplásticos, como é o caso do PLA e do ABS, para construir cada camada do objeto, como indicado na Figura 8.

Figura 8 – Esquema de máquina de FDM. O material sai do rolo, passa pelo bico móvel, que o aquece e é depositado na mesa de impressão, construindo o objeto e os suportes, quando necessários.



Fonte: Dizon et al., 2017.

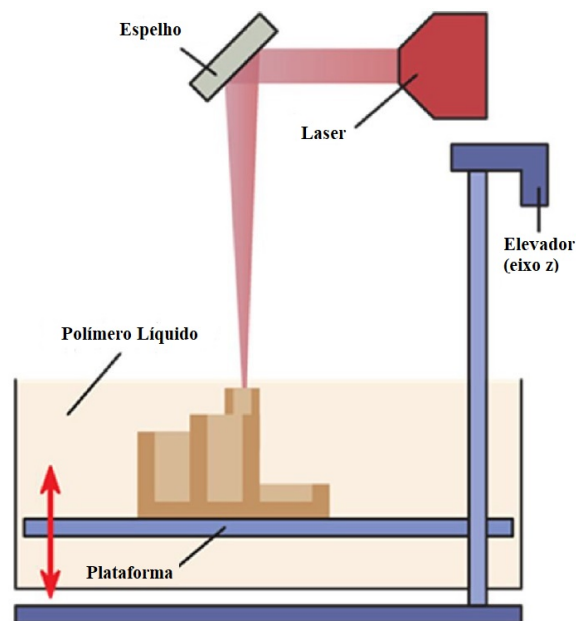
Isso é possível por conta da alta temperatura do bico da impressora, de até 240°, acima do ponto de derretimento do termoplástico, o que o torna maleável, e a solidificação quase instantânea dele após ser impresso na plataforma. Uma limitação está na necessidade de materiais com esse comportamento e que seus fios sejam produzidos em alta qualidade, por precisarem ser tracionados e comprimidos, além de aquecidos, durante o processo o que exige sua estabilidade. Para objetos

mais complexos, em geral há a necessidade de suportes simples para as camadas superiores (DIZON et al., 2017).

1.6.2 Estereolitografia (SLA)

No caso da estereolitografia, um material fotopolimérico utilizado fica no estado líquido, em um reservatório no qual incide um laser de luz ultravioleta (UV) com comprimento de onda específico, capaz de solidificar o material unindo suas partículas, um processo chamado de fotopolimerização. Um esquema de aparato estereolitográfico é mostrado na Figura 9.

Figura 9 – Esquema de máquina de SLA. A plataforma submerge no polímero líquido e um laser de alta potência desenha cada camada o objeto e dos suportes, quando necessários.



Fonte: Dizon et al., 2017.

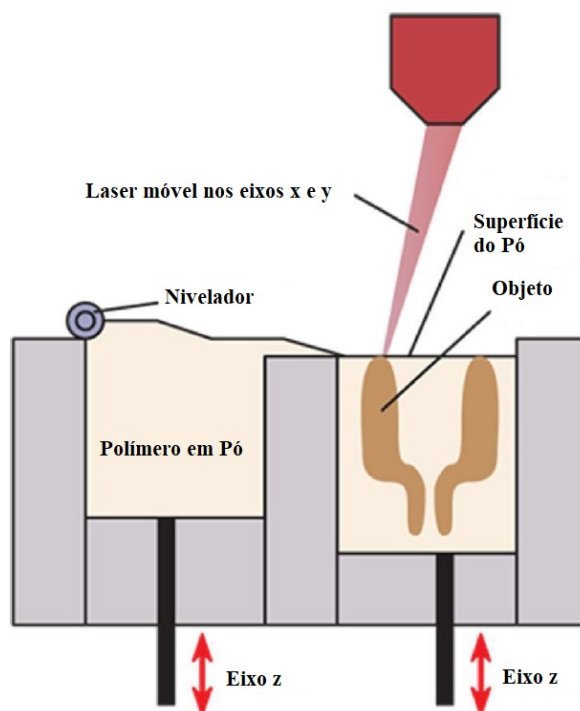
Com uma fina película de líquido sobre a plataforma, o laser começa a desenhando uma camada do objeto a ser impresso. Quando ela é finalizada, a plataforma desce, permitindo que outra camada do líquido seja solidificada sobre a anterior pelo laser. A mistura de polímeros pode ser enriquecida com materiais fotoiniciadores, que facilitam a polimerização do líquido, e absorvedores de UV para controlar a profundidade desse processo. Este método tem uma alta qualidade no objeto final, o qual, dependendo do ajuste de parâmetros como potência o laser, velocidade de impressão e tempo

de exposição a UV, pode ter camadas mais finas do que 100 microns (DIZON et al., 2017).

1.6.3 Sinterização seletiva a laser (SLS)

Por fim, a sinterização seletiva a laser permite o uso de materiais em pó, de termoplásticos a metais, unidos pela ação de uma fonte de calor direcional de alta potência, como um laser, o que gera cada camada de material solidificado. Um aparato simplificado está esquematizado na Figura 10.

Figura 10 – Esquema de máquina de SLS. Um laser móvel desenha cada camada do objeto na superfície do material em pó. Em seguida, o nivelador despeja mais pó para que o processo se repita.



Fonte: Dizon et al., 2017.

Em geral existem duas câmaras, uma com o material em pó e outra para impressão, ambas aquecidas inicialmente bem próximo do ponto de fusão do material. O laser é emitido então na superfície do material, elevando a temperatura o suficiente para sinterizar a camada. A câmara de impressão então desce a espessura definida para uma camada, enquanto a outra se eleva para que mais pó seja transferido para a impressão da camada seguinte. Nesse caso, ao redor do objeto

permanece o pó que não foi sinterizado, servindo de apoio para o objeto e facilitando a impressão de formas mais complexas (DIZON et al., 2017).

1.6.4 Comparação entre FDM, SLA e SLS

Como comparação, a FDM e a SLA precisam criar suportes enquanto produzem o objeto, enquanto que o SLS, não, o que implica em desperdício do material. No caso dos termoplásticos é possível utilizar uma extrusora para reciclar as partes que seriam descartadas, enquanto que a mistura líquida e o pó podem ser reutilizados com pouco ou nenhum tratamento. Apesar da qualidade e da resolução de impressão serem maiores no SLA e no SLS, eles são progressivamente mais caros quanto maior for o ponto de fusão do material utilizado, pois isso implica na necessidade de lasers mais potentes. Um ponto interessante de vantagem para a SLA e a SLS é a ausência do bico presente a FDM, o que elimina problemas como entupimento. Por fim, o SLA imprime objetos com superfícies mais lisas, por conta da união mais complexa realizada no material utilizado (DIZON et al., 2017).

Os filamentos utilizados para FDM podem ser de diversos materiais, entre eles o PLA e o ABS. Para produzir esses fios são usadas as técnicas de extrusão e fusão, ou seja, os materiais são liberados e derretidos dentro de uma extrusora, a qual é aquecida a uma temperatura determinada pelo polímero, cerca de 190 °C para o PLA e 200 °C para o ABS. Desta forma, através do bico da máquina são produzidos os filamentos, os quais, em seguida, são enrolados ainda quentes em um carretel (DIZON et al., 2017).

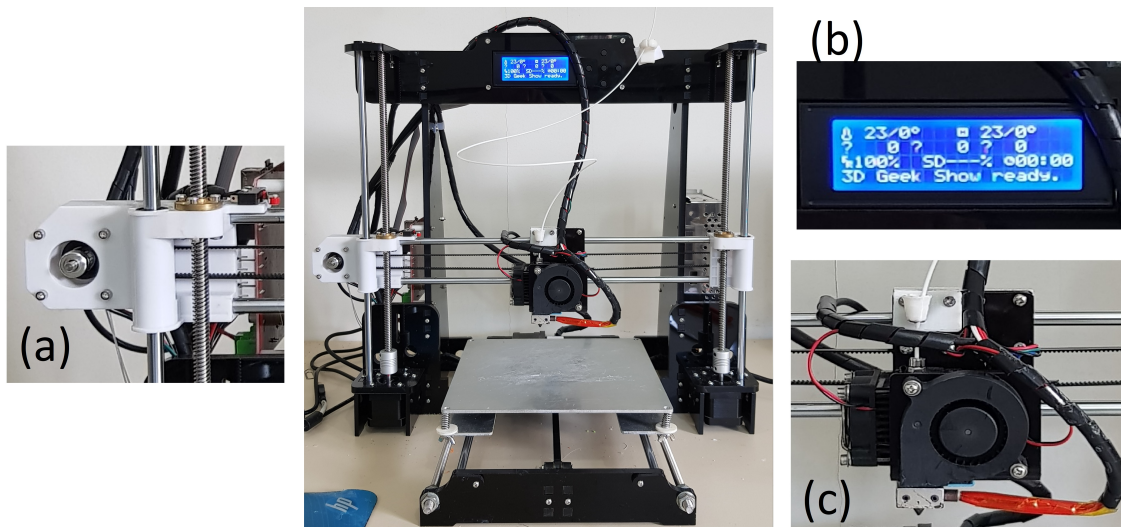
Materiais e Métodos

Este tópico aborda a impressão dos corpos de prova e seus materiais, bem como as técnicas de caracterização elétrica e mecânica utilizadas neste trabalho, respectivamente com a utilização de um picoamperímetro e uma máquina de ensaio de tração, para a análise dos efeitos causados pelo ângulo de impressão.

2.1 Impressão dos corpos de prova

A impressora 3D utilizada durante a impressão dos corpos de provas é do tipo FDM da marca Anet modelo A8, capaz de imprimir com termoplásticos diversos, objetos de até 23 *cm* de altura, 22 *cm* de largura e 22 *cm* de comprimento, com precisão de $\pm 0,1$ *mm*. A Figura 11 mostra o modelo utilizado neste trabalho.

Figura 11 – Foto da impressora utilizada, com ampliações (a) do motor responsável pelo movimento vertical e horizontal lateral, (b) do display com informações pertinentes à impressão e (c) do aquecedor e do bico da impressora.



Fonte: Autoria Própria.

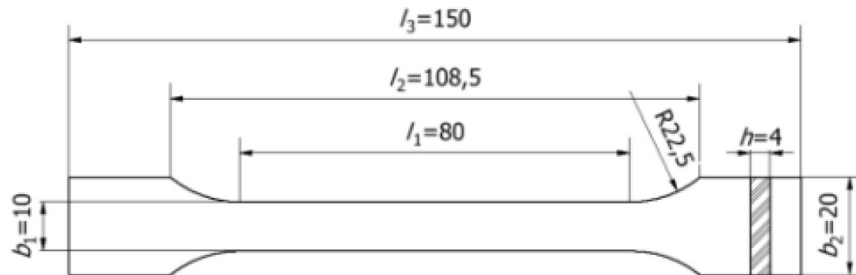
Para a impressão dos corpos de prova, foi necessária a criação de um modelo tridimensional com o auxílio de um computador. Depois de modelado, é preciso definir os parâmetros do objeto, como espessura, altura, comprimento e algumas outras formatações. Depois que o modelo 3D estiver pronto, este, irá ser exportado e salvo em um outro software no formato *Standard Triangle Language* (STL - Linguagem Triangular Padrão, do inglês), que nada mais é, do que o software que adiciona novos parâmetros de impressão, este programa é conhecido também como fatiador no contexto de impressão 3D (DIZON et al., 2017).

Assim, foram utilizados o auxílio de dois programas para criar os corpos de prova, o primeiro era o modelador, para a criação do modelo tridimensional, chamado de CINEMA 4D R14, desenvolvido pela empresa MAXON Computer. Em seguida, o modelo criado nele foi exportado no formato STL para o software fatiador, denominado CURA 4.1.0, da empresa Ultimaker BV. Nele, foram definidos os parâmetros como temperatura do bico, temperatura da mesa, velocidade de impressão, layer (altura de cada camada a ser depositada uma sobre a outra), densidade da peça, entre outros.

Tanto o formato quanto as especificações de comprimentos para os corpos de prova foram encontrados na literatura, bem como seguem padrões internacionais estabelecidos por documentos emitidos pela *International Standards Organization* (ISO), mais especificamente a ISO 527 – 1 : 2012, que normatiza os parâmetros utilizados para a determinação das propriedades mecânicas de materiais

plásticos (GALETA et al., 2016). O modelo criado segue o padrão mostrado na Figura 12.

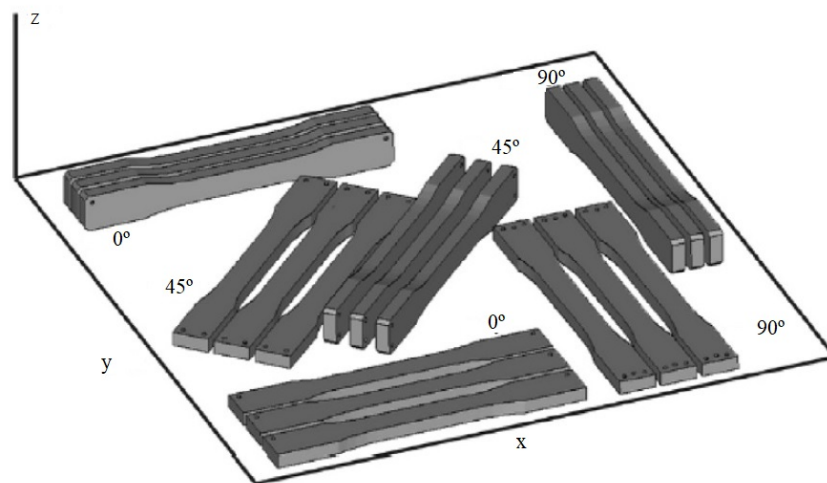
Figura 12 – Formato e dimensões (*mm*) dos corpos de prova baseados na ISO 527 – 1 : 2012.



Fonte: Galeta et al., 2016.

Além disso, os corpos de prova foram impressos de lado sob variações angulares de 0° , 45° e 90° , seguindo orientações de maior desempenho mecânico estabelecidos com esses materiais (DIZON et al., 2017). A Figura 13 mostra as principais formas possíveis de impressão das peças.

Figura 13 – Posições e ângulos para impressão dos corpos de prova.



Fonte: Dizon et al., 2017.

Para a impressão dos corpos de provas foram utilizados os filamentos dos polímeros ABS e PLA, ambos de espessura $1,75 \pm 0,05$ *mm*. Por conta das especificidades de cada polímero, o ABS e o PLA, apresentam algumas diferenças no que diz respeito à temperatura de impressão.

Para o filamento do polímero ABS o bico da impressora 3D deve estar com a temperatura de 230 a 240 °C, e a mesa aquecedora com temperatura de 80 à 90 °C. Essas informações são indicadas pelo software CURA, e em uma de suas ferramentas é possível escolher vários outros tipos de polímeros, e na escolha o próprio programa faz o auto ajuste na temperatura indicada para cada polímero.

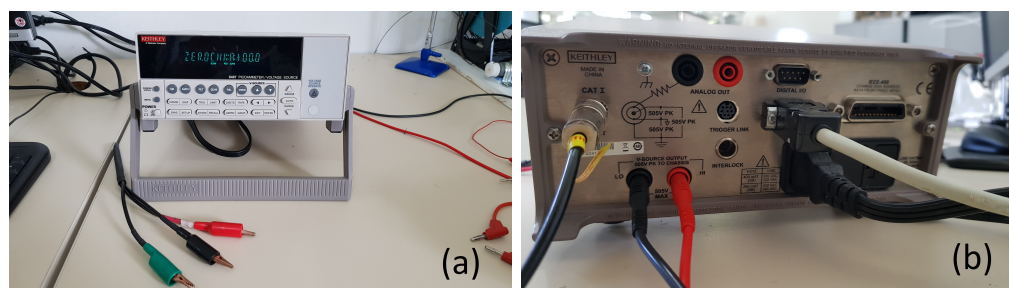
O filamento do polímero PLA, para ser utilizado na impressora, necessita que o bico esteja aquecido à uma temperatura de 185 à 195 °C, e a plataforma de impressão para este polímero, precisa estar com 60 à 70 °C. A mesa precisa estar aquecida durante a impressão de alguma peça, para que desta o objeto impresso seja mantido fixo até o fim da impressão.

É importante definir os parâmetros básicos do objeto a ser impresso, pois é principalmente isso que influencia a qualidade do resultado final. Deste modo, as camadas foram definidas para espessura de 0,4 mm, assim como as larguras de extrusão e de extrusão de preenchimento. As peças foram impressas com velocidade de 40 mm/s, a exceção dos suportes que, quando necessários, foram impressos a 35 mm/s para garantir sua utilidade. Após a impressão dos corpos de prova, eles foram submetidos a testes mecânicos e elétricos como mostrado nas seções seguintes.

2.2 Caracterização elétrica: medição de duas pontas.

A caracterização elétrica das peças impressas em PLA e ABS foi realizada com um picoamperímetro da marca Keithley, modelo 6487, mostrado na Figura 14, cujo manual explica seu funcionamento e modos de uso, como descrito nesta seção.

Figura 14 – Foto frontal (a) e traseira (b) do picoamperímetro



Fonte: Autoria própria.

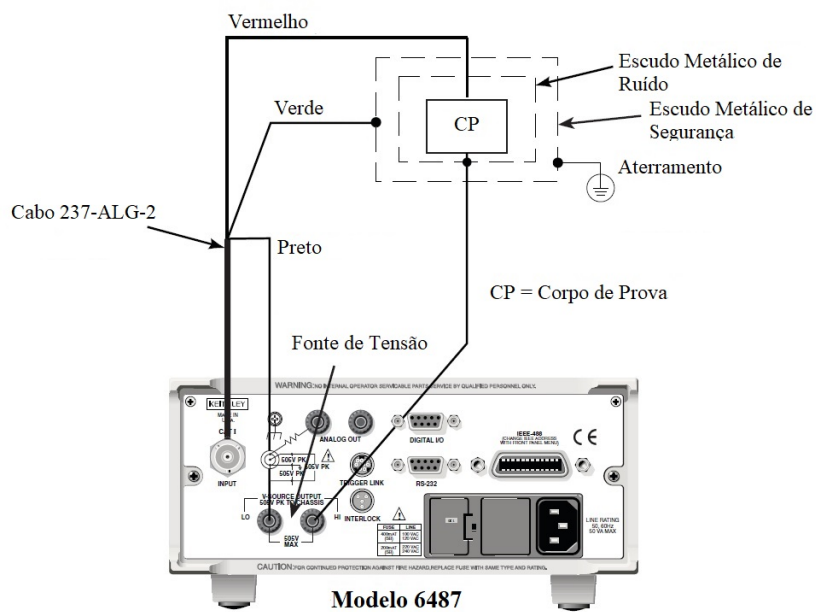
Em geral, os polímeros termoplásticos não são bons condutores. Em virtude de sua elevada resistência elétrica, é necessária a utilização de um equipamento mais sensível para que se possa

realizar uma caracterização elétrica adequada. Por esse motivo, o picoamperímetro foi capaz de medir a resistência das peças impressas em ambos os materiais, PLA e ABS, com o auxílio de uma gaiola de Faraday simples, para minimizar as interferências externas durante o processo de medição.

A precisão deste equipamento fica clara ao se analisar o alcance de suas medições, como mostrado em seu manual. Para medir a corrente elétrica, as leituras podem estar nas seguintes faixas: $2 \pm 0,1$ a 200 ± 10 nA; $2 \pm 0,1$ a 200 ± 10 μ A e $2 \pm 0,1$ a 20 ± 1 mA. No menor alcance, com a resolução de cinco dígitos do aparelho, as medições chegam a precisão de 10 fA, sendo a precisão mais comum em pA, o que justifica o nome picoamperímetro. Logicamente esse equipamento se destina a medição de correntes muito pequenas e, logo, curto-circuitos ou mesmo medições em objetos metálicos causam sobrecarga, algo para o qual o picoamperímetro tem proteção até certo limite (KEITHLEY, 2011).

Para a realização das medições, o modelo 6487 conta com uma fonte de tensão própria com alcance de $10 \pm 0,1$ e 500 ± 5 V, para gerar corrente mesmo em materiais com maior resistência. A tensão pode ser aplicada de forma constante no modo DC ou com saltos fixos, no modo SWEEP. Para este trabalho, foi realizada diretamente a medição da resistência das peças impressas no modo DC, para analisar as diferenças originadas pelo ângulo de impressão. Esta deve ser ligada em um circuito em conjunto com o cabo específico do aparelho, o 237 – ALG – 2, para que a medição seja realizada, algo que pode ser feito com o método de duas pontas, a exemplo do que ocorreu para este trabalho (KEITHLEY, 2011).

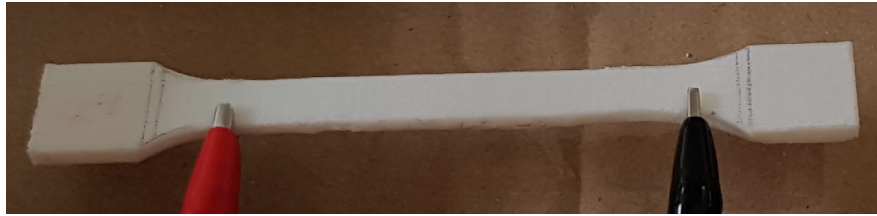
O método de duas pontas segue a ligação esquematizada na Figura 15.

Figura 15 – Circuito para medição com duas pontas.

Fonte: Keithley, 2011.

O cabo 237 – ALG – 2 possui três pontas do tipo jacaré, vermelha, verde e preta, e é ligado ao picoamperímetro por sua entrada específica. Dois cabos são ligados na fonte do aparelho, preto para o potencial menor e vermelho para o maior, de modo que a diferença de potencial entre os cabos pode ser ajustada para quaisquer valores dentro dos limites do aparelho. Ambos os cabos pretos são conectados diretamente e os vermelhos são utilizados para a ligação com o circuito ou a peça que esteja sendo analisada. O cabo verde é utilizado apenas se for necessária uma blindagem metálica aterrada para evitar choques elétricos em medições mais complexas, que exijam tensões maiores (KEITHLEY, 2011).

Os corpos foram conectados ao amperímetro com o auxílio de dois cabos jacaré, fixos com uma distância de $8 \pm 0,1$ cm entre si. Desta forma, a conexão ocorreu conforme mostrado na Figura 16.

Figura 16 – Ligação dos corpos de prova.

Fonte: Autoria Própria.

Neste trabalho, uma tensão de 1 V foi suficiente para realizar a medição da resistência das peças. O limite da corrente foi ajustado para 25 mA , de modo que correntes maiores levariam a sobrecarga, mas isso seria difícil de acontecer por conta do tipo de material utilizado. Após esses ajustes, foi realizado o processo de correção de zero a fim de otimizar a precisão das leituras, de acordo com o manual do aparelho. Feito isso, com os corpos de provas devidamente conectados, a função de medição de resistência foi selecionada e a fonte de tensão ativada. Através desse processo, o picoamperímetro passou a mostrar valores oscilantes em seu display para resistências na faixa de $G\Omega$. Foram utilizadas dez medidas para cada corpo de prova, a fim de se determinar o intervalo de incerteza em cada caso.

Um parâmetro mais útil na caracterização elétrica de um material é a resistividade elétrica ρ , que considera as dimensões dos corpos de prova e é dada pela equação

$$\rho = R \frac{A}{l}, \quad (1)$$

onde R é a resistência elétrica medida pelo picoamperímetro, A é a área da seção transversal dos corpos de prova e $l = 8 \pm 0,1\text{ cm}$ é a distância entre as garras. O termo A é dado, nesse caso por

$$A = b_1 h, \quad (2)$$

na qual $b_1 = 10 \pm 0,1\text{ mm}$ é a largura da parte central dos corpos de prova e $h = 4 \pm 0,1\text{ mm}$, a sua espessura. Substituindo a equação 2 na 1, obtemos

$$\rho = R \frac{b_1 h}{l}, \quad (3)$$

a qual permite calcular a resistividade das peças. Pode-se ainda levar em consideração os erros

experimentais nesses cálculos e, para isso, foi utilizada a propagação de erros (VUOLO, 1996) através da fórmula

$$\sigma_{\rho}^2 = \left(\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \bar{R}}\right)^2 \sigma_R^2 + \left(\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \bar{b}_1}\right)^2 \sigma_{b_1}^2 + \left(\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \bar{h}}\right)^2 \sigma_h^2 + \left(\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \bar{l}}\right)^2 \sigma_l^2, \quad (4)$$

na qual as letras $\bar{\rho}$, \bar{R} , \bar{b}_1 , \bar{h} e \bar{l} representam os valores médios de cada grandeza e $\bar{\rho}$ é dado por

$$\bar{\rho} = \bar{R} \frac{\bar{b}_1 \bar{h}}{\bar{l}}. \quad (5)$$

Assim, substituindo a equação 5 na 4, o erro desses cálculos será dado por

$$\sigma_{\rho} = \frac{\bar{R} \bar{b}_1 \bar{h}}{\bar{l}} \sqrt{\left(\frac{\sigma_R^2}{\bar{R}^2} + \frac{\sigma_{b_1}^2}{\bar{b}_1^2} + \frac{\sigma_h^2}{\bar{h}^2} + \frac{\sigma_l^2}{\bar{l}^2}\right)}. \quad (6)$$

Dessa forma, a resistividade pode ser determinada juntamente com sua incerteza, o que garante mais confiabilidade aos dados.

2.3 Caracterização mecânica: ensaio de tração

Para a caracterização mecânica das peças impressas em ABS e PLA foi utilizada uma máquina de ensaio de tração do tipo servopulser da marca Shimadzu, mostrada na Figura 17.

Figura 17 – Máquina de ensaio de tração.

Fonte: Autoria Própria.

Esta máquina tem a capacidade de aplicar pressões equivalentes ao peso de um corpo de até dez toneladas, mantendo ainda uma precisão considerável, suficiente para a caracterização de peças como as utilizadas neste trabalho. Foi ajustada a pressão para fixação das peças na máquina e a velocidade com a qual elas seriam distendidas, de modo a identificar a tração máxima suportada por elas.

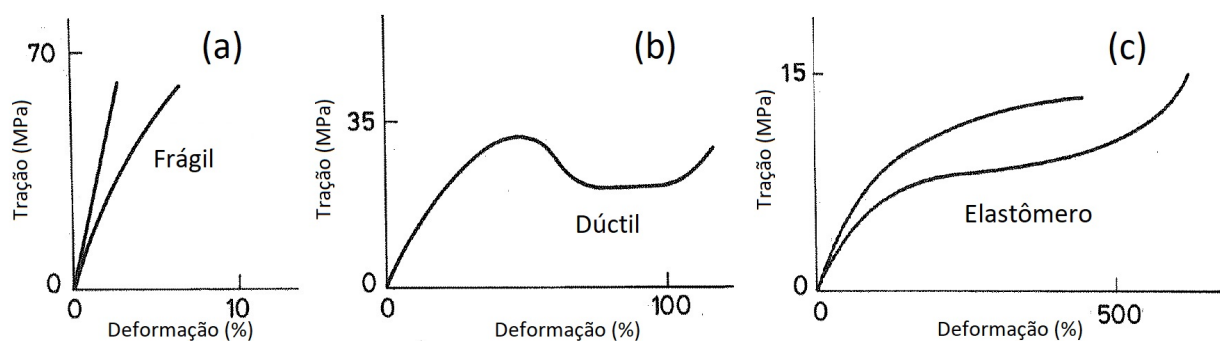
Houve um cuidado particular com a pressão exercida sobre a peça para fixá-la na máquina, pois pouca pressão poderia permitir que ela deslizasse e muita pressão, que ela se rompesse antes do espe-

rado, prejudicando os resultados. Essa informação foi utilizada com base nas normas internacionais definidas pela ISO 527 – 1 : 2012, assim como no caso do formato e das dimensões dos corpos de prova. Isso mostra a importância da metrologia, a qual embasa a definição de padrões e normas, como as da ISO, bem como documentos de referência para comparação de dados. No caso do PLA, essa pressão foi de 4 MPa, o que foi suficiente para deformar o ABS, que foi, então, fixado com uma pressão menor, de 2,5 MPa (GALETA et al., 2016).

Ainda seguindo as orientações da ISO 527 – 1 : 2012, a máquina foi ajustada para produzir uma deformação progressiva de 5 mm/min, até o ponto de ruptura das peças. Com isso, foi possível medir a tração que as peças suportavam e a deformação resultante com o passar do tempo (GALETA et al., 2016). Os gráficos resultantes são chamados de curvas de tração-deformação e identificam muitas características dos materiais estudados (RIANDE et al., 2000).

Por exemplo, os polímeros são divididos em frágeis, que suportam grandes trações, mas se rompem com pouca deformação, dúcteis, os quais tem uma redução na tração suportada após um valor máximo, caracterizando uma deformação plástica considerável, e elastômeros, que suportam pouca tração, mas que tem grandes deformações comparativamente, como ocorre com materiais borrachosos (RIANDE et al., 2000). Esses comportamentos estão representados na figura 18.

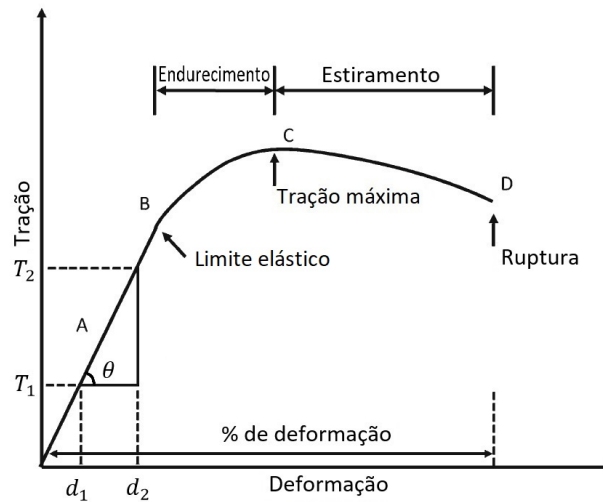
Figura 18 – Características de materiais (a) frágeis, (b) dúcteis e (c) elastômeros.



Fonte: Riande et al., 2000.

Pode-se associar essas características às estruturas microscópicas dos polímeros, os quais, quanto mais cristalinos, mais tendem a ser frágeis e, quanto mais amorfos, a serem dúcteis (CARRAHER JR, 2012). Dessas curvas, é possível visualizar o comportamento elástico e o plástico do material, como detalhado na figura 19.

Figura 19 – Curvas de tração-deformação e: *A* região elástica, na qual pode-se calcular o módulo de Young e região plástica, entre o limite elástico *B* e o ponto de ruptura da peça *D*. A região plástica é dividida em região de endurecimento, entre *B* e a tração máxima *C*, e em região de estiramento, entre *C* e *D*.



Fonte: Lim & Hoag, 2013.

Nessa figura, o limite elástico é determinado quando os dados deixam de estar contidos em uma reta e, a partir da inclinação da região elástica, pode-se calcular o módulo de Young (Y), dado pela tangente do ângulo θ representado nesse gráfico (RIANDE et al., 2000). Assim, esse módulo pode ser calculado por

$$Y = \operatorname{tg}\theta = \frac{T_2 - T_1}{d_2 - d_1}, \quad (7)$$

onde T e d representam as trações e deformações, respectivamente. Como mostra a equação 7, o módulo de Young representa a razão entre a tração aplicada e a deformação sofrida por um corpo de prova. Assim, valores mais altos indicam materiais mais rígidos e mais resistentes a deformação, enquanto que valores baixos representam materiais que precisam de pouca tração para se deformar, como as borrachas (CARRAHER JR, 2012).

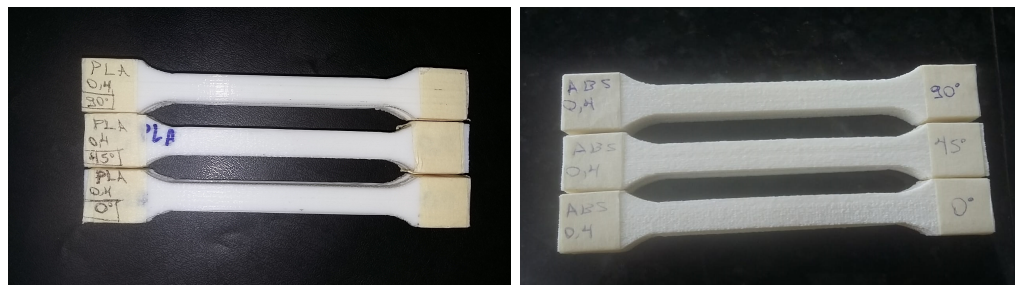
Resultados e Discussões

Este tópico trata dos resultados obtidos das caracterizações elétrica e mecânica realizadas nas peças impressas em ABS e PLA, com o intuito de avaliar o efeito do ângulo de impressão nas peças de cada material. A primeira seção trata da caracterização elétrica dos corpos de prova e a segunda, da mecânica. Deste modo, é possível observar tanto a variação dessas características em peças diferentes, quanto em materiais distintos, a fim de fornecer uma melhor compreensão da utilidade e aplicabilidade de cada um.

3.1 Corpos de prova

Para a análise das características dos objetos impressos com PLA e ABS foram produzidos peças com as especificações apresentadas no tópico 2, de modo que pudessem ser testadas a fim de identificar o ângulo de impressão com melhores características para suas possíveis utilizações. A figura 20 mostra o resultado da impressão no formato escolhido para as peças nesses dois materiais.

Figura 20 – Foto dos corpos de prova em PLA (esq.) e em ABS (dir.)



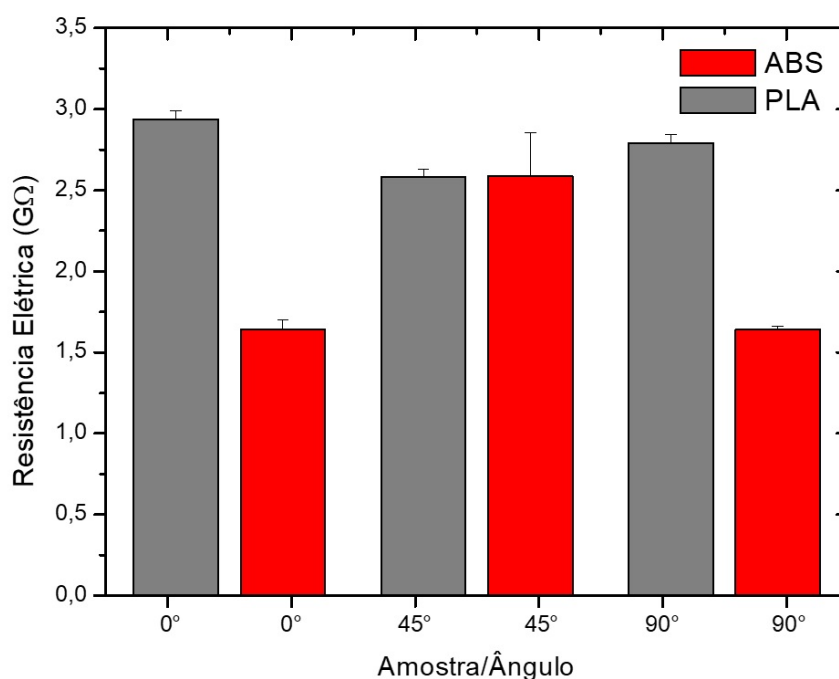
Fonte: Autoria própria.

Esse formato facilita a utilização dos aparelhos utilizados para a caracterização dos materiais, dando mais espaço para fixação nas pontas. Desta forma, foi possível obter com maior facilidade os resultados apresentados nas seções subsequentes.

3.2 Resultados da caracterização elétrica

Com a utilização do picoamperímetro foi possível medir a resistência elétrica das peças impressas em cada material e analisar o efeito do ângulo de impressão nessa característica. O comportamento elétrico das três peças de ABS e das três de PLA, para os ângulos de impressão 0° , 45° e 90° , estão dispostos na figura 21.

Figura 21 – Resistência elétrica das peças em ABS e PLA



Fonte: Autoria própria.

Para o ABS, os ângulos de 0° e 90° apresentaram resistências elétricas similares, de $1,6448 \pm 0,0327 \text{ G}\Omega$ e $1,6453 \pm 0,0205 \text{ G}\Omega$ respectivamente, enquanto que para o ângulo de 45° a resistência foi bem maior, de $2,6626 \pm 0,2674 \text{ G}\Omega$. Por outro lado, no PLA os ângulos de 0° e 90° levaram a peças com maior resistência elétrica, de $2,9471 \pm 0,0541 \text{ G}\Omega$ e $2,8128 \pm 0,0518 \text{ G}\Omega$, enquanto que

para o ângulo de 45° ela foi de $2,5940 \pm 0,0462 \text{ G}\Omega$. Esses dados estão organizados na tabela 2.

Tabela 2 – Resistência elétrica do ABS e do PLA

| | $R_{ABS} \text{ (G}\Omega)$ | $R_{PLA} \text{ (G}\Omega)$ |
|------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0° | $1,6448 \pm 0,0327$ | $2,9471 \pm 0,0541$ |
| 45° | $2,6626 \pm 0,2674$ | $2,5940 \pm 0,0462$ |
| 90° | $1,6453 \pm 0,0205$ | $2,8128 \pm 0,0518$ |

Fonte: Autoria própria.

A partir desses dados, é possível calcular a resistividade elétrica, cujos resultados estão dispostos na tabela 3.

Tabela 3 – Resistividade elétrica do ABS e do PLA

| | $\rho_{ABS} \text{ (}10^8 \Omega \cdot \text{cm)}$ | $\rho_{PLA} \text{ (}10^8 \Omega \cdot \text{cm)}$ |
|------------|--|--|
| 0° | $0,8227 \pm 0,0275$ | $1,4736 \pm 0,0481$ |
| 45° | $1,3313 \pm 0,1384$ | $1,2970 \pm 0,0419$ |
| 90° | $0,8224 \pm 0,0244$ | $1,4064 \pm 0,0459$ |

Fonte: Autoria própria.

Como a resistividade elétrica é diretamente proporcional à resistência e todos os corpos têm as mesmas dimensões, os resultados foram similares, no que se refere aos maiores e menores valores com relação aos ângulos de impressão.

3.3 Resultados da caracterização mecânica

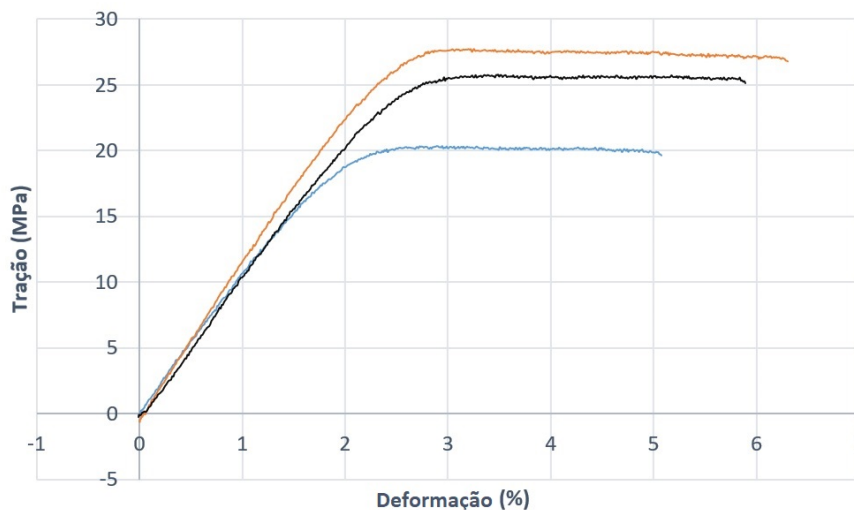
Utilizando a máquina de ensaio de tração, foi possível medir a carga máxima suportada pelas peças impressas em ABS e em PLA. Além disso, foi medido também o alongamento máximo gerado por essa carga, o que é mostrado nas seções a seguir. Em ambos os casos, a máquina fornece esses

valores a cada intervalo de tempo, definidos para este trabalho como 0,1 s, dentro da sua precisão de menos de $\pm 1\%$.

3.3.1 Ensaio de tração para o ABS

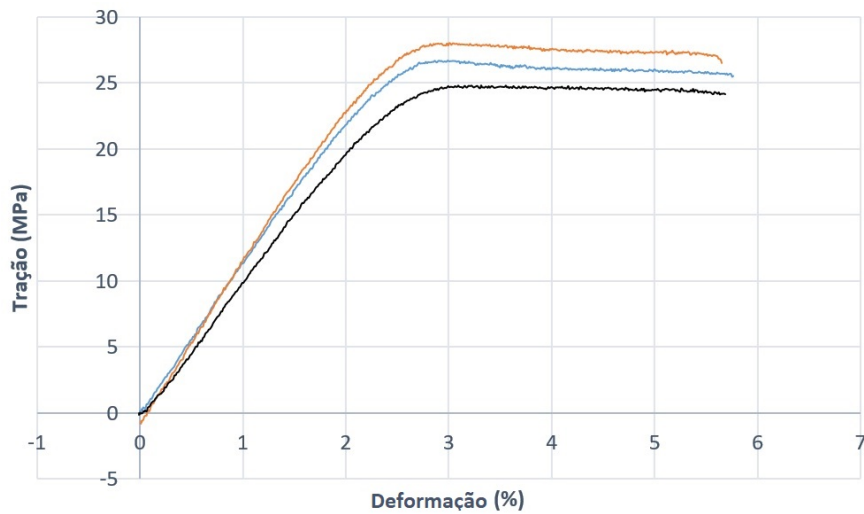
Pela estrutura mais complexa, sobretudo com a fase mais rígida de acrilonitrila-estireno, o ABS tem boa resistência mecânica. Isso pode ser observado na figura 22, para as peças impressas com o ângulo de 0° .

Figura 22 – Resistência mecânica das peças de ABS impressas a 0°



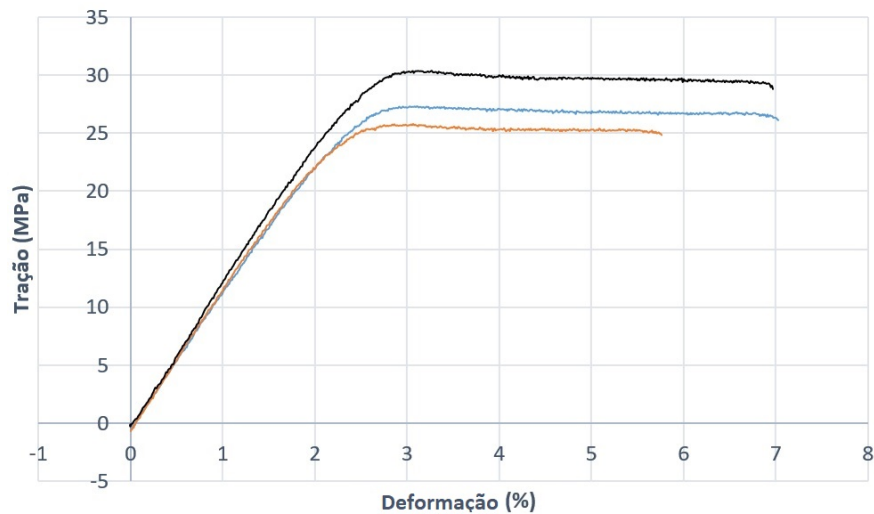
Fonte: Autoria própria.

Para esse ângulo, a carga máxima suportada por cada peça foi 20,3455 MPa, 25,8144 MPa e 27,7125 MPa. A figura 23 mostra a resistência mecânica das peças impressas a 45° .

Figura 23 – Resistência mecânica das peças de ABS impressas a 45°

Fonte: Autoria própria.

Nesse caso, as cargas máximas foram de 24,8440 MPa, 26,7215 MPa e 28,0426 MPa. Por sua vez, a resistência mecânica das peças impressas com o ângulo de 90° é mostrada na figura 24.

Figura 24 – Resistência mecânica das peças de ABS impressas a 90°

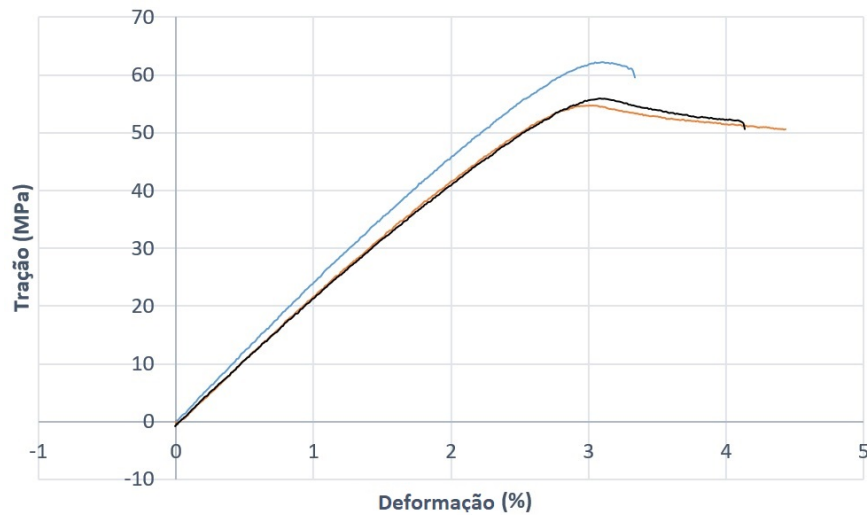
Fonte: Autoria própria.

Para as peças impressas a 90°, a tração máxima suportada foi de 25,7498 MPa, 27,3375 MPa e 30,3704 MPa. Pode-se perceber a variação nas características mecânicas das peças em função do ângulo de impressão, o que será discutido mais detalhadamente na seção 3.4.

3.3.2 Ensaio de tração para o PLA

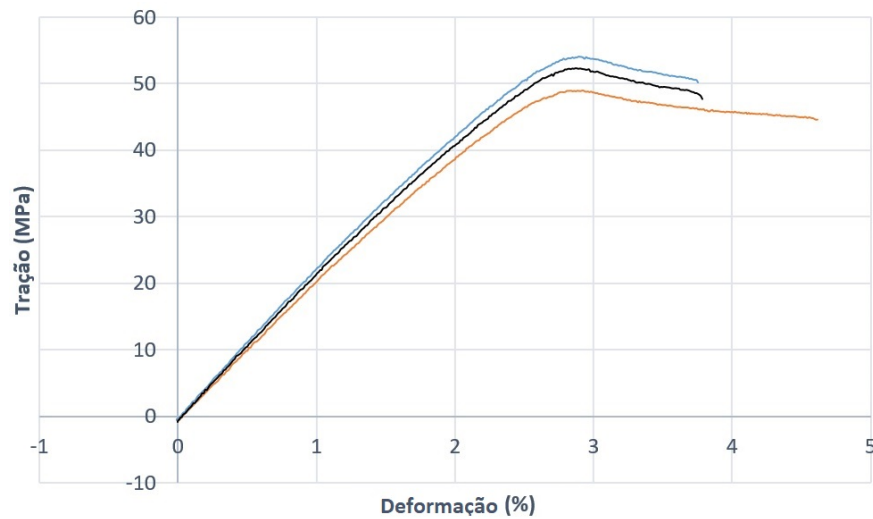
Assim como o ABS, o PLA também apresenta boa resistência mecânica, como mostrado na figura 25, para as peças impressas com o ângulo de 0° .

Figura 25 – Resistência mecânica das peças de PLA impressas a 0°



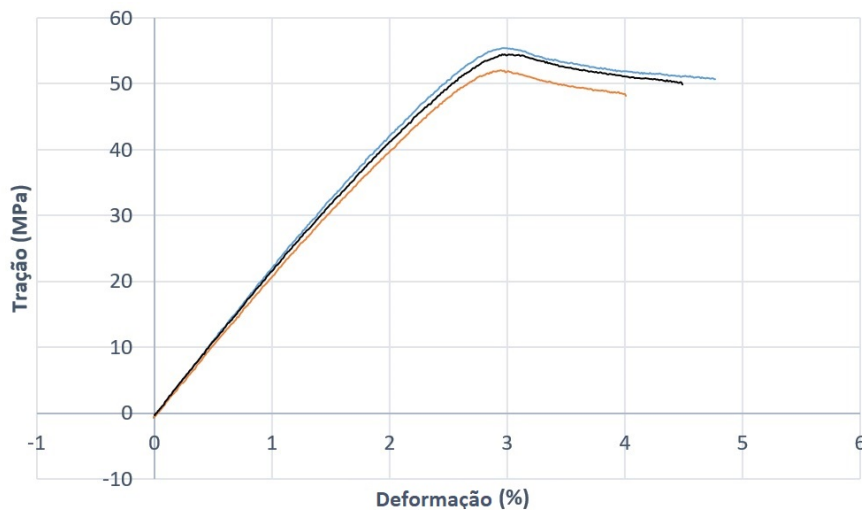
Fonte: Autoria própria.

Respectivamente, as trações máximas de cada corpo de prova foram de $54,7780 \text{ MPa}$, $55,9224 \text{ MPa}$ e $62,2694 \text{ MPa}$. A figura 26 mostra a resistência mecânica das peças impressas a 45° .

Figura 26 – Resistência mecânica das peças de PLA impressas a 45°

Fonte: Autoria própria.

Neste caso, as trações máximas foram de 48,9163 MPa, 52,2879 MPa e 54,0859 MPa. Para as peças impressas a 90°, a resistência mecânica é mostrada na figura 27.

Figura 27 – Resistência mecânica das peças de PLA impressas a 90°

Fonte: Autoria própria.

Para esse ângulo, as trações máximas foram de 52,0133 MPa, 54,5178 MPa e 55,4245 MPa. Como no caso do ABS, as características mecânicas das peças variaram em função do ângulo de impressão, como discutido na seção seguinte.

3.4 Efeitos do ângulo de impressão e do tipo de polímero

Pelo disposto nas seções anteriores, o ângulo de impressão influencia sensivelmente nas características elétricas e mecânicas das peças, tanto de PLA quanto de ABS. Desta forma, a depender do uso planejado para os objetos que sejam impressos em 3D, pode-se selecionar o ângulo mais indicado.

Como pode ser observado na figura 21, em média, o PLA apresentou uma maior resistência elétrica em comparação com o ABS, respectivamente cerca de 2,7846 $G\Omega$ e de 1,9842 $G\Omega$. No caso do ABS, os maiores valores foram para as peças impressas a 45° e menores para as a 0°. Por outro lado, o PLA apresentou uma resistência maior para o ângulo de 0° e menor para o de 45°. Esses resultados obtidos, apontando para essas características, apresentam erros aceitáveis e apontam o PLA impresso a 0° como o de maior resistência elétrica e o ABS a 0° como o de menor.

Os resultados apresentados nas figuras da 22 a 27 mostram inicialmente um comportamento linear para todos os corpos de prova, no que se refere à deformação provocada pela tração progressivamente maior, região que representa a chamada deformação elástica. Em seguida, o ABS teve a tendência de se estirar mantendo a tração aproximadamente constante, enquanto que a tração no PLA diminuiu lentamente, enquanto ele se estirava, na região que representa a deformação plástica. O final de cada gráfico indica o ponto onde as peças se partiram, invalidando dados seguintes e indicando a deformação máxima suportada por elas.

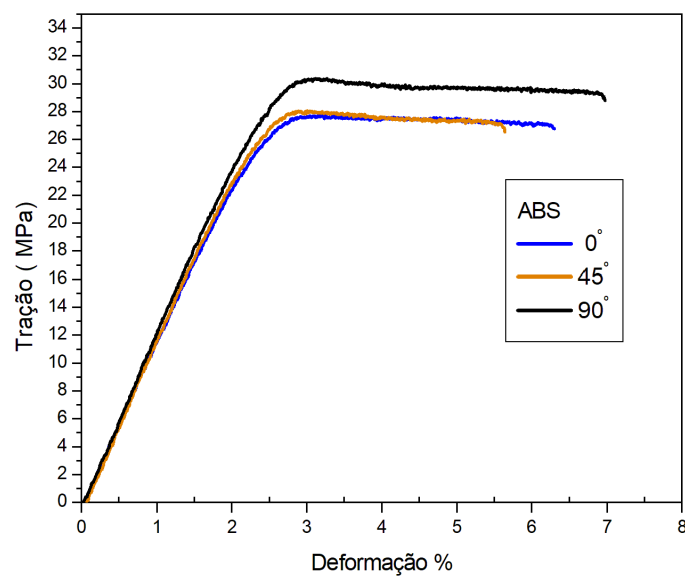
Em geral, as peças suportaram deformações parecidas antes de se partirem, apesar de algumas se partirem bem antes ou depois das outras, para cada ângulo de impressão, o que deve ser causado por motivos externos adversos. Comparativamente, o PLA apresentou maior resistência mecânica à tração, suportando entre 40 e 65 MPa , enquanto que o ABS suportou entre 20 e 30 MPa . Enquanto o PLA tem características de um polímero frágil, o abs apresenta um comportamento misto, pois suporta trações esperadas de um material dúctil, mas sua deformação plástica segue aproximadamente o comportamento de um elastômero, muito provavelmente em decorrência de sua fase de polibutadieno, apesar de não ter deformações tão grandes.

Por outro lado, enquanto a máquina se manteve com velocidade de 5 mm/min , o ABS conseguiu suportar essas trações por mais tempo, enquanto se deformou mais. Enquanto esse polímero teve deformações entre 5 e 7% antes de se romper, o PLA ficou entre 3 e 5% de seu tamanho original. Isso se dá em decorrência da maior elasticidade do ABS, por conta do polibutadieno em sua composição. Deste modo, a escolha do polímero deve ser feita em função da característica preferencial, resistência

mecânica ou elasticidade.

Como mostrado nas figuras 22, 23 e 24, apesar da tração suportada pelas peças de ABS não se alterar tanto, sendo ela levemente maior para as peças impressas a 90° , foi também para este ângulo que se obteve o maior alongamento antes da ruptura, de cerca de 7% do tamanho original. A figura 28 mostra os gráficos que apresentaram as maiores resistências mecânicas para cada ângulo.

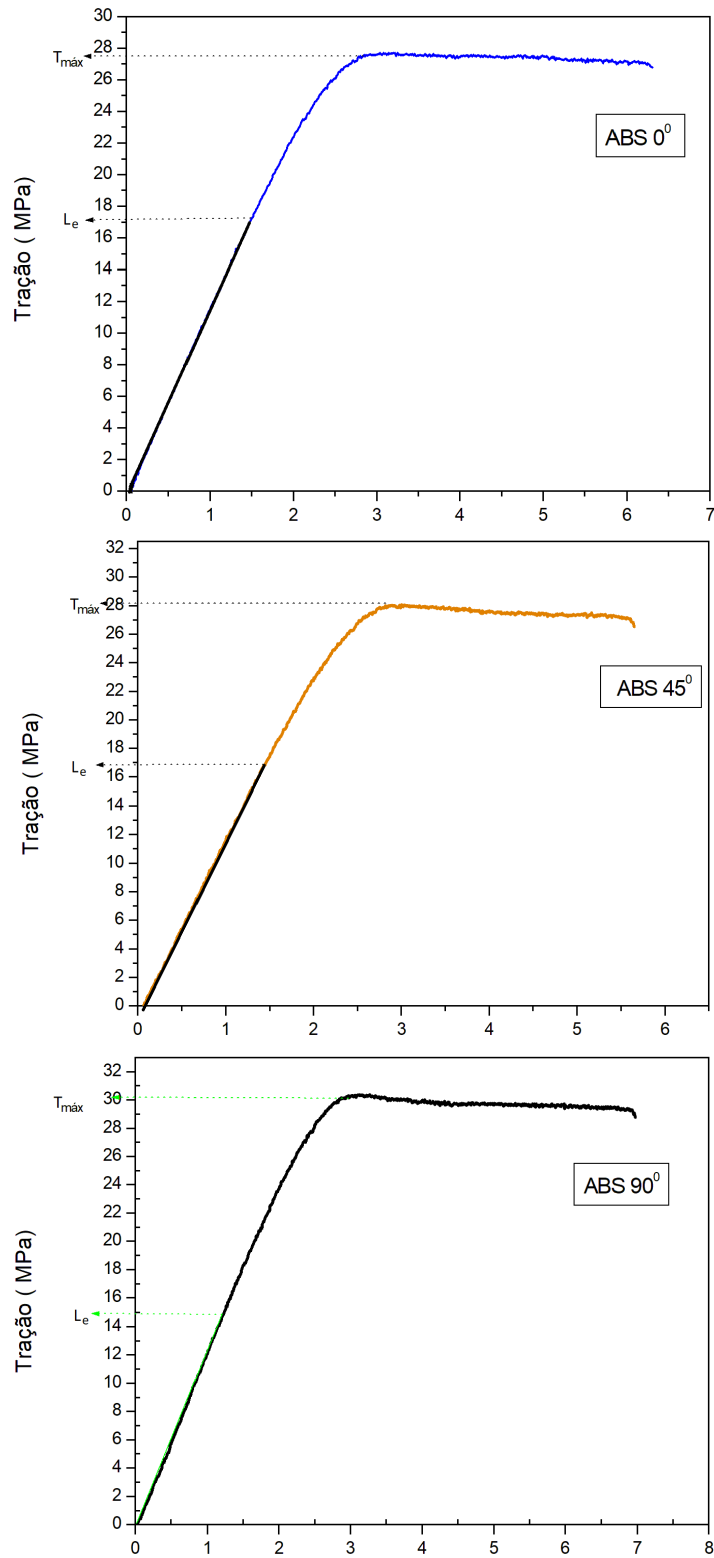
Figura 28 – Maiores resistências mecânicas para as peças de ABS



Fonte: Autoria própria.

Pode-se obter o limite elástico (L_e) identificando o ponto para o qual o gráfico deixa de ser linear, isto é, quando a deformação passa a ser plástica. A figura 29 indica os limites elásticos e as trações máximas para os melhores resultados de cada ângulo de impressão.

Figura 29 – Limite elástico e tração máxima para as peças de ABS

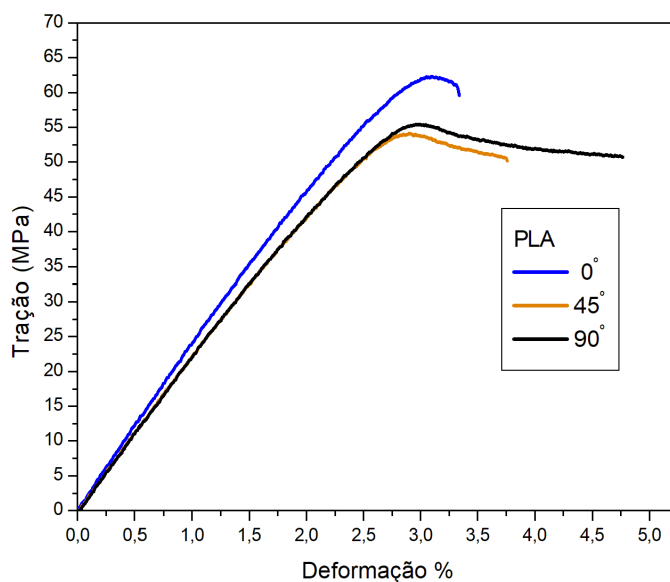


Fonte: Autoria própria.

Como pode-se observar, uma das peças de ABS impressas a 90° foi a que apresentou maior resistência mecânica, consideravelmente acima daquelas impressas a 0° e a 45° , as quais apresentaram um comportamento bastante parecido. Além disso, também foi a uma das peças impressas a 90° que apresentou o maior alongamento. Logo, esse ângulo de impressão é o ideal para peças de ABS mais resistentes e elásticas. As deformações aplicadas em todos os corpos de prova deste material foram elásticas até cerca de 1,5% de seus tamanhos iniciais.

Similarmente, pode-se observar nas figuras 25, 26 e 27 que a elasticidade e a resistência a tração foram maiores para ângulos de impressão distintos. Enquanto que o ângulo de 45° manteve essas características equilibradas, o de 0° suportou trações maiores, passando em um dos casos de 60 MPa , e o de 90° chegou mais consistentemente a cerca de 4,5% de alongamento. As maiores resistências mecânicas são mostradas na figura 30.

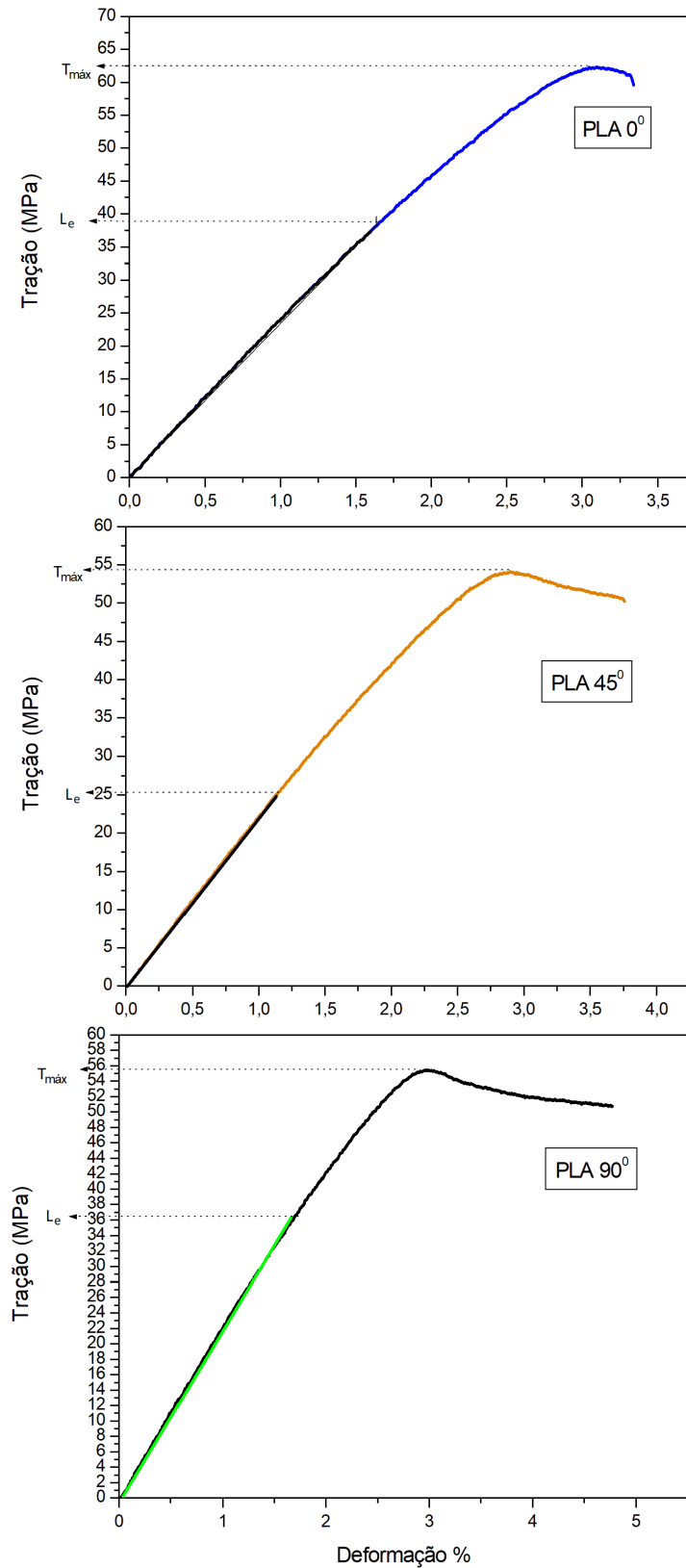
Figura 30 – Maiores resistências mecânicas para as peças de PLA



Fonte: Autoria própria.

Como o que foi feito no caso do ABS, os limites elásticos e as trações máximas para cada peça estão representados na figura 31.

Figura 31 – Limite elástico e tração máxima para as peças de PLA



Fonte: Autoria própria.

No caso das peças em PLA, foi uma das impressas a 0° que apresentou a maior resistência mecânica, bem acima das outras duas, as quais também apresentaram um comportamento similar, como ocorreu com as menos resistentes de ABS. Por outro lado, foi essa peça mais resistente a que teve menor deformação antes de se partir, o que pode indicar uma menor elasticidade para esse ângulo de impressão, mas provavelmente foi decorrente de fatores externos. Dessa forma, para uso geral do PLA, o ideal seriam peças impressas com ângulo de 0°, as quais apresentaram maior resistência mecânica. Neste polímero, as deformações deixaram de ser elásticas entre 1 e 2% do tamanho inicial dos corpos de prova.

As trações máximas obtidas para os ângulos de 0°, 45° e 90° para o ABS e o PLA estão resumidas na tabela 4.

Tabela 4 – Trações máximas suportadas pelo ABS e pelo PLA

| | T_{ABS} (MPa) | T_{PLA} (MPa) |
|-----|------------------|------------------|
| 0° | 27,7125 ± 0,2771 | 62,2694 ± 0,6269 |
| 45° | 28,0426 ± 0,2804 | 54,0859 ± 0,5409 |
| 90° | 30,3704 ± 0,3037 | 55,4245 ± 0,5542 |

Fonte: Autoria própria.

Os módulos de Young para ambos os materiais são apresentados na tabela 5.

Tabela 5 – Módulo de elasticidade de Young para o ABS e o PLA

| | Y_{ABS} (MPa) | Y_{PLA} (MPa) |
|-----|-----------------|-----------------|
| 0° | 1188,0 ± 8,4 | 2356,4 ± 13,3 |
| 45° | 1228,8 ± 3,8 | 2190,7 ± 6,3 |
| 90° | 1249,1 ± 4,6 | 2200,1 ± 15,8 |

Fonte: Autoria própria.

Como valores mais altos indicam materiais que precisam de trações maiores para sofrerem deformação, os valores apresentados na tabela 5 representam bem as características do ABS e do PLA, mais elástico e mais rígido, respectivamente.

Em ambos os materiais, tanto a resistência mecânica quanto a elétrica estão ligadas às lamelas poliméricas que se formam após os polímeros serem derretidos no bico da impressora e resfriados após impressos. Essas lamelas são as estruturas resultantes do processo de cristalinização que os polímeros passam quando são resfriados abaixo de seus pontos de fusão. Assim, polímeros com mais ramificações e mais fases, como o ABS apresentam variações em suas propriedades por conta de vários fatores, de sua produção a sua utilização, como a concentração de cada polímero, as temperaturas durante seu tratamento e o tempo de resfriamento (ROSSATO, LEMOS & MANTOVANI, 2019).

Por outro lado, as cadeias mais simples do PLA possibilitam a formação mais fácil das microfibrilas e das lamelas, levando a um maior grau de cristalinização do polímero e, logo, maior resistência mecânica. O ABS, por sua vez, com mais regiões amorfas e, principalmente, partículas de borracha geradas pelas cadeias de polibutadieno, apresenta maior elasticidade (ROSSATO, LEMOS & MANTOVANI, 2019).

Considerações Finais

Diante do que foi exposto neste trabalho, o ângulo de impressão influencia diretamente nas características mecânicas e elétricas de objetos impressos por FDM. Apesar disso, essa influência se dá de formas distintas para os polímeros utilizados neste trabalho, PLA e ABS. Como discutido no tópico 3, o que define a escolha do polímero a ser utilizado é o uso que será feito do objeto impresso. Quando se deseja objetos mais resistentes, utiliza-se o PLA, sobretudo quando as peças forem impressas com ângulo de 0° , porém as peças desse material apresentaram a menor deformação para esse ângulo devido sua elevada rigidez, indicada pelo seu módulo de Young. Quando o objetivo é um material mais elástico, a escolha é o ABS, principalmente o impresso a 90° que além de apresentar a maior deformação, também foi o de maior resistência a tração. Por outro lado, para maiores ou menores resistências e resistividades elétricas, devem ser escolhidos, respectivamente, o PLA impresso a 0° e o ABS impresso a 0° ou a 90° , que apresentaram valores bastante similares.

Portanto, os resultados obtidos neste trabalho apontam para a importância do conhecimento não apenas da estrutura dos polímeros utilizados na manufatura aditiva, como também do método a ser utilizado para a fabricação de peças de alto desempenho. Diante disso, provavelmente peças impressas por SLS e SLA poderiam apresentar características distintas, ao passo que isso ocorreu para as feitas por FDM para este estudo pela simples variação do ângulo com o qual elas foram produzidas na mesa da impressora 3D.

Trabalhos Futuros

Como não há tantos trabalhos de caracterização elétrica de peças em PLA e ABS com o uso de um picoamperímetro, após o estudo feito neste trabalho, o primeiro passo é estudar mais amostras para melhorar os resultados e análises apresentados, de modo a adicionar mais precisão aos dados e minimizar estatisticamente o efeito das influências externas sobre eles.

Espera-se, também, realizar a caracterização morfológica das peças impressas em cada ângulo para os dois materiais analisados, PLA e ABS. Com isso, espera-se compreender melhor a influência da distribuição angular de polímeros nas propriedades físicas desses materiais, como resistência elétrica e mecânica, levando em consideração a disposição dos filamentos de cada camada impressa por FDM e a estrutura resultante após a impressão dos objetos, sobretudo no que se refere às lamelas poliméricas formadas.

Por fim, serão produzidos e caracterizados, elétrica, mecânica e morfológicamente, filamentos e peças de ABS e PLA dopados com nanotubos de carbono, a fim de otimizar suas características, aumentando a resistência mecânica dos objetos produzidos, bem como reduzindo suas resistências elétricas.

Referências Bibliográficas

- ANDERSON, C. **Makers: a nova Revolução Industrial**. São Paulo: Elsevier Campus, 2012.
- CARRAHER JR., C. E. **Introduction to polymer chemistry**. 3 ed. Nova York: CRC Press, 2012. 545 p.
- DIZON, J. R. C. et al. **Mechanical characterization of 3D-printed polymers**. Additive Manufacturing, v. 20, p. 44-67, 2018.
- GALETA, T. et al. **Influence of structure on mechanical properties of 3D printed objects**. Procedia Engineering, v. 149, p. 100-104, 2016.
- GUPTA, B.; REVAGADE, N.; HILBORN, J. **Poly(lactic acid) fiber: An overview**. Progress in Polymer Science, v. 32, n. 4, p. 455-482, abr. 2007.
- KEITHLEY. **Manual de referência do picoamperímetro/fonte de tensão modelo 6487**. Cleveland: Keithley Instruments, Inc, 2011, 337 p.
- LIM, H.; HOAG, S. W. **Plasticizer Effects on Physical–Mechanical Properties of Solvent Cast Soluplus® Films**. AAPS PharmSciTech, v. 14, n. 3, p. 903-910, set. 2013.
- LUNT, J. **Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers**. Polymer Degradation and Stability, v. 59, p. 145-152, jul. 1997.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2 ed. rev. e ampl. São Paulo: Edgard Blücher, 2004. 208 p.
- RIANDE, E. et al. **Polymer Viscoelasticity: Stress and Strain in Practice**. New York: Marcel Dekker, 2000. 879 p.
- ROSSATO, J. H. H.; LEMOS, H. G.; MANTOVANI, G. L. **The influence of viscosity and composition of ABS on the ABS/SBS blend morphology and properties**. Journal of Applied Polymer Science, v. 136, n. 8, 2019.
- SONE, T. **Industrial Synthetic Method of the Rubbers**. International Polymer Science and

Technology, v. 43, n. 1, p. 49-54, 2015.

VUOLO, J. H. **Fundamentos da teoria de erros**. 2^a Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1996. 240 p.

WYPYCH, G. **Handbook of Polymers**. 2^a Ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016. 705 p.

XU, X. F. et al. **Effects of polybutadiene-g-SAN impact modifiers on the morphology and mechanical behaviors of ABS blends**. European Polymer Journal, v. 41, n. 8, p. 1919-1926, mar. 2005.