

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS CURITIBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA E DE MATERIAIS

LUCIANO ZART OLANYK

DESENVOLVIMENTO DE POLÍMERO TERMOPLÁSTICO DE
GLICERINA PARA APLICAÇÃO NA MANUFATURA ADITIVA POR
EXTRUSÃO DE MATERIAL

TESE

CURITIBA

2018

LUCIANO ZART OLANYK

DESENVOLVIMENTO DE POLÍMERO TERMOPLÁSTICO DE
GLICERINA PARA APLICAÇÃO NA MANUFATURA ADITIVA POR
EXTRUSÃO DE MATERIAL

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de “Doutor em Engenharia” - Área de Concentração: Engenharia de Manufatura.

Orientador: Prof. Neri Volpato, *Ph.D.*

Coorientador: Prof. Dr. Marcos da Rosa

CURITIBA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

O42d Olanyk, Luciano Zart
2018 Desenvolvimento de polímero termoplástico de glicerina
para aplicação na manufatura aditiva por extrusão
de material / Luciano Zart Olanyk.-- 2018.
108 f.: il.; 30 cm.

Disponível também via World Wide Web.
Texto em português, com resumo em inglês.
Tese (Doutorado) - Universidade Tecnológica Federal
do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2018.
Bibliografia: p. 104-108.

1. Termoplásticos. 2. Glicerina. 3. Polímeros. 4.
Impressão tridimensional. 5. Engenharia mecânica - Teses.
I. Volpato, Neri, orient. II. Rosa, Marcos da, coorient.
III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, inst.
IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 620.1

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba
Bibliotecária Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271

TERMO DE APROVAÇÃO DE TESE Nº 15

A Tese de Doutorado intitulada: **Desenvolvimento de polímero termoplástico de glicerina para aplicação na manufatura aditiva por extrusão de material**, defendida em sessão pública pelo Candidato **Luciano Zart Olanyk**, no dia 04 de Maio de 2018, foi julgada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração: Engenharia de Manufatura, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Neri Volpato, Ph.D. - Presidente - UTFPR

Prof. Dr. Carlos Henrique Ahrens - UFSC

Prof^ª. Dr^ª. Marilda Munaro - LACTEC

Prof. Dr. José Aguiomar Foggiatto - UTFPR

Prof^ª. Dr^ª. Elaine Cristina Azevedo - UTFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 04 de maio de 2018.

Carimbo e assinatura do Coordenador do Programa

DEDICATÓRIA

Para Priscila, Felipe e Luísa, pelos dias de ausência,
à minha mãe e meu pai (*in memoriam*), pelo saber.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Neri Volpato, pela orientação, paciência e confiança depositada.

Ao professor Marcos da Rosa, pela coorientação, ensinamentos de química e encorajamento na procura por soluções.

Aos amigos do Tecnorg, da UNICENTRO: Wesley pela relevante contribuição; Elisa, João, Gabriela, Guilherme e Rafael, pelo auxílio e companhia nas atividades em laboratório.

A professora Sônia, do departamento de química da UFPR, pelas caracterizações de DSC; ao técnico Alexandre da UTFPR, campus Curitiba e ao professor Ricardo, da UNICENTRO, pelas imagens de microscópio eletrônico.

A professora Franciély e ao professor Fauze da UNICENTRO, pelo auxílio na preparação das pastilhas de KBr, caracterizações de FTIR e nas caracterizações de TGA.

A professora Sônia e ao professor Foggiatto, por suas contribuições durante a qualificação.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da UTFPR, pela formação disciplinar, à Roberta e ao professor Paulo, pelo apoio acadêmico.

Ao Pedro da agência de inovação da UTFPR, campus Curitiba e ao professor Adriano da UTFPR, campus Guarapuava, pela ajuda com a patente.

Aos amigos e colegas da UTFPR, campus Guarapuava, pelas palavras de incentivo, por permitirem o uso das instalações para a pesquisa e por viabilizarem meu afastamento das atividades de docência.

Aos alunos de iniciação científica de engenharia mecânica, Edilson e Adriel, pela dedicação nas atividades propostas e ao técnico da UTFPR-Guarapuava Lucas, pelo auxílio nos laboratórios de usinagem e de materiais.

A minha esposa Priscila, pela compreensão e paciência e aos meus parentes e amigos, pelas palavras de incentivo e torcida pela conclusão deste trabalho.

RESUMO

OLANYK, Luciano Z. **Desenvolvimento de polímero termoplástico de glicerina para aplicação na manufatura aditiva por extrusão de material**. 2018. 108f. Tese de Doutorado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais (PPGEM) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

As recentes questões ambientais proporcionam crescente interesse em substituir o diesel fóssil pelo biodiesel. Porém a produção do biocombustível conduz a um inerente excedente do coproduto glicerina e provoca diversos problemas. Este contexto impulsiona pesquisadores a investigar novas formas de emprego do coproduto, principalmente como matéria-prima no desenvolvimento de novos materiais, como os poliméricos. Entretanto, não foram encontradas investigações com o intuito de desenvolver um polímero a base de glicerina e apropriado para aplicação ao processo de manufatura aditiva (*additive manufacturing* - AM) por extrusão de material. Esta pesquisa propõe a síntese de um polímero, que além de ser termoplástico, deve atender requisitos básicos para esta aplicação específica. O maior desafio é obter um polímero termoplástico a partir de glicerina, definido como um monômero polifuncional, que em geral, origina materiais termofixos. Para atingir os objetivos desta pesquisa, inicialmente realizou-se diversas sínteses preliminares em tubos de ensaio. Após análises com infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier transformed infrared* - FTIR) e análise termogravimétrica (*thermo gravimetric analysis* - TGA), apenas um experimento, obtido com glicerina (GL) e anidrido ftálico (AF) e realizado a 180 °C e um período de 48 horas, resultou em um polímero apropriado para a aplicação. A partir destes resultados iniciais, reações com maiores volumes do mesmo polímero foram realizadas, considerando também, o uso de agitação mecânica. Estas sínteses proporcionaram redução no tempo de reação de 48 horas para próximo de 5 horas e originaram dois polímeros termoplásticos. O primeiro, nomeado por GLAF por conter apenas GL e AF, apresentou valores de temperatura de transição vítrea (*glass transition temperature* - T_g) próximo à 17 °C. O segundo, contendo também o ácido esteárico (AE) e denominado GLAFAE, resultou em valores de T_g próximo de 49 °C. Caracterizações por difratometria de raios-X (*X-ray diffraction* - XRD) indicaram que o polímero GLAFAE possui estrutura amorfa. Ensaio de tração demonstraram maior resistência a ruptura do polímero GLAFAE em relação ao GLAF, apesar de valores para o módulo de elasticidade, se apresentaram similares. Ressalta-se, porém, que tais propriedades mecânicas se mostraram uma ordem de grandeza menores que valores encontrados para polímeros comerciais, comumente utilizados na tecnologia AM por extrusão de material. Avaliações prévias de aplicação, com uso de seringa aquecida, demonstraram a possibilidade de extrusão, deposição e adesão entre filamentos adjacentes. Ensaio finais, utilizando uma impressora 3D, especificamente construída para esta pesquisa, permitiram obter corpos de prova com uma e múltiplas camadas. Os corpos de prova impressos com o polímero GLAFAE apresentaram melhores resultados. Com conclusão, esta pesquisa demonstrou que é possível sintetizar um polímero termoplástico basilar com glicerina, adequado para aplicação no processo de AM por extrusão de material. Apesar disto, pesquisas adicionais são necessárias para aperfeiçoar diversas características do material, como a T_g e resistência à ruptura, aproximando estes valores a aqueles encontrados para os polímeros comerciais disponíveis.

Palavras-chave: polímero de glicerina; termoplástico; glicerina; manufatura aditiva; impressão 3D.

ABSTRACT

OLANYK, Luciano Z. **Thermoplastic glycerol polymer development for application in material extrusion additive manufacturing**. 2018. 108p. Thesis (Doctor in Engineering) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

Recent environmental issues provide growing interest in replacing diesel fossil with biodiesel. However, the production of the biofuel leads to an inherent surplus of the co-product glycerine resulting in several problems. This context drives researchers to search new forms of this co-product employment, mainly as a raw material in the development of new materials as polymers. Nevertheless, no investigations were found with the aim of developing a polymer based on glycerol and suitable for application to the material extrusion additive manufacturing (AM) technologies. This research proposes a polymer synthesis that besides being thermoplastic, it also fulfil some basic requirements for this specific application. The major challenge is to obtain a thermoplastic polymer from glycerine, defined as a poly functional monomer that generally originates thermosetting polymers. In order to achieve the proposed objectives, initially several preliminary syntheses were carried out in test tubes. After FTIR (Fourier transformed infrared) and TGA (thermo gravimetric analyses), only one experiment, containing glycerine (GL) and phthalic anhydride (FA), executed at 180 ° C and 48 hours reaction, resulted in a suitable polymer for the application. From these initial results, larger volumes of polymer were synthesized, also considering the use of mechanical agitation. These syntheses provided reaction time reduction from 48 to about 5 hours and originated two thermoplastic polymers. The former, containing only glycerine (GL) and phthalic anhydride (AF from the Portuguese *anidrido ftálico*) and named by GLAF, presented glass transition temperature (T_g) values near to 17 °C. The later, containing also stearic acid (AE from the Portuguese *ácido esteárico*) and denominated by GLAFAE, resulted in T_g values close to 49 °C. XRD (X-Ray diffraction) characterization indicated that the GLAFAE polymer has a total amorphous structure. Tensile analysis tests demonstrated better ultimate strength results for the GLAFAE polymer compared to the GLAF. However, the modulus of elasticity presented similar results to both. It should be noted, however, that such mechanical properties presented an order of magnitude lower than values found for commercial polymers used in the material extrusion AM technology. Previous application evaluations, using heated syringe, demonstrated the possibility of extrusion, deposition and adhesion between adjacent filaments. Previous evaluations using a heated syringe demonstrated the possibility of extrusion, deposition and adhesion between adjacent filaments. Final assessments, using a 3D printer specifically constructed for this research, allowed to obtain single-layer and multi-layer specimens. However, specimens printed with the GLAFAE polymer showed better results. As conclusion, this research demonstrated the possibility of synthesizing a basilar thermoplastic polymer with glycerine suitable for application in the AM process based on material extrusion principle. Although, additional research are necessary to improve characteristics as T_g and ultimate strength as to approach these values to those found for the commercial polymer available.

Key words: glycerine polymer; thermoplastic; glycerine; additive manufacture; 3D printing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esboço da tecnologia de AM por extrusão de material	22
Figura 2.2 - Parâmetros de deposição do processo de extrusão de material	24
Figura 2.3 - Princípios de alimentação dos processos de extrusão de material: (a) filamento contínuo, (b) varetas com perfil de cremalheira, (c) material processado por parafuso extrusor, (d) êmbolo, (e) pressão, com agulha controladora de vazão	25
Figura 2.4 - Sistema de extrusão por êmbolo	26
Figura 2.5 - Processo de adesão entre filamentos: (a) filamentos logo após a deposição, (b) formação do neck e (c) adesão entre filamentos.....	27
Figura 2.6 - Tipos de cadeias poliméricas: (a) linear, (b) ramificada e (c) reticulada.....	31
Figura 2.7 - Produção e preço da glicerina refinada e loira.....	37
Figura 2.8 - Reação de transesterificação de triglicerídeos	38
Figura 2.9 - Polimerização de glicerol com anidrido ftálico	40
Figura 2.10 - Polimerização de glicerol com ácido adípico	42
Figura 2.11 - Polimerização de glicerol com ácido oxálico	44
Figura 3.1 - Fluxograma das atividades desta pesquisa	48
Figura 3.2 - Sistema de controle de temperatura, multímetro e computador	56
Figura 3.3 - Aparato: banho de areia e controle de temperatura	57
Figura 3.4 - Fluxograma da síntese do polímero GLAF	58
Figura 3.5 - Molécula de ácido esteárico.....	59
Figura 3.6 - Pré-monômero (PM) formado no início da síntese do polímero GLAFAE	60
Figura 3.7 - Fluxograma da síntese do polímero GLAFAE	60
Figura 3.8 - Molde de silicone do tipo II.....	63
Figura 3.9 - Corpos de prova dos polímeros GLAF e GLAFAE para ensaio de tração.....	63
Figura 3.10 - Equipamento utilizado para ensaio de tração	64
Figura 3.11 - Seringa utilizada para deposição de polímero	65
Figura 3.12 - Impressora 3D: (a) projeto e (b) após montagem	66
Figura 3.13 - Cabeçote de impressão: (a) projeto e (b) após instalado	66
Figura 3.14 - Camisa do êmbolo utilizada no cabeçote de impressão.....	67
Figura 3.15 - Imagem de um tarugo cilíndrico vazado com polímero GLAF, e utilizado como matéria-prima no processo de impressão 3D.....	68
Figura 3.16 - Modelos 3D: (a) anel escalonado, (b) cubo, (c) cilindro e (d) semiesfera.....	69
Figura 3.17 - Corpo de prova de única camada após fatiamento	71

Figura 3.18 - Camadas do (a) anel escalonado, (b) cubo, (c) cilindro e (d) semiesfera.....	71
Figura 4.1 - Grupos de hidroxilas primárias e secundária da molécula de glicerol	77
Figura 4.2 - Sobreposição dos espectros FTIR para as amostras A50B2, A50B5 e A50B8... 78	78
Figura 4.3 - Sobreposição das curvas de TGA para as amostras A50B2, A50B5 e A50B9 ... 79	79
Figura 4.4 - Sobreposição dos espectros FTIR para as amostras A50C1, A50C3 e A50C6... 80	80
Figura 4.5 - Sobreposição das curvas de TGA para as amostras A50C1, A50C3 e A50C6 ... 81	81
Figura 4.6 - Síntese de polímero, em maior volume sem agitação - método I.....	82
Figura 4.7 - DSC de sínteses em maior volume em duplicata.....	83
Figura 4.8 - Síntese de polímero GLAF - método II	84
Figura 4.9 - DSC do polímero GLAF.....	85
Figura 4.10 - Representação de uma célula unitária do polímero GLAFAE	86
Figura 4.11 - Síntese de polímero GLAFAE - método III	87
Figura 4.12 - DSC do polímero GLAFAE	88
Figura 4.13 - Difractograma do polímero GLAFAE	88
Figura 4.14 - Curvas de tensão/deformação dos polímeros (a) GLAF e (b) GLAFAE	89
Figura 4.15 - Propriedades mecânicas para os polímeros GLAF e GLAFAE	90
Figura 4.16 - Micrografia de MEV (vista superior) de filamento de GLAF	91
Figura 4.17 - Micrografia de MEV (vista frontal - fratura) de um filamento GLAF	91
Figura 4.18 - Micrografia de MEV (vista superior) de dois filamentos GLAF	92
Figura 4.19 - Micrografia de MEV (vista frontal - fratura) de dois filamentos GLAF	93
Figura 4.20 - Imagem do CDP1 com GLAF, espessura de 0,4 mm a 115 °C.....	95
Figura 4.21 - Micrografia de MEV (vista superior) do CDP1 com GLAF	95
Figura 4.22 - Micrografia de MEV (vista frontal - fratura) do CDP1 com GLAF.....	96
Figura 4.23 - Imagem do CDP2 com GLAF, espessura de 0,4 mm a 117,5 °C.....	96
Figura 4.24 - Imagem do CDP3 com GLAF, espessura de 0,4 mm a 120 °C.....	97
Figura 4.25 - Imagem do CDP4 com GLAFAE, espessura de 0,4 mm a 117,5 °C	98
Figura 4.26 - Imagem do CDP5 com GLAF, espessura de 0,3 mm a 115 °C.....	98
Figura 4.27 - Imagem do CDP6 com GLAFAE, espessura de 0,3 mm a 117,5 °C	98
Figura 4.28 - Imagem do CDP7 impresso com GLAF.....	99
Figura 4.29 - Imagens do: (a) CDP8 cubo, (b) CDP9 cilindro e (c) CDP10 semiesfera, com GLAFAE	100
Figura 4.30 - Micrografia de MEV da parede lateral do cubo	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Características gerais da Glicerina Loira, USP e PA	39
Tabela 3.1 - Propriedades dos materiais utilizados nesta pesquisa	47
Tabela 3.2 - Quantidades de monômeros para as sínteses preliminares.....	50
Tabela 3.3 - Experimentos das sínteses preliminares	51
Tabela 3.4 - Avaliação da quantidade de catalisador (180°C e 8 horas).....	54
Tabela 3.5 - Avaliação do tempo de reação (180 °C e 100% de catalisador)	54
Tabela 3.6 - Quantidades de reagentes para sínteses em maior volume sem agitação.....	55
Tabela 3.7 - Quantidades de reagentes para sínteses em maior volume com agitação	61
Tabela 3.8 - Parâmetros para impressão dos CDP de única camada.....	71
Tabela 3.9 - Parâmetros para impressão das geometrias básicas de múltiplas camadas	72
Tabela 4.1 - Imagens dos experimentos A1 ao A18, obtidos com 4 horas de reação	74
Tabela 4.2 - Imagens dos experimentos A19 ao A36, obtidos com 24 horas de reação	75
Tabela 4.3 - Imagens dos experimentos A37 ao A54, obtidos com 48 horas de reação	76
Tabela 4.4 - Variação da quantidade de catalisador do experimento A50	78
Tabela 4.5 - Resultados da variação do tempo de reação do experimento A50	80
Tabela 4.6 - Tensões de ruptura e módulos de elasticidade para os polímeros PLA e ABS...	90

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 - Categorias das tecnologias para o processo AM.....	22
Quadro 2.2 - Algumas variáveis do processo de extrusão de material	23
Quadro 3.1 - Identificação dos requisitos que expressam o propósito desta pesquisa.....	49
Quadro 3.2 - Características avaliadas para os requisitos R1 e R2.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS

ABS	Acrilonitrila butadieno estireno	<i>Acrylonitrile butadiene styrene</i>
AA	Ácido adípico	
AO	Ácido oxálico	
AF	Anidrido ftálico	
AM	Manufatura aditiva	<i>Additive manufacturing</i>
ACS	Sociedade americana de química	<i>American chemical society</i>
ASTM	Sociedade americana para testes de materiais	<i>American society of testing materials</i>
C	Coloide	
CAD	Projeto auxiliado por computador	<i>Computer-aided design</i>
CAM	Manufatura auxiliada por computador	<i>Computer-aided manufacturing</i>
CDP	Corpo de prova	
CNC	Comando numérico computacional	<i>Computer numerical control</i>
DSC	Calorimetria diferencial de varredura	<i>Differential scanning calorimeter</i>
DTA	Análise térmica diferencial	<i>Differential thermal analysis</i>
FDM	Modelagem por fusão e deposição	<i>Fused deposition modeling</i>
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier	<i>Fourier transform infraRed</i>
GL	Glicerina	
GP	Grau de polimerização	
HPDE	Polietileno de alta densidade	<i>High-density polyethylene</i>
L	Líquido	
LDPE	Polietileno de baixa densidade	<i>Low-density polyethylene</i>
MNR	Ressonância magnética nuclear	<i>Magnetic nuclear resonance</i>
MS	Espectrometria de massa	<i>Mass spectrometry</i>
PA	Para análise	<i>Pro analysis</i>
PE	Polietileno	<i>Polyethylene</i>
PETG	Polietileno tereftalato glicol	<i>Polyethylene terephthalate glycol</i>
PLA	Poli(ácido láctico)	<i>Polylactic acid</i>
PCL	Policaprolactona	<i>Polycaprolactone</i>
PP	Polipropileno	<i>Polypropylene</i>
RV	Resina viscosa	
SEC	Cromatografia por exclusão de tamanho	<i>Size exclusion chromatography</i>
MEV	Microscópio eletrônico por varredura	
SSA	Sólido de superfície aderente	
SSS	Sólido de superfície seca	
TGA	Análise termogravimétrica	<i>Thermogravimetric analysis</i>
TP	Termoplástico	
TR	Termorrígido	
UHMWPE	Polietileno de ultra-alta massa molecular	<i>Ultra high molecular weight polyethylene</i>
USP	Farmacopéia dos Estados Unidos	<i>United States pharmacopeia</i>
XRD	Difratometria de raios-X	<i>X-ray diffraction</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

A_m	Taxa de alimentação de material
C_p	Capacidade calorífica
t	Espessura de camada
T_c	Temperatura de cristalização
T_e	Temperatura de extrusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
V_i	Velocidade de impressão
w	Largura de preenchimento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	IDENTIFICAÇÃO DA OPORTUNIDADE	18
1.2	OBJETIVOS	19
1.2.1	Objetivo geral	19
1.2.2	Objetivos específicos	19
1.3	JUSTIFICATIVAS	19
1.4	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	19
2	MANUFATURA ADITIVA E POLÍMEROS	21
2.1	MANUFATURA ADITIVA.....	21
2.1.1	Tecnologia por extrusão de material.....	22
2.1.2	Formas de alimentação de matéria-prima	24
2.1.3	Adesão entre filamentos.....	26
2.2	PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS POLÍMEROS.....	28
2.2.1	Ligações intramoleculares e interações intermoleculares.....	28
2.2.2	Tipos de cadeias poliméricas	29
2.2.3	Crescimento de cadeias poliméricas	31
2.2.4	Tamanho de cadeias poliméricas	32
2.2.5	Estrutura molecular no estado sólido.....	33
2.2.6	Comportamento térmico dos polímeros termoplásticos	34
2.3	BIODIESEL E GLICERINA.....	36
2.4	POLÍMEROS DE GLICERINA.....	39
2.4.1	Polímeros sintetizados com glicerina e ácido ou anidrido ftálico.....	39
2.4.2	Polímeros sintetizados com glicerina e ácido adípico	42
2.4.3	Polímeros sintetizados com glicerina e ácido oxálico	44
2.4.4	Sínteses de polímeros termoplásticos de glicerina	45
2.5	CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1	MATERIAIS.....	47
3.2	ORGANIZAÇÃO DOS MÉTODOS E DEFINIÇÃO DOS REQUISITOS	48
3.3	MÉTODO I - SÍNTESES SEM AGITAÇÃO	49
3.3.1	Sínteses preliminares em tubos de ensaio.....	49
3.3.2	Avaliação da quantidade de catalisador.....	53

3.3.3	Avaliação do tempo de reação	54
3.3.4	Sínteses em maior volume	55
3.4	MÉTODO II - SÍNTESES COM AGITAÇÃO	55
3.4.1	Sistema de controle de temperatura	56
3.4.2	Sistema de banho de areia.....	57
3.4.3	Síntese do polímero GLAF	58
3.5	MÉTODO III - ADIÇÃO DE NOVO COMPONENTE	59
3.6	CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS E FÍSICAS	62
3.7	EXTRUSÃO MANUAL, DEPOSIÇÃO E ADESÃO.....	64
3.8	IMPRESSÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	65
3.8.1	Projeto e construção da impressora 3D.....	65
3.8.2	Descrição dos modelos tridimensionais.....	68
3.8.3	Janela básica de processamento	69
3.8.4	Impressão de corpos de prova.....	70
4	RESULTADOS	73
4.1	MÉTODO I - SÍNTESES SEM AGITAÇÃO	73
4.1.1	Sínteses preliminares em tubos de ensaio.....	73
4.1.2	Avaliação da quantidade de catalizador.....	77
4.1.3	Avaliação do tempo de reação	79
4.1.4	Sínteses em maior volume	82
4.2	MÉTODO II - SÍNTESES COM AGITAÇÃO	83
4.3	MÉTODO III - ADIÇÃO DE NOVO COMPONENTE	85
4.4	ENSAIOS DE TRAÇÃO	88
4.5	EXTRUSÃO MANUAL, DEPOSIÇÃO E ADESÃO.....	90
4.6	IMPRESSÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	93
4.6.1	Janela básica de processamento	93
4.6.2	Impressão de CDP de única camada.....	94
4.6.3	Impressão de CDP de múltiplas camadas	99
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	101
5.1	Conclusões	101
5.2	Considerações finais e sugestões para trabalhos futuros	102
6	REFERÊNCIAS.....	104

1 INTRODUÇÃO

A manufatura aditiva (*additive manufacturing* - AM) ou impressão 3D, é um processo de fabricação por adição de camadas que tem ganho significativa evidência devido a diversas vantagens. Entre estas, destaca-se a versatilidade e rapidez para obter objetos a partir de arquivos geométricos digitais, possibilidade de fabricação de geometrias complexas e o pouco desperdício de matéria-prima. Atualmente, o processo de AM é classificado em sete grupos de tecnologias, enquadradas pelo respectivo princípio de adição do material. Nesta classificação, tem-se as tecnologias baseadas no princípio por extrusão de material (*material extrusion*), que possibilitam fabricar objetos físicos a partir de polímeros termoplásticos. Estas tecnologias são relatadas como sendo as de menor complexidade e, conseqüentemente, as mais difundidas (VOLPATO e CARVALHO, 2017; VOLPATO, 2017).

Em termos de matéria-prima para AM, observa-se o uso daquelas tanto provenientes de fontes fósseis, como provenientes de fontes renováveis¹. Ainda assim, a variedade de materiais termoplásticos disponíveis para tecnologias por extrusão de material é limitada, o que interfere na ampliação e popularização de seu uso (LAM et al., 2002; DOMINGOS et al., 2009; TURNER; STRONG; GOLD, 2014).

Tal condição favorece a pesquisa por novos polímeros para a AM, principalmente se na síntese, forem utilizadas matérias-primas renováveis e em abundância, como a glicerina, que é um dos principais coprodutos da produção do biodiesel. As recentes preocupações ambientais associadas ao uso de combustíveis fósseis, as oscilações de preço e incertezas referentes à limitação de oferta mundial de petróleo, motivam governos preocupados com a soberania energética, a expandir o uso de fontes alternativas de energia. Em particular, destaca-se o uso do biodiesel como alternativa ao diesel fóssil, por ser de fonte renovável e contribuir com significativas reduções na emissão de poluentes. O uso deste biocombustível produz resultados positivos, porém com desafios inerentes ao seu processo produtivo, que originam problemas econômicos e ambientais. A principal questão ocorre porque a produção do biodiesel também gera os coprodutos designados por glicerina loira ou glicerina bruta² (SCHIRMER et al., 2016; DATTA; MANDAL, 2016).

1 Como exemplo de materiais de origem fóssil, encontramos o ABS (acrilonitrila butadieno estireno) e o PETG (polietileno tereftalato glicol) e de fontes renováveis, o PLA (poli(ácido láctico)) e PLC (policaprolactona).

2 O componente químico propano-1,2,3-triol ($C_3H_8O_3$), denominado por glicerol, é encontrado na glicerina loira, com teor em torno de 80%, misturado à água e outras impurezas, enquanto que a glicerina bruta é aquela composta com menos de 50% de glicerol. A diferença entre estes dois tipos de coprodutos está

Para cada 90 m³ do biocombustível produzidos, são gerados cerca de 10 m³ destes coprodutos, que após a passagem por tratamentos, resulta em glicerina comercial com diversos graus de purificação (SEQUINEL, 2013). No Brasil, um ano antes da obrigatoriedade do uso de biodiesel em 2008, a geração de glicerina comercial, situava-se em torno de 100 mil toneladas, para uma demanda interna estimada entre 35 e 40 mil toneladas (MOTA et al., 2009). De acordo com Sequinel (2013), este desequilíbrio entre oferta e procura agrava-se ano após ano, não só devido ao progressivo aumento de produção de biodiesel, mas também à falta de padronização em processos de purificação. Estes processos, incompletos e inadequados, comprometem a qualidade da glicerina comercial e a inviabiliza para aplicação em segmentos específicos como em fármacos e cosméticos. Consequentemente, as principais destinações para a glicerina loira são grandes estoques de excedentes nas usinas de biodiesel, utilização como insumo na alimentação animal, descarte ou então queima como combustível em caldeiras, mesmo que isto provoque a liberação de acroleína, uma substância altamente tóxica e comprovadamente carcinogênica (SEQUINEL, 2013; PEITER et al., 2016).

Segundo Quispe, Coronado e Carvalho Jr. (2013), a elaboração de produtos a partir da glicerina, com maior valor agregado, podem auxiliar na redução de tais desafios para a indústria de biodiesel, além de contribuir para a redução de impactos ambientais e econômicos relacionados à queda de valor do coproduto. Apesar da importante participação da glicerina como insumo nas indústrias, atualmente diversos estudos reportam formas alternativas de uso para o excedente de glicerina, incluindo a síntese de polímeros (PEELMAN et al., 2013; LUO et al., 2016).

1.1 IDENTIFICAÇÃO DA OPORTUNIDADE

A literatura indica diversos trabalhos científicos que relatam a síntese de polímeros a base de glicerina, na sua maioria termofixos, porém nenhum com a finalidade do uso como matéria-prima em processos de AM por extrusão de material.

Neste sentido, uma hipótese inicial para esta pesquisa é que é possível sintetizar um polímero termoplástico a base de glicerina, que permita sua aplicação na AM por extrusão de material.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Sintetizar um polímero termoplástico sólido a partir de glicerina, que seja apropriado para o manuseio na temperatura ambiente (sem vestígios de resina viscosa na superfície) e que permita impressão de objetos físicos utilizando a tecnologia de AM por extrusão de material.

1.2.2 Objetivos específicos

Identificar variáveis de síntese para o polímero, como componentes (monômeros e catalisadores) e parâmetros de reação (tempo e temperatura).

Identificar diferentes rotas de reação.

Caracterizar os polímeros durante e após as sínteses poliméricas.

Projetar e construir uma impressora 3D, adaptada para avaliar a aplicação do polímero na tecnologia de AM por extrusão de material.

Avaliar aspectos como extrusão, deposição e adesão entre filamentos obtidos pelo princípio de extrusão de material.

1.3 JUSTIFICATIVAS

Uma das principais razões pelo qual se propõe esta pesquisa está relacionada com a busca de uma nova destinação para a glicerina advinda do biodiesel, uma matéria-prima abundante no mercado e de baixo custo. Com o estudo, pretende-se também, ampliar o leque de opções de insumos para processos de fabricação que utilizam a tecnologia de AM por extrusão de material. Adicionalmente, propõe-se contribuir para a expansão das possibilidades de síntese de polímeros a base de materiais renováveis, alinhado com recentes pesquisas, que investigam polímeros a base de materiais renováveis.

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este documento está organizado em seis capítulos. O primeiro introduz o assunto abordado e o contexto ao qual está inserido, a oportunidade da pesquisa, assim como os

objetivos e justificativas para a mesma. No capítulo dois, a revisão bibliográfica inicia com uma sucinta descrição do processo de AM e destaca algumas particularidades da tecnologia por extrusão de material. Em seguida, é apresentada uma breve discussão sobre polímeros e suas principais características, seguido por uma concisa contextualização sobre o problema gerado pela glicerina. Finalmente, descreve-se o estado da arte para síntese de polímeros a partir de glicerina. No capítulo 3, são identificados os materiais utilizados nas sínteses, detalhados todos os métodos experimentais utilizados nas reações e também, nas avaliações de extrusão, deposição e adesão entre filamentos. No capítulo 4, os resultados obtidos durante a pesquisa são detalhados e comentados; no capítulo 5, são apresentadas as conclusões, considerações finais e recomendações para trabalhos futuros e no capítulo 6, as referências bibliográficas.

2 MANUFATURA ADITIVA E POLÍMEROS

Este capítulo apresenta inicialmente um breve relato sobre o processo de AM e algumas das principais particularidades da tecnologia de extrusão de material, principalmente no que tange ao uso de polímeros termoplásticos como matéria-prima. Em seguida, é apresentada uma revisão concisa sobre características de polímeros, que orientam esta pesquisa. O problema gerado pelo excesso de produção do coproduto glicerina é evidenciado na apresentação do cenário da produção de biodiesel. Finalmente, explora-se o estado da arte no desenvolvimento de polímeros à base de glicerina com especial interesse para os termoplásticos.

2.1 MANUFATURA ADITIVA

Segundo Volpato e Carvalho (2017), AM pode ser definido como um processo de fabricação por adição de sucessivas camadas de material com base em dados geométricos, obtidos diretamente de modelos 3D (tridimensionais). Estes dados geralmente são gerados a partir de sistemas CAD (Computer-aided design) ou pelo uso de outras técnicas³. Basicamente, o processo inicia com o “fatiamento”, ou transformação dos parâmetros do modelo 3D em parâmetros de camadas 2D. O objeto, é então formado pela sobreposição das camadas preenchidas com a matéria-prima, através de uma determinada técnica de deposição de material.

Gibson, Rosen e Stucker (2015) ponderam que as origens históricas de desenvolvimento do processo de AM não são muito claras. No entanto, desde o depósito da primeira patente sobre o processo, realizada por Hull (1986), muitas técnicas foram e ainda são desenvolvidas. Algumas destas caíram em desuso ou se tornaram obsoletas, enquanto outras, se sobressaíram e colaboraram para a disseminação e popularidade do processo. Visando contribuir para a padronização dos processos de AM, a norma ISO/ASTM 52900:E (2015), propõe a classificação das tecnologias de AM em sete categorias, listadas no Quadro 2.1. Estes grupos de tecnologia diferenciam-se quanto ao princípio de adição da matéria-prima. Dessa forma, as tecnologias atualmente disponíveis podem ser agrupadas em um destes princípios (MONZÓN et al., 2015; ASTM, 2015; VOLPATO; CARVALHO, 2017).

3 Formas alternativas de aquisição de modelos 3D são Scanners 3D, ultrassonografia 3D, fotogrametria, tomografia computadorizada, microtomografia, ressonância magnética, entre outros (FOGGIATTO; SILVA, 2017).

1	Fotopolimerização em cuba (<i>Vat photopolymerization</i>)
2	Extrusão de material (<i>Material extrusion</i>)
3	Jateamento de material (<i>Material jetting</i>);
4	Jateamento de aglutinante (<i>Binder jetting</i>);
5	Fusão de leito de pó (<i>Power Bed fusion</i>)
6	Adição de material em lâminas (<i>Sheet lamination</i>)
7	Deposição com energia direcionada (<i>Direct energy deposition</i>)

Quadro 2.1 - Categorias das tecnologias para o processo AM
Fonte: Adaptado de ASTM, 2015 e Volpato e Carvalho, 2017.

Dos sete grupos categorizados, o grupo das tecnologias que envolve a extrusão de material é considerado como sendo o de menor complexidade e custo de implantação. A popularidade destas tecnologias se multiplicou a partir de 2010 com a prescrição da patente da tecnologia FDM (*fusion deposition modeling*), sob domínio da empresa Stratasys e que resultou no surgimento de diversas opções de soluções, principalmente envolvendo tecnologias abertas (*open source*) (JONES et al., 2011; TURNER; STRONG; GOLD, 2014).

2.1.1 Tecnologia por extrusão de material

A Figura 2.1 mostra um esboço do princípio de AM por extrusão de material, composto por um bico extrusor e por uma plataforma de construção. Tanto a plataforma quanto o bico, podem realizar deslocamento vertical (eixo z), porém, os deslocamentos no plano x - y , geralmente são realizados pelo bico extrusor.

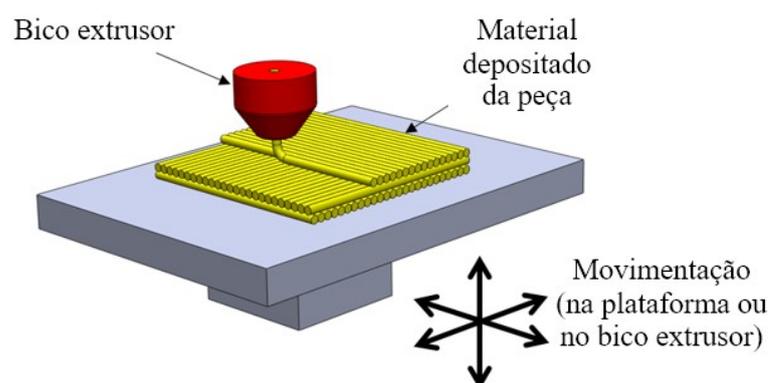


Figura 2.1 - Esboço da tecnologia de AM por extrusão de material
Fonte: Adaptado de Volpato, 2017.

O processo de extrusão ocorre por um simples balanço de massa entre o material que entra e sai do bico extrusor (AGARWALA et al., 1996). Ao mesmo tempo que a matéria-prima é introduzida no bico, esta é compelida a sofrer extrusão e deposição sobre a plataforma. A partir de movimentos do bico no plano x - y , o material é depositado sobre a

base de construção para formar a geometria da camada. Assim que a geometria é formada no plano, há um movimento no eixo z para a formação da próxima camada. O objeto 3D é formado após a construção de sucessivas camadas. Estes movimentos geralmente são acionados por motores de passo controlados por um sistema automatizado (VOLPATO, 2017).

Como o princípio de processamento do material envolve simples extrusão e a movimentação é controlada por um sistema automatizado, a arquitetura e funcionamento de uma impressora que opera com esta tecnologia, não envolve grande complexidade. Por ser simples e acessível, este princípio é bastante adequado para testar novos materiais e por isto, será aqui detalhado.

O sistema de impressão por extrusão de material normalmente opera a partir de uma série de parâmetros, necessários para que o equipamento execute o processo. Volpato (2017) faz uma compilação de um conjunto de variáveis, que interferem diretamente no resultado final do processo de AM por extrusão de material. O Quadro 2.2 exhibe algumas destas variáveis, divididas nas três categorias, operação, máquina e material.

Operação	Máquina	Material
Espessura de camada (t)	Diâmetro do bico	Flexibilidade
Largura do preenchimento (w)	Taxa de alimentação do material	
Velocidade de impressão (V_i)	Dimensão da matéria-prima	
Temperatura de extrusão (T_e)		

Quadro 2.2 - Algumas variáveis do processo de extrusão de material

Fonte: Adaptado de Volpato (2017).

Segundo o autor, estas variáveis são interdependentes e a determinação dos seus parâmetros devem ser avaliados como tal. Alguns destes parâmetros são ilustrados na Figura 2.2. A variável espessura de fatiamento (t) define a altura de construção da camada e interfere na qualidade de adesão do material. Durante a deposição, quanto menor o valor de t , mais o bico comprime o material extrudado. Isto favorece a adesão entre filamentos adjacentes e entre camadas, porém gera maior largura de contorno ou de preenchimento (w). A taxa de deposição de material (A_m) está relacionada à velocidade de impressão (V_i), ou deslocamento do bico. Quanto menor a V_i para uma mesma A_m , pode haver excesso de material depositado e alterações na qualidade superficial da camada. Por outro lado, uma alta V_i acarreta em insuficiente quantidade de material depositado e descolamento de material do substrato. Estas variáveis geralmente são previamente estabelecidas para depois serem utilizadas como

parâmetros para impressão de objetos. Esta atividade geralmente é realizada com auxílio de um software de planejamento de processo CAM (*computer-aided manufacturing*) para AM.

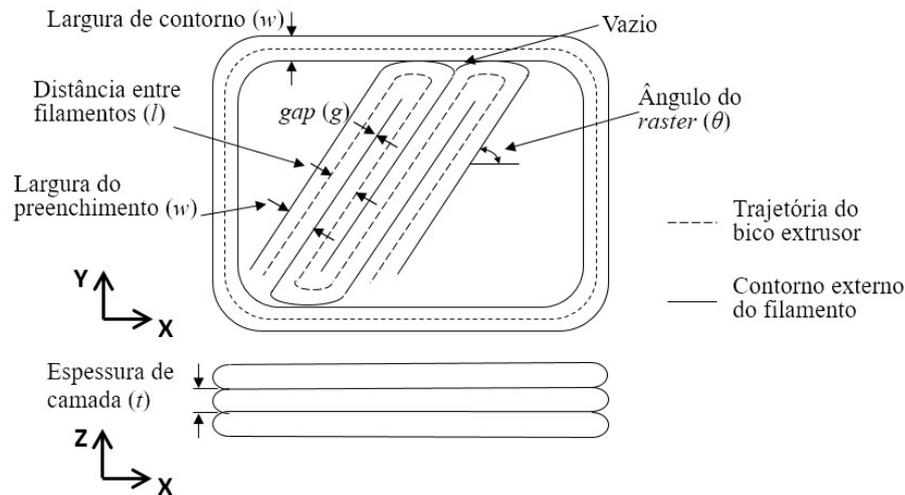


Figura 2.2 - Parâmetros de deposição do processo de extrusão de material
Fonte: Adaptado de Volpato (2007).

As próximas seções discutem outros aspectos referentes a tecnologia de extrusão de material, como às possíveis configurações de alimentação de matéria-prima e particularidades que embasam discussões posteriores sobre adesão entre filamentos e estabilidade dimensional após a deposição.

2.1.2 Formas de alimentação de matéria-prima

Devido a simplicidade de operação deste princípio, qualquer material suscetível a um processo de extrusão, tem potencial de aplicação como matéria-prima nesta tecnologia. Além disso, diversas podem ser as formas pelo qual o material pode ser utilizado. Segundo Gibson, Rosen e Stucker (2015), cada aplicação e forma exige abordagens específicas para alimentação.

A maioria das tecnologias comerciais ou *open source*, utilizam polímeros termoplásticos previamente moldados na forma de um filamento contínuo. Nestes sistemas, exemplificados na Figura 2.3a, o material é impelido por um par de roletes tracionadores para dentro do dispositivo de fusão, onde é aquecido e o próprio filamento atua como êmbolo para extrusão do material fundido por um orifício de extrusão. A deposição geralmente ocorre sobre uma superfície denominada de substrato. Estes filamentos comerciais são fornecidos em bobinas, que permitem a fabricação ininterrupta de peças, enquanto houver material

(TURNER; GOLD, 2015). Casualmente, é possível encontrar sistemas que utilizam matérias-primas na forma de varetas com perfil de cremalheira (Figura 2.3b). A alimentação deste sistema é realizada por um par de engrenagens tracionadoras, que além de evitar escorregamento do filamento durante o tracionamento, permite maior precisão durante a deposição.

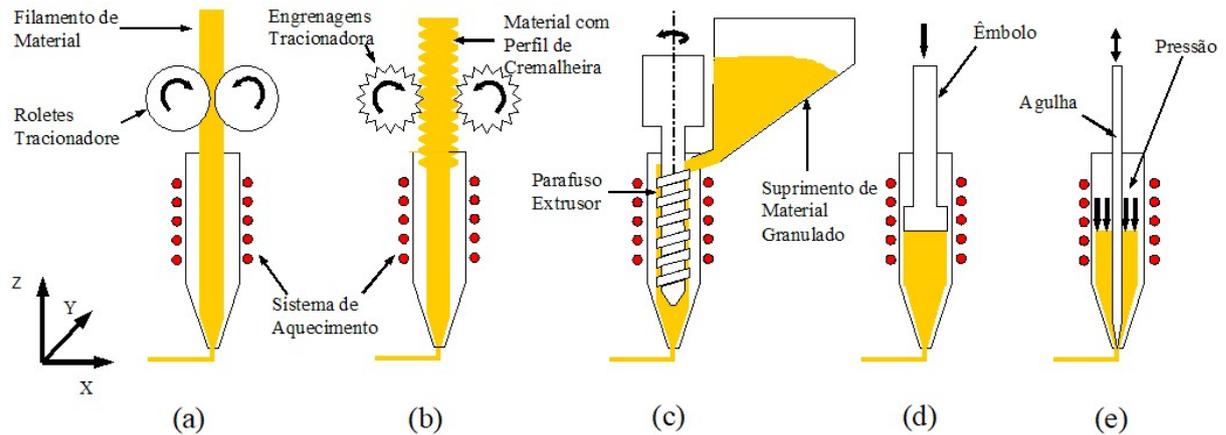


Figura 2.3 - Princípios de alimentação dos processos de extrusão de material: (a) filamento contínuo, (b) varetas com perfil de cremalheira, (c) material processado por parafuso extrusor, (d) êmbolo e (e) pressão, com agulha controladora de vazão

Fonte: Volpato (2017).

Outros dispositivos são adaptados para utilizar a matéria-prima na forma de grânulos ou pó. Tais dispositivos de extrusão podem ser equipados com um parafuso extrusor ou com êmbolo (Figura 2.3c e d), que possibilita uso contínuo de material. Os dispositivos que operam por êmbolo, possuem operação elementar, porém existe a limitação quanto a quantidade de material utilizada. Há ainda alguns dispositivos para materiais pastosos, que atuam com pressão e cujo controle de vazão é realizado por uma agulha controladora de vazão, como mostra a Figura 2.3e.

Volpato et al. (2015) propuseram um sistema de extrusão de polímero por êmbolo, que utiliza matéria-prima na forma granulada (Figura 2.4). Os autores propõem um cabeçote de extrusão, na qual, um pistão impele um volume fixo de grânulos. Com intuito de minimizar efeitos de degradação do material no interior do cilindro de extrusão, o cabeçote foi projetado para aquecer apenas na região próxima ao orifício de extrusão. Para esse fim, um pequeno elemento de aquecimento elétrico, foi localizado próximo ao bico de impressão. Neste trabalho, estudou-se o comportamento do polipropileno (PP) quanto a continuidade do filamento durante a deposição, a aderência entre filamentos adjacentes e a degradação do material durante o processo.

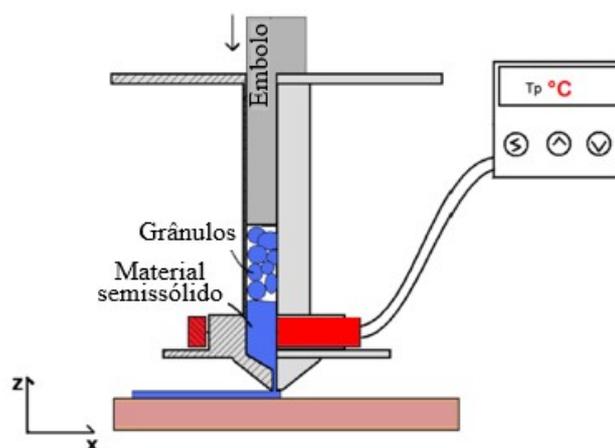


Figura 2.4 - Sistema de extrusão por êmbolo
Fonte: Adaptado de Volpato et al. (2015).

Em outro estudo, Ferreira e Alves (2017) propõem o desenvolvimento de um dispositivo de extrusão para vários tipos de materiais alimentícios, na forma pastosa. O sistema opera um par de engrenagens para movimentar o êmbolo e apesar da obtenção de um dispositivo funcional, os autores consideram que a determinação de uma janela de parâmetros é essencial para a impressão dos corpos de prova.

2.1.3 Adesão entre filamentos

O princípio básico para se obter um objeto coeso nesta tecnologia, está relacionado à qualidade de adesão entre filamentos adjacentes e entre camadas sucessivas. No grupo de tecnologias de extrusão de material, que utilizam polímeros termoplásticos, este fenômeno ocorre por meio térmico. Gibson, Rosen e Stucker (2015) indicam que o aquecimento deve ser suficiente para ativar as superfícies e promover a adesão entre filamentos adjacentes. Se for insuficiente, pode ocasionar uma região frágil, sujeito ao descolamento. Por outro lado, o excesso de calor aumenta a fluidez do material e pode dificultar o controle dimensional do filamento, causando sobreposição de material ou, em determinados casos, geração de bolhas durante a extrusão.

Bellehumeur et al. (2004) propõem, através da Figura 2.5, um mecanismo pelo qual ocorre a adesão entre filamentos adjacentes durante impressões 3D com polímeros termoplásticos. O modelo considera a extrusão da matéria-prima, geralmente realizada a partir de um orifício circular. Segundo os autores, para haver a união entre filamentos adjacentes, as deposições dos filamentos devem ser próximas, como mostra a Figura 2.5a.

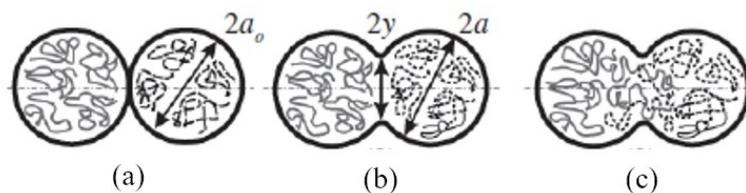


Figura 2.5 - Processo de adesão entre filamentos: (a) filamentos logo após a deposição, (b) formação do *neck* e (c) adesão entre filamentos.

Fonte: Reproduzido de Bellehumeur et al. (2004).

Um fluxo viscoso, causado pela energia térmica do processo e também devido às características do material, resulta na formação de um pescoço (*neck*) entre filamentos, correspondente a cota $2y$ (Figura 2.5b). Finalmente, a adesão acontece pela difusão molecular randômica ou emaranhamento das cadeias poliméricas mais superficiais dos filamentos (Figura 2.5c). O processo de adesão pode ser modelado utilizando abordagens semelhantes ao processo de soldagem de polímeros (BELLEHUMEUR et al., 2004). De acordo com Turner, Strong e Gold (2014), a dimensão do *neck* (dado por $2y$) geralmente é uma medida da qualidade da união entre os filamentos.

Sun, Rizvi e Bellehumeur (2007) realizaram estudos da adesão entre filamentos de camadas sucessivas a partir de corpos de prova com trinta camadas, produzidos com ABS. Os autores compararam a formação do pescoço (*neck*) entre diferentes camadas e observaram maiores valores para $2y$, nas camadas inferiores do que nas camadas superiores. Os autores relacionaram este fenômeno com medidas de temperatura realizadas durante o processo. Estes dados indicaram que as camadas inferiores permaneceram em temperaturas superiores a T_g por maior período de tempo, do que as camadas superiores. Os autores relatam que este histórico térmico do material repercute sobre a dimensão e a resistência final do objeto e que tanto as condições convectivas dentro da câmara de construção como as condições de resfriamento dos filamentos depositados influenciam a qualidade global da adesão entre filamentos de camadas sucessivas.

Os aspectos relatados nas seções precedentes foram baseados na sua maior parte, em estudos com polímeros termoplásticos comerciais, com características adequadas para uso na AM por extrusão de material. Em geral, a síntese destes materiais considera variáveis que resultam em diferentes características, cujo entendimento é relevante para orientar os experimentos de síntese e alcançar o objetivo desta pesquisa.

2.2 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS POLÍMEROS

Os polímeros são materiais encontrados na natureza ou sintetizados a partir de um conjunto de reações químicas. Nos casos de sínteses, as moléculas de componentes denominadas de monômeros, reagem para formar cadeias poliméricas. Para se tornar um polímero, os monômeros se unem através de ligações primárias (fortes ou intramoleculares) para formar as macromoléculas; concomitantemente, diversas macromoléculas em crescimento se agrupam através de interações secundárias (fracas ou intermoleculares), para formar a massa polimérica (BILLMAYER, 1984). Mano e Mendes (2015) definem polímeros como macromoléculas caracterizadas pelo seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares e que possuem unidades químicas ligadas por covalências, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominadas *meros*.

As propriedades de cada material polimérico dependem de diferentes variáveis utilizadas durante a síntese, que afetam o produto final de forma diferente. Em termos de grau de importância, Canevarolo Jr. (2010) coloca que a temperatura, tempo de reação e agitação são consideradas variáveis primárias ao ponto que catalisador, quantidade de reagentes e demais agentes específicos são considerados variáveis secundárias. De qualquer forma, quando submetidos a estes vários fatores, a síntese de um polímero pode resultar em uma gama de materiais, cada um com características bem distintas. Nas próximas seções, serão discutidos conceitos destas características que orientam esta pesquisa. Tais como forças moleculares, funcionalidade, aspectos relacionados aos tipos de cadeias poliméricas, crescimento destas cadeias, tamanho de cadeias e configuração da estrutura molecular no estado sólido.

2.2.1 Ligações intramoleculares e interações intermoleculares

Para que ocorra a polimerização, os monômeros devem possuir mais que dois grupos funcionais (hidroxilas, carboxilas, etc.) ou duplas ligações reativas, que tornam as moléculas suscetíveis a reagirem entre si, para formar cadeias. Portanto, para existir a síntese, é necessário que os monômeros apresentem em sua estrutura química, funcionalidade⁴ maior ou

4 Funcionalidade de uma molécula é o número de pontos reativos (condição favorável para realizar uma ligação). Para que uma molécula ou monômero produza um polímero, é necessário que sua funcionalidade seja ao menos igual a dois (molécula bifuncional). Neste caso, as macromoléculas podem resultar em cadeias lineares. Moléculas polifuncionais (funcionalidade maior que dois) podem produzir uma rede tridimensional, resultando em cadeias reticuladas ou com ligações cruzadas (CANEVAROLO Jr., 2010).

igual a dois. A formação das cadeias poliméricas, dá-se por ligações intramoleculares (primárias), geralmente covalentes, embora outros tipos de ligações possam ocorrer. As forças que originam estas ligações intramoleculares, possuem valores de energia de ligação entre 50 a 200 Kcal/mol e distâncias próximas a 1,5 Å (CANEVAROLO Jr., 2010).

Toda síntese polimérica, também ocasiona o surgimento de interações intermoleculares (secundárias), ou seja, interações dipolo-dipolo ou pontes de hidrogênio, que têm como função, unir as macromoléculas entre si, para formar a massa polimérica. Em termos de energia de ligação, estas interações possuem valores em torno de 5 Kcal/mol com distâncias próximas a 3 Å. Em comparação com os valores apresentados para as ligações intramoleculares, é evidente a maior intensidade das forças primárias em detrimento às forças secundárias. Este fato permite, sob certas circunstâncias, a mobilidade entre macromoléculas e a possibilidade de modelagem da massa polimérica, sem que o material tenha suas propriedades químicas ou físicas alteradas. Estes tipos de polímeros são denominados polímeros termoplásticos, devido à capacidade de, sob determinadas condições, passar gradualmente de um estado sólido a um estado viscoso e retornar ao estado sólido, em um processo reversível. De acordo com Canevarolo Jr. (2010), dois fatores influenciam a atuação das interações secundárias. A primeira é a presença de grupos polares, que geralmente aumentam a intensidade destas interações e a segunda é o aumento da distância entre as macromoléculas, que diminui a interação das forças intramoleculares, característica que está relacionada ao tipo de cadeia.

2.2.2 Tipos de cadeias poliméricas

Em geral, quando as cadeias poliméricas são formadas por um único monômero, o material é denominado homopolímero. Se a cadeia polimérica for resultado da síntese de diferentes monômeros, origina polímeros heterogêneos, usualmente denominados copolímeros. Outra característica é que as cadeias poliméricas podem ser lineares, ramificadas ou cruzadas (ou reticuladas) (SEYMOUR; CARRAHER, 2006).

Uma cadeia linear é constituída apenas por uma cadeia principal. Sua forma permite maior aproximação das macromoléculas e favorece maior intensidade energética nas interações secundárias. Em contrapartida, condicionado aos tipos de monômeros utilizados e/ou aos parâmetros de síntese, algumas cadeias poliméricas podem gerar ramificações durante a síntese. Estas ramificações são prolongamentos formados nas cadeias principais, e podem ser de maior ou menor complexidade. As ramificações distanciam as macromoléculas

e diminuem a intensidade energética das interações secundárias. Este fato resulta em importantes modificações nas propriedades do polímero, como por exemplo, alterações na temperatura de fusão (*melting temperature* - T_m), no grau de cristalinidade e na resistência a tração. Por exemplo, do etileno, é possível obter o polietileno de baixa densidade (*low density polyethylene* - LDPE) e polietileno de alta densidade (*high density polyethylene* - HDPE). Apesar de sintetizadas a partir de um mesmo monômero, apresentam distintas propriedades devido aos diferentes parâmetros de síntese⁵ (MANO; MENDES, 2015).

Por não possuírem ligações cruzadas, tanto os polímeros lineares como os ramificados são denominados polímeros termoplásticos. Isto é, quando estes polímeros são aquecidos ou imersos em um solvente apropriado, a intensidade das interações secundárias é atenuada, permanecendo as ligações primárias intactas e com a respectiva preservação da integridade das cadeias poliméricas. Tal evento, permite o livre deslizamento entre as macromoléculas e eventuais alterações da forma (geometria) da massa polimérica. Quando resfriado ou o solvente é extraído do polímero, as interações secundárias voltam a ocorrer gradativamente e os livres deslizamentos entre macromoléculas são novamente limitados, restringindo a massa polimérica a permanecer na nova forma, mas em um processo que geralmente, pode ser reversível (CANEVAROLO Jr., 2010).

Diferente dos polímeros termoplásticos, os polímeros termorrígidos (ou termofixos) não possuem esta qualidade, o que dificulta seu uso em sistemas extrusão que operam por fusão de materiais. Classificados como polímeros reticulados, os polímeros termorrígidos são formados a partir de reações com monômeros polifuncionais (funcionalidade maior que dois). Nestes casos, há ocorrência de ligações primárias entre as cadeias poliméricas. Estas ligações são denominadas de cruzadas ou reticulares e impedem o livre deslizamento entre as macromoléculas, mesmo quando aquecidas ou imersas em solventes apropriados. Dessa forma, pode-se afirmar que estes materiais são infusíveis e insolúveis. Quando estes polímeros são submetidos ao aquecimento progressivo, há o comprometimento da integridade das cadeias poliméricas, uma vez que as ligações primárias são permanentes e não voltam a coexistir. Esta situação leva a degradação do material. A Figura 2.6 ilustra, de maneira esquemática, os tipos de cadeias lineares (a), ramificadas (b) e de cadeia reticulada (c).

5 Devido ao alto grau de ramificações, e maior distanciamento entre as macromoléculas, o polietileno de baixa densidade (*low density polyethylene* - LDPE) apresenta T_m , porcentagem de semicristalinidade e resistência a tração próximos a 110°C, 60% e 10 MPa respectivamente, enquanto que o polietileno de alta densidade (*high density polyethylene* - HDPE), que possui baixo grau de ramificações, apresenta valores próximos a 135°C, 90% e 29 MPa.

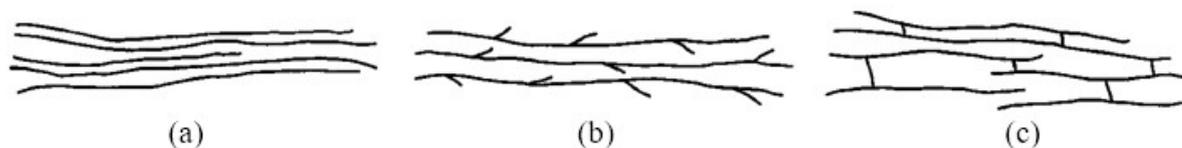


Figura 2.6 - Tipos de cadeias poliméricas: (a) linear, (b) ramificada e (c) reticulada

Fonte: Adaptado de Mano e Mendes (2015).

2.2.3 Crescimento de cadeias poliméricas

Em geral, a síntese ou o processo de crescimento das cadeias poliméricas pode ocorrer de três formas: através da polimerização em cadeia, por abertura de anel ou da polimerização em etapas (condensação). Por exemplo, em sínteses que envolvem a glicerina, a reação ocorre por etapas, pois consiste na condensação dos grupos hidroxila (-OH), presentes na molécula de glicerol⁶, com ácidos carboxílicos (SEYMOUR; CARRAHER, 2006). Estas reações, denominadas também como reação de esterificação, geram água ou outro subproduto e tem como resultado, a formação de um polímero denominado poliéster.

Na síntese por condensação, os materiais reagem entre si simultaneamente, ou seja, já nos instantes iniciais há uma grande probabilidade de não haver mais monômeros sem reagir, mas sim pequenos grupos reagidos. Conforme a reação avança, estas pequenas cadeias poliméricas reagem com outras cadeias, resultando no crescimento das macromoléculas (ou propagação) de forma autônoma e em etapas. A propagação de macromoléculas maiores se dá até um dado instante, quando não há mais grupos funcionais para reagir ou quando ocorrem impedimentos estéricos, que bloqueiam a esterificação, embora tais grupos funcionais ainda possam existir (BILLMAYER, 1984).

Diversas são as técnicas de caracterização utilizadas para a determinação da conversão de grupos funcionais em cadeias poliméricas. Entre estas inclui-se a técnica de infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier transform infrared* - FTIR). Eventualmente, quando se deseja conhecer a evolução de uma reação química, esta técnica permite, de forma relativa, comparar a redução ou aumento da quantidade de grupos reagidos com grupos que não reagem no decorrer da síntese (CANEVAROLO Jr., 2010).

Segundo Canevarolo Jr. (2010), os principais fatores que afetam as sínteses por etapas são: temperatura, tempo de reação, quantidade molar dos reagentes e funcionalidade dos monômeros. O aumento de temperatura aumenta a energia de ativação e fornece ao

⁶ O glicerol ou propanotriol refere-se ao composto químico (C₃H₈O₃) e é nomeado como propano-1,2,3-triol.

sistema, uma crescente taxa de conversão. Por exemplo, em polimerizações envolvendo a glicerina, se a taxa de conversão for muito alta, devido à característica polifuncional e a alta quantidade de grupos hidroxila, o material pode atingir um estado denominado ponto gel. Nesta situação, o material rapidamente se torna termorrígido. Para evitar esta situação, recomenda-se cuidados na seleção dos monômeros, quantidades e controle da temperatura.

O tempo de reação influencia no tamanho das cadeias poliméricas, já que períodos maiores permitem a obtenção de polímeros com macromoléculas maiores. Contudo, reações de síntese prolongadas em altas temperaturas também podem resultar em quebra de ligações primárias e degradação do material polimérico (SEYMOUR; CARRAHER, 2006). Nestes casos, a caracterização por análise termogravimétrica (*thermogravimetric analysis* - TGA), pode auxiliar na comparação da taxa de degradação térmica entre diversos polímeros sintetizados. Nesta análise, a estabilidade térmica do material é associada a uma perda de massa de aproximadamente 10% (CANEVAROLO Jr., 2010).

A presença de catalisadores normalmente aumenta a energia de ativação de ligações entre grupos funcionais. Consequentemente, há formação mais rápida de macromoléculas através de grupos reagidos. Contudo, para uma determinada quantidade de monômeros, há uma determinada quantidade de catalisador em que a velocidade de reação é máxima. Acima desta quantidade de catalisador, a velocidade não se altera (CANEVAROLO Jr., 2010).

A taxa molar influencia na forma como os grupos funcionais interagem. Para uma concentração equimolar, onde todos os monômeros da reação possuem o mesmo número de grupo funcionais, existe a probabilidade de todos os grupos funcionais dos monômeros reagirem. Por outro lado, se a taxa não for estequiométrica, mas em excesso para um dos componentes, o grupo funcional em excesso não reage e se mantém presentes no polímero, com o fim da reação (SEYMOUR; CARRAHER, 2006).

Em relação à funcionalidade, em via de regra, se todos os monômeros forem bifuncionais, a síntese resulta em um polímero termoplástico. No entanto, caso ocorra a adição de um monômero poli funcional, a reação pode resultar em um polímero termorrígido (CANEVAROLO Jr., 2010). Contudo, combinações considerando diferentes razões molares podem fugir à regra e resultar em polímeros termoplásticos (BAHARU et al., 2015).

2.2.4 Tamanho de cadeias poliméricas

Segundo Billmayer (1984), um dos aspectos mais importantes e que influencia nas propriedades físico/químicas de polímeros é o conhecimento e o controle da massa molar

(MM), ou tamanho das macromoléculas. Canevarolo Jr. (2010) pontua que, quando este valor é superior a $2,5E5$ g/mol (Daltons), as cadeias poliméricas são consideradas de altíssima MM. Para valores menores, mas acima de 10.000 g/mol, as cadeias são simplesmente nomeadas poliméricas e para valores até 1.000 g/mol, são designadas como oligômeros (geralmente na forma de resinas viscosas antes da cura). O autor cita os tipos de MM e as diversas técnicas para sua determinação, contudo salienta o frequente uso da técnica de cromatografia por exclusão de tamanho (*size exclusion chromatography* - SEC).

2.2.5 Estrutura molecular no estado sólido

Outra característica importante é como as cadeias moleculares formam a massa sólida, podendo ser desordenado (fase amorfa) ou ordenada, regular e repetitiva (fase cristalina). Polímeros semicristalinos são formados quando existe a ocorrência de domínios geometricamente regulares ou então, quando átomos substituintes ou grupos funcionais da cadeia principal são suficientemente pequenos a ponto de manter um espaçamento regular e que configurem uma estrutura ordenada em virtude de seu pequeno tamanho (CANEVAROLO Jr., 2010; BILLMAYER, 1984). Tal como acontece com a maioria dos materiais cristalinos (como por exemplo nos diamantes), os polímeros semicristalinos⁷ são resistentes, mas frágeis. Contudo, quando as macromoléculas são muito grandes ou não são regularmente dispostas, devido a presença de alguma ramificação na cadeia polimérica, surgem regiões menos ordenadas referenciadas como regiões amorfas e responsáveis por permitir certa flexibilidade à massa polimérica. A maioria dos polímeros contém regiões amorfas e cristalinas e que proporcionam simultaneamente, flexibilidade e resistência (SEYMOUR; CARRAHER, 2006). Na ocorrência de material amorfo, a probabilidade de falha frágil é reduzida na medida em que a MM das macromoléculas aumenta (BILLMAYER, 1984).

Um dos ensaios de caracterização, utilizados para identificar a estrutura molecular no estado sólido das macromoléculas é a difratometria de raios-X (*X-ray diffraction* - XRD). Este método utiliza interferência da radiação eletromagnética com as macromoléculas do polímero para investigar a existência de cadeias ordenadas. Se estas estruturas estão dispostas num

⁷ Na prática, o mais comum é a ocorrência de polímeros semicristalinos que polímeros totalmente cristalinos. Isto porque geralmente os retículos cristalinos geralmente se apresentam envoltos em 40% a 70% de material amorfo e, resultam em duas fases, amorfa e cristalina (CANEVAROLO Jr., 2010).

arranjo ordenado, as interferências revelam picos acentuados indicando a presença de regiões cristalinas (CANEVROLO Jr., 2010).

2.2.6 Comportamento térmico dos polímeros termoplásticos

De acordo com Seymour e Carraher (2006), os polímeros termoplásticos amorfos ou semicristalinos podem sofrer transições e se tornar gradualmente moldáveis em um processo reversível. O aquecimento progressivo em um material polimérico sólido, fornece energia suficiente para atenuar as forças destas interações e aumentar o livre deslizamento entre cadeias poliméricas. Já o resfriamento gradativo, faz com que as forças destas ligações se intensifiquem novamente, diminuindo livre deslizamento, até tornar os materiais novamente sólidos (SEYMOUR; CARRAHER, 2006).

Uma técnica utilizada para identificar e avaliar estes eventos térmicos é a análise por calorimetria diferencial de varredura (*differential scanning calorimeter* - DSC). Este método permite identificar diferentes transições térmicas do material. Para tanto, uma taxa de fluxo de calor é aplicada sobre uma amostra de polímero e sobre uma referência, em função da temperatura. A variação diferencial do fluxo de calor entre a amostra e a referência é representada por uma curva em um gráfico. As temperaturas são plotadas no eixo x do gráfico e a diferença de fluxo de calor que passa entre a amostra e a referência é plotada no eixo y . Nesta análise, dois cadinhos de alumínio, um com amostra e outro vazio (definido como referência), são utilizados. O cadinho com amostra pode conter até 20 mg do polímero. Duas resistências geram fluxos de calor que passam pelos dois cadinhos e as potências (mW) necessárias para aquecer as resistências, são medidas em função da temperatura. Dois termopares registram estas temperaturas e enviam os sinais para um controlador. Este por sua vez, faz a leitura e comanda, separadamente, a potência necessária para aquecer os dois cadinhos, procurando manter a mesma temperatura em ambos. A potência (que gera uma taxa de fluxo de calor) fornecida aos dois cadinhos é continuamente registrada e a diferença plotada. Quando a amostra exhibe uma transição térmica, a potência para aquecimento do cadinho com amostra é ajustada para manter as duas temperaturas iguais e o evento térmico é registrado na curva, devido à diferença de potência fornecida. Durante a ocorrência do evento térmico, a curva registra uma região de inflexão. A partir da determinação do ponto médio desta inflexão, define-se a temperatura que diz respeito a esta ocorrência. Por meio de curvas de aquecimento e de resfriamento, é possível identificar a capacidade calorífica (*heating capacity* - C_p) e eventos térmicos como a de temperatura de transição vítrea (*glass transition*

temperature - Tg) e a temperatura de fusão (*melting temperature - Tm*). A *Tg* é uma propriedade que ocorre em uma faixa de temperatura, que não envolve energia de calor latente. Por conta disto, essa propriedade é denominada transição de segunda ordem. Abaixo de uma determinada *Tg*, a energia fornecida é insuficiente para alterar as interações intermoleculares, ou seja, os materiais poliméricos não possuem energia suficiente para rearranjar suas cadeias. Com o progressivo aumento de temperatura acima da *Tg*, as cadeias se tornam gradativamente móveis e o polímero cada vez mais plástico, até atingir um estado viscoso, que altera sua forma (KESSLER, 2004).

Em materiais semicristalinos, retículos cristalinos podem se apresentar envoltos de material amorfo na matriz polimérica e as curvas de aquecimento e de resfriamento apresentam outros eventos térmicos além da *Tg*. Ao aquecer ou resfriar uma amostra semicristalina um evento de cristalização exotérmico e reordenação dos retículos pode ocorrer próximo à *Tg*. A forma como este evento se apresenta na curva pode ser um vale ou um pico acentuado e que depende da direção de fluxo exotérmico, geralmente indicado no eixo *y*. O ponto mínimo (ou máximo), é denominado temperatura de cristalização (*crystallization temperature - Tc*). A reordenação implica em contração do material. Após passar por este evento, com o aumento da temperatura, o material tende a fundir. Este evento é representado por um vale ou um pico cujo ponto mínimo (ou máximo) é a *Tm*. Esta transição é denominada de primeira ordem por envolver calor latente e qualquer energia adicionada ao polímero é absorvida para fusão dos cristais (SEYMOUR; CARRAHER, 2006).

Particularmente, em processos de AM por extrusão de material, a presença de retículos cristalinos é indesejada devido a dois motivos principais. Primeiro, a repentina mudança de fase, do estado sólido para um estado semilíquido, dentro de uma abreviada faixa de temperatura (*Tm*) resulta em um amolecimento súbito do material e impede a formação de filamentos regulares. Isto dificulta a adesão e formação de camadas do objeto. O segundo motivo está relacionado às contrações devido a *Tc* no resfriamento, que resultam em distorções e alteram a geometria final do objeto (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015).

Conforme observado nos parágrafos anteriores, as características desejadas de um polímero são definidas pela escolha de diversas variáveis e dos monômeros utilizados durante a síntese polimérica. Como esta pesquisa tem como premissa, o uso da glicerina como monômero, a seção seguinte apresenta uma concisa contextualização sobre o problema gerado pelo seu excedente e características do coproduto, intrínsecas ao processo de produção do biodiesel.

2.3 BIODIESEL E GLICERINA

Atualmente, o biodiesel é o biocombustível mais utilizado globalmente (KNOTHE et al., 2011; SCHIRMER et al., 2016). Segundo a *European Biodiesel Board* (2017), em pouco mais de dez anos, o continente europeu, mais que duplicou sua produção e consumo, com um salto de 5,6 milhões de metros cúbicos (4,9 milhões de toneladas) em 2002, para 12 milhões de metros cúbicos (10,4 milhões de toneladas) em 2013. Segundo a organização, esta estratégia é considerada importante para a independência ao óleo mineral importado, além da redução nas emissões de poluentes.

Por motivos similares, dados do *National Biodiesel Board* (2017), demonstram crescimento expressivo da produção de biodiesel nos EUA, indicando expansão de 0,9 milhões de metros cúbicos (250 milhões de galões) em 2006, para 11 milhões de metros cúbicos (2,9 bilhões de galões) em 2016.

No Brasil, as metas iniciais do Programa Nacional para Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) facultou em 2005, a adição de 2% (em volume) de biodiesel ao diesel fóssil - combustível então denominado B2. Esta fração se tornou obrigatória em 2008, refletindo em uma produção 1,2 milhões de metros cúbicos para aquele ano. Em 2016, o país produziu 3,8 milhões de metros cúbicos para atender a 5% de adição (B5) e atualmente, a mistura está em 8% (B8), sendo previsto aumento gradual até 10% (B10) para 2019 (RODRIGUES, 2006; COSTA; PEREIRA; ARANDA, 2010; BRASIL, 2014; BRASIL, 2016).

A inserção do biodiesel na matriz energética de muitos países trouxe um excesso de oferta de glicerina comercial. Como consequência, produziu redução tanto nos preços da glicerina loira quanto da glicerina purificada, conforme mostra a Figura 2.7 (QUISPE; CORONADO; CARVALHO Jr., 2013).

Quimicamente, Knothe et al. (2011) definem biodiesel como “um combustível composto de mono-alquil ésteres obtidos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais”. A principal rota de conversão dos ácidos graxos em biodiesel é uma reação denominada transesterificação (ou alcoolize⁸).

8 Denominada assim, pois além de utilizar ácidos graxos como reagente, também emprega um álcool de cadeia curta.

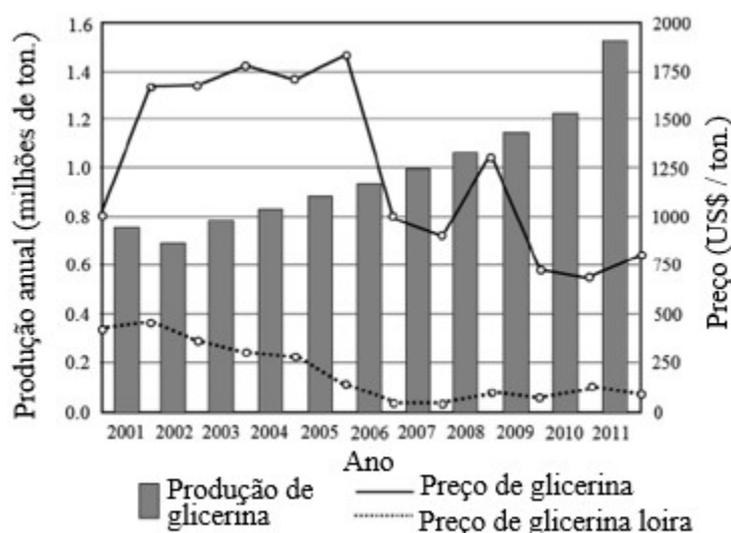


Figura 2.7 - Produção e preço da glicerina refinada e loira
Fonte: Adaptado de Quispe, Coronado e Carvalho Jr. (2013).

A transesterificação ocorre sobre os triglicerídeos, que são formados por moléculas de glicerol, unidas a ésteres. A reação de transesterificação usualmente transcorre com auxílio de um álcool. As moléculas de ésteres são transferidas das moléculas de glicerol e ligam-se às moléculas do álcool em uma reação reversível. O produto principal desta reação é o biodiesel, ou uma substância denominada de mono-álquil ésteres etílicos ou metílicos⁹. Como possui características e desempenho similar ao do combustível fóssil, o biodiesel pode ser utilizado como combustível em substituição ao óleo diesel.

A literatura eventualmente reporta o uso de ácidos graxos utilizados diretamente como combustíveis em motores de combustão interna. Entretanto, o seu uso causa diversos problemas operacionais ao motor. Isto porque, devido à presença da molécula de glicerol nos ácidos graxos, a viscosidade cinemática destes componentes é cerca de uma ordem de grandeza superior ao diesel fóssil. Quando carburados, esta alta viscosidade causa atomização irregular do combustível e provoca formação de incrustações e depósitos nas partes internas dos motores. (POULTON, 1994; KNOTHE et al., 2011).

A transesterificação é demonstrada na Figura 2.8. Esta reação utiliza um catalisador ácido ou básico¹⁰. A figura também descreve os reagentes: triglicerídeos (gorduras animais ou óleos vegetais), o álcool de cadeia curta (identificados por R⁴) e os ésteres (R¹, R² e R³),

9 Geralmente, por questões de rendimento, a reação de transesterificação em grande escala utiliza o metanol. Após esta reação, a substância formada é denominada de biodiesel, por apresentar semelhança funcional com o combustível fóssil e determinado por normas ASTM (KNOTHE et al., 2011).

10 Novamente por questões de rendimento, o catalisador mais utilizado é uma base, geralmente o NaOH.

inicialmente unidos à molécula de glicerol. Após a reação, o produto resulta em uma solução em duas fases.

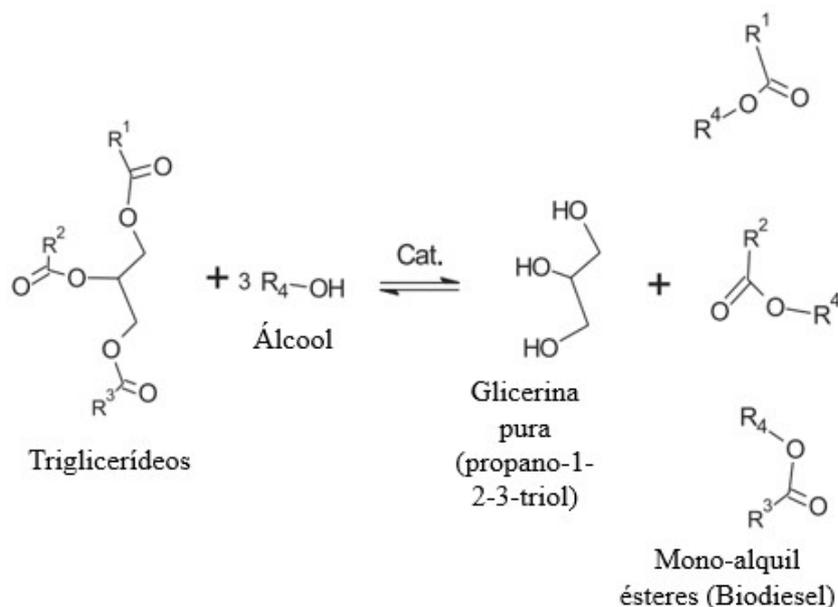


Figura 2.8 - Reação de transesterificação de triglicerídeos

Fonte: Reproduzido de Lôbo, Ferreira e Cruz (2009).

A fase menos densa, carrega os mono-álquil ésteres (etílicos ou metílicos), denominados como biodiesel. A fase mais densa compreende em coprodutos denominados de glicerina loira ou glicerina bruta. Devido à alta densidade e polaridade do glicerol, esta fase carrega a maior parte do álcool excedente, água, catalisador, sabões, sais e outras impurezas presentes nos reagentes iniciais. Este coproduto se apresenta com cores alterando entre amarelo claro a castanho escuro, substancialmente diferente de outros tipos de gliceras comercialmente encontradas após purificação (KNOTHE et al., 2011; QUISPE; CORONADO; CARVALHO Jr., 2013; GHOLAMI; ABDULLAH; LEE, 2014; LUO et al., 2016).

A literatura relata diversos processos de purificação de glicerina loira ou bruta, com a possibilidade de obter graus de pureza acima de 99%. Após este processo, o composto pode ser comercialmente encontrado com diferentes graus de purificação, sob as denominações de glicerina USP (*United States pharmacopeia*) ou glicerina PA (*pro analysis*). Estes produtos diferem em seu conteúdo de água e outros componentes, como mostra a Tabela 2.1. A glicerina USP se aplica a produtos para fins comerciais como alimentos, cosméticos ou fármacos, enquanto que a glicerina PA é destinada para pesquisa em laboratórios (KNOTHE et al., 2011; SEQUINEL, 2013).

Tabela 2.1 - Características gerais da glicerina loira, USP e PA

Parâmetro	Glicerina loira	Glicerina USP	Glicerina PA
Proporção de $C_3H_8O_3$ [%]	60 – 80	95,9 – 99,1	99,5 – 99,9
Umidade [%]	15 – 35	0,14 – 0,8	0,11 – 0,29
Cinzas [%]	1,5 – 2,5	0,054	< 0,005
Saponáceos [%]	3,0 – 5,0	0,1 – 0,16	0,04 – 0,07
Acidez [PH]	0,7 – 1,3	0,1 – 0,16	0,04 – 0,07

Fonte: Gholami, Abdullah e Lee (2014).

Segundo Sequinel (2013), recentes tendências apontam para o emprego de óleos de baixa qualidade e alto teor de ácidos graxos livres, tais como óleo de fritura reciclados. Estes reagentes resultam em coprodutos que carregam odores e cores, que os diferenciam em termos de qualidade, da glicerina loira ou bruta, obtidas com óleo vegetal ou gordura animal. Isto torna os processos de purificação mais complexos e onerosos (Knothe et al., 2011). O autor afirma que, a falta de padronização para produção do biodiesel e purificação da glicerina loira ou bruta é outro fator que prejudica o mercado da glicerina e amplia o desequilíbrio comercial do coproduto. Contudo, Quispe, Coronado e Carvalho Jr. (2013) colocam que o uso da glicerina, como monômero para produção de polímeros, pode contribuir para a redução dos problemas gerados devido a este desequilíbrio comercial.

2.4 POLÍMEROS DE GLICERINA

Sínteses de resinas utilizando o composto químico glicerol ($C_3H_8O_3$) e os monômeros: ácido tartárico e anidrido ftálico, são relatadas desde o século passado (KIENLE; HOVEY, 1929). As próximas seções apresentam o estado da técnica para reações poliméricas de glicerina com os monômeros: ácido e anidrido ftálico - AF ($C_8H_4O_3$), ácido adípico - AA ($C_6H_{10}O_4$), e ácido oxálico - AO ($C_2H_2O_4$) e que norteiam esta pesquisa. Em sua grande maioria, estas sínteses baseiam-se em simples reações, ou seja, em única etapa. Pesquisas envolvendo síntese de polímeros termoplásticos com outros componentes também são citados.

2.4.1 Polímeros sintetizados com glicerina e ácido ou anidrido ftálico

O anidrido ftálico é um material de fonte fóssil frequentemente utilizado pela indústria química. Este composto é descrito como um anidrido dicarboxílico aromático e é frequentemente comercializado em forma cristalizada. Ocasionalmente também pode ser encontrado na forma de ácido ftálico, que após desidratação, converte-se em anidrido

(SEYMOUR; CARRAHER, 2006). Segundo Guimarães et al. (2007), os ésteres obtidos a partir do anidrido ftálico possuem diversas aplicações, como por exemplo, corantes, inseticidas e plastificantes. A Figura 2.9, mostra a reação de condensação entre uma molécula de glicerol e uma de anidrido ftálico, através da esterificação dos grupos funcionais: hidroxila presentes no glicerol e da carboxila presentes no anidrido ftálico, formando uma célula unitária de poliéster.

Na reação, observa-se que uma hidroxila primária (-OH) da molécula de glicerol reage com o grupo carboxílico (-CO) do anidrido ftálico, formando uma célula unitária do poliéster e liberando uma molécula de água (H₂O) como subproduto. Os radicais (R) indicam três pontos reativos ou condição favorável para continuidade da reação de polimerização.

Poliésteres termorrígidos comerciais, sintetizados a partir destes dois monômeros possuem registros de patente desde o início do século passado. O documento norte americano US1208330 (CALLAHAN, 1914) descreve a obtenção de uma resina termorrígida a partir da reação de glicerina com o anidrido ftálico, na razão molar 1:2, respectivamente. O documento descreve a obtenção de uma resina, solúvel em acetona, mas que ao passar do seu estado gel, subitamente se torna termorrígido. Segundo o autor, este evento ocorre pelo aquecimento contínuo da solução em temperaturas acima de 180°C, por um determinado período de tempo.

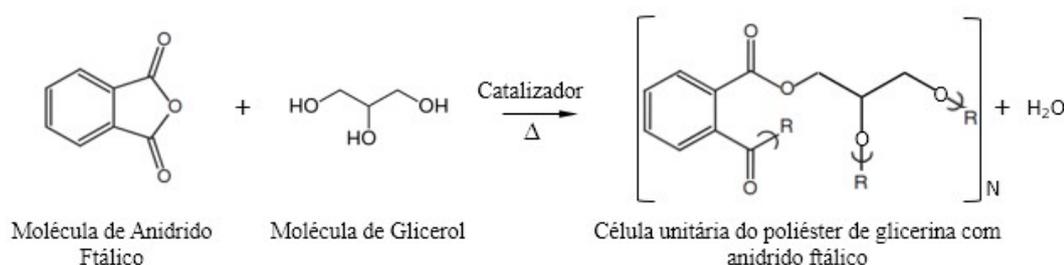


Figura 2.9 - Polimerização de glicerol com anidrido ftálico

Fonte: Adaptado de Callahan (1914).

Em seguida, com o aumento de temperatura acima de 180°C, a resina subitamente endurece, tornando-se infusível e inerte ao solvente.

Em outro documento de patente norte americana US1634969 (WRIGHT, 1927), relata-se a mesma síntese, porém com alteração no procedimento de reação para evitar a gelificação e assim, modificar a forma como ocorre a cura da resina. Essa alteração interrompe a reação de polimerização instantes antes do ponto gel e facilita a aplicação do material em campo como revestimento de superfícies. Depois de patenteado, este material foi comercializado pela empresa General Electric sob o nome comercial de Glyptal (KIENLE;

HOVEY, 1929). Apesar do uso da glicerina e do AF nestas invenções, a obtenção de um material termorrígido diverge dos objetivos desta pesquisa.

Após a recente oferta de glicerina no mercado, diversos trabalhos surgiram com o intuito de investigar reações poliméricas envolvendo o anidrido ftálico e ácido ftálico e, eventualmente, propor aplicações para os polímeros obtidos. Neste sentido, Guimarães et al. (2007) produziram poliésteres por policondensação entre glicerina e ácido ftálico, utilizando como catalisador, dilaurato de dibutil-estanho. Neste estudo, utilizou-se três diferentes razões molares de glicerol e ácido ftálico (2:2; 2:3; 2:4). Inicialmente, os monômeros foram misturados a 120°C sob agitação constante. Após a dissolução dos reagentes, adicionou-se 0,15 % (em peso) do catalisador dilaurato de dibutil-estanho e aumentou-se a temperatura até 160 °C e manteve-se este estado por uma hora. Em seguida, o material foi seco sob vácuo a 50 °C. Os resultados obtidos por FTIR confirmaram a esterificação de glicerina pelo ácido ftálico. Os resultados de DSC não indicaram cristalinidade, embora resultados de XRD indicaram cristalinidade muito incipiente para os polímeros contendo quantidades mais elevadas de ácido ftálico (2:4). Os resultados de microscopia eletrônica demonstraram alta homogeneidade para todos os polímeros preparados. Segundo os autores, a policondensação produziu um poliéster com boa estabilidade térmica a temperaturas de síntese abaixo de 200°C. Contudo os resultados foram inconclusivos quanto a termoplaticidade.

Carvalho et al. (2010) obtiveram poliésteres a partir de soluções de glicerina e uma mistura, na razão (1,5:1,0), do ácido ftálico e de seu isômero, o ácido tereftálico, em três diferentes razões molares (0,25:0,75; 0,50:0,50 e 0,75:0,25). Inicialmente, a glicerina foi aquecida a 70°C sob constante agitação. Após adicionar os ácidos, a solução foi aquecida até 120°C. Ao atingir esta temperatura, foram acrescentadas duas gotas de catalisador dibutildilaurato de estanho e em seguida, a temperatura foi elevada a 200° C. Os polímeros sintetizados apresentaram boa estabilidade térmica, quando analisados por TGA e DSC, principalmente com o aumento proporcional de ácido tereftálico (0,25:0,75). Os resultados de XRD mostram os polímeros semicristalinos e as micrografias indicaram a presença de uma superfície mais lisa, quando utilizado maior quantidade de ácido ftálico. Além disso, os resultados sugerem que as cadeias principais associadas às ligações de hidrogênio nos grupos residuais (-COOH), favorecem o empacotamento de retículos cristalinos e reduzem a mobilidade das mesmas, característica de polímeros termorrígidos.

Fiuza et al. (2010) demonstraram a síntese de poliésteres a partir glicerina e do ácido ftálico, previamente sulfonado. Os materiais foram caracterizados por DSC, TGA, FTIR, MEV e XRD. Os resultados indicaram efetiva sulfonação do ácido. A presença dos grupos

sulfônicos promoveu fortes alterações na estrutura do novo material, tornando-o cristalino. Segundo os autores, o poliéster produzido a partir do ácido ftálico sulfonado reuniu características de grupos condutores que os potencializam para aplicação em grupos eletrólitos de pilhas, combustível de membrana trocadora de prótons e membranas para separação de gases.

Em outro estudo, para o desenvolvimento de compostos derivados a partir de fibras naturais, Moura et al. (2012) também reagiram glicerina com o ácido ftálico na razão molar 1:1, a temperatura de 160 °C, por duas horas sob agitação magnética constante. Nenhum catalisador foi adicionado e, em seguida, a solução foi levada a uma estufa por duas horas a 103 °C. Ao final, a solução foi resfriada à temperatura ambiente. A curva de TGA correlacionou estabilidade térmica até 377 °C e a de DSC apresentou um pico endotérmico, contudo esta curva indicou que as condições de reação não resultam em uma fase sólida.

2.4.2 Polímeros sintetizados com glicerina e ácido adípico

Além do anidrido ftálico, o ácido adípico também aparece frequentemente na literatura como outro monômero utilizado em reações de polimerização com a glicerina. Este ácido dicarboxílico saturado, geralmente é obtido de fontes fósseis e comercialmente encontrado na forma cristalina, inodoro e de cor branca. Este composto é utilizado na preparação de ésteres monoméricos e poliméricos e é uma das matérias-primas básicas para a produção de poliamidas, principalmente o nylon-6,6 (SATO et al., 1998). A Figura 2.10 apresenta a reação de polimerização entre uma molécula de glicerol com o ácido adípico. Observa-se a esterificação de uma hidroxila primária (-OH) do glicerol, que reage com um dos dois grupos carboxílicos (-CO) do ácido adípico, formando uma célula unitária do poliéster e liberando uma molécula de água (H₂O) como subproduto.

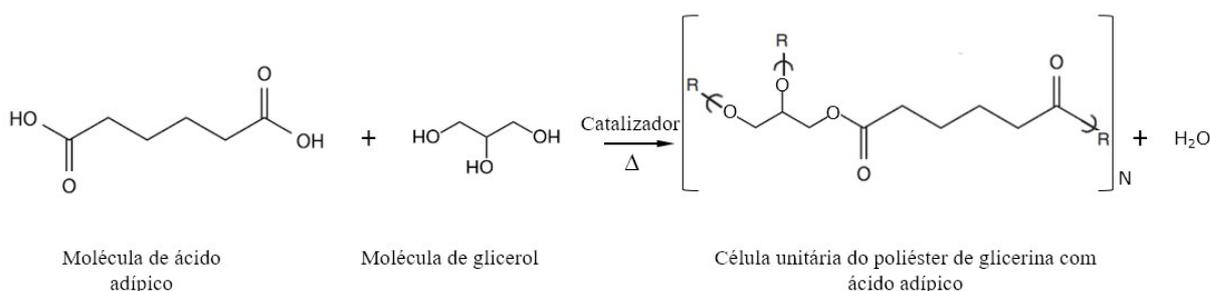


Figura 2.10 - Polimerização de glicerol com ácido adípico

Fonte: Adaptado de Stumbé e Brunchmann (2004).

Os primeiros registros de poliésteres hiper-ramificados com massa molar e propriedades controladas a partir de glicerina e ácido adípico foram relatados por Stumbé e Brunchmann (2004). Os monômeros foram reagidos na presença de catalisadores de estanho, nas razões molares 1:1,0; 1:1,2; 1:1,5; e 1:2 com diferentes períodos de reação. Os componentes foram adicionados em um balão de vidro com três bocas, sendo uma destas utilizada para insuflar gás nitrogênio e outra conectada a um condensador de Claisen, com adaptador de vácuo. A mistura foi fundida a 100 °C, sob atmosfera de N₂ com agitação constante. A temperatura foi então elevada para 150 °C, quando então, adicionou-se 0,15 % (em peso) de óxido de dibutil-estanho e a pressão, reduzida para 100 mbar, a fim de iniciar a reação de policondensação. A água formada durante a reação foi retirada por destilação para o deslocamento da reação de esterificação e uma conversão mais elevada. A fim de evitar atingir o ponto de gelificação do sistema, foram retiradas amostras regularmente, para monitorar o aumento da viscosidade. Os poliésteres hiper-ramificados obtidos foram avaliados por SEC e MNR, a fim de determinar as massas molares e graus de ramificação. Os resultados, demonstraram um poliéster com massa molar significativamente elevada, sem atingir o ponto de gel. Esta constatação foi obtida em função da constante retirada de amostras e do controle do tempo da reação, tornando-o particularmente atraente para aplicações industriais. Além disso, o controle do tempo de reação evitou a excessiva formação de ligações cruzadas, com ramificações da ordem de 48%. Os resultados evidenciaram a presença de vários grupos funcionais terminais (-COOH, -OH e unidades lineares) dentro da mesma macromolécula e que permite alterações químicas de acordo com a aplicação desejada. Contudo Stumbé e Brunchmann (2004) não deixam claro se o material é termorrígido, termoplástico ou ainda se é sólido em única fase na temperatura ambiente, apenas consideram sobre o uso do componente como insumo reações de polimerização.

Brioude et al. (2007) também utilizaram os monômeros glicerina e ácido adípico para obtenção de poliésteres termorrígidos. O método utilizado foi similar ao descrito por Stumbé e Brunchmann (2004). Ao final dos experimentos, amostras foram analisadas como filmes finos, com o objetivo de confirmar a eficácia do processo de esterificação de glicerina para obtenção do poli (adipato de glicerol). Para a análise estrutural, resultados foram obtidos a partir de XRD e FTIR. O comportamento térmico foi avaliado pelas análises de DSC, TGA e DTA e por último, obteve-se imagens utilizando MEV. Segundo os autores, a polimerização obtida a partir destes monômeros provou ser um método eficiente para a produção de novos poliésteres. Os materiais apresentaram boa estabilidade térmica (até 390°C). Os resultados de DSC e de XRD sugeriram materiais amorfos, embora o estudo sugira a organização estrutural

cristalina para amostras que contêm maiores quantidades de ácido adípico. Os autores concluem o estudo afirmando que estas características permitem a utilização destes poliésteres em substituição a resinas termorrígidas.

Moura et al. (2012) sintetizaram poliésteres, utilizando os monômeros glicerina e ácido adípico na razão molar 1:1 e glicerina, ácido adípico e ureia na razão molar 2,5:3,0:0,5. Os reagentes foram misturados e aquecidos a 160 °C sob agitação magnética constante. Nenhuma substância foi adicionada com a função de catalisar, iniciar ou terminar a reação. Após duas horas e meia, as resinas foram levadas a uma estufa, onde permaneceram durante duas horas na temperatura de 103 °C para evaporação de voláteis residuais. Ao final, a solução foi resfriada à temperatura ambiente. A técnica de MNR permitiu avaliar a eficiência da reação de esterificação. Análises com um equipamento de MS, demonstraram uma massa molar média, abaixo de 10.000 g/mol (dentro da classe de oligômeros) e macromoléculas com tamanhos mais regulares, na reação contendo apenas o ácido dicarboxílico. Os resultados de TGA e DSC sugeriram boa estabilidade térmica (até 350 °C). Os autores concluem o estudo afirmando o uso destes materiais para o desenvolvimento de compostos derivados a partir de fibras naturais.

2.4.3 Polímeros sintetizados com glicerina e ácido oxálico

O ácido oxálico é o ácido orgânico com duas carboxilas e com a cadeia mais curta dentre os ácidos orgânicos. Este componente é comercialmente encontrado na forma de cristal esbranquiçado. A literatura cita uma reação de poli condensação da glicerina, utilizando o ácido oxálico como monômero (ALKSNIS; SURNA, 1975; GRANDE, 1997; SATO et al., 1998). A Figura 2.11 apresenta a reação de polimerização entre estes monômeros.

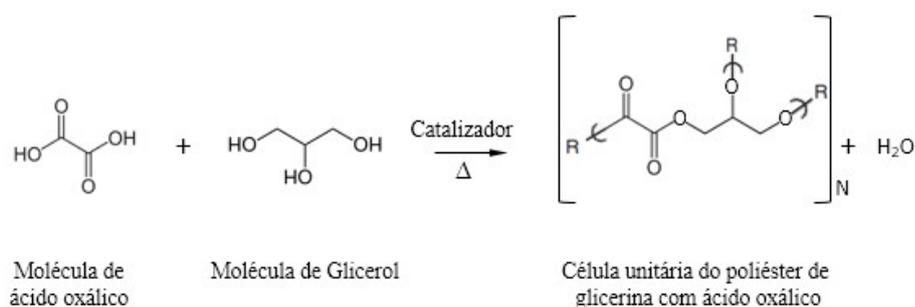


Figura 2.11 - Polimerização de glicerol com ácido oxálico

Fonte: Adaptado de Alksniz e Surna (1975).

Alksniz e Surna (1975) realizaram um estudo cinético da poli condensação de oligômeros ou oligoésteres, utilizando estes monômeros. A reação ocorreu na presença dos compostos tetracloreto de carbono (CCl_4), clorofórmio CHCl_3 e diclorometano (CH_2Cl_2) para retirada da água. Na reação, o ácido oxálico e a glicerina foram adicionados na razão molar 1:1. Os componentes foram misturados em um balão com três bocas a uma taxa de agitação de 200 rpm, entre 40 e 80 °C. Sem interromper a reação, amostras foram removidas para avaliação do valor ácido e decomposição de grupos carboxílicos. Cálculos cinéticos, considerando estas variáveis, definiram um ponto de interrupção da reação, executada com a adição de CO_2 sólido. A retirada de água, se deu através da passagem de vapores dos compostos CCl_4 , CHCl_3 e CH_2Cl_2 . Segundo os autores, estes componentes não dissolvem na solução, mas formam uma mistura azeotrópica com a água abaixo de 100 °C. Não houve conclusões sobre a obtenção de um polímero termoplástico.

As diversas reações relatadas, consideram a reação da glicerina com diferentes monômeros e catalisadores, em diferentes condições de temperatura, tempo de reação, razão molar, etc. Contudo, estes estudos resultaram em materiais com características de polímeros termofixos ou em outros casos, são inconclusivos quanto a termoplasticidade. Nenhum destes estudos relatam a síntese de poliésteres termoplásticos sólido, rígido e seco (sem vestígios de resina na superfície).

2.4.4 Sínteses de polímeros termoplásticos de glicerina

A seguir, são apresentadas pesquisas que efetivamente resultam na síntese de polímeros termoplásticos a partir de glicerol. Tais reações são apresentadas como simples reações ou reações mais complexas, na qual a glicerina é utilizada em reações intermediárias.

As patentes US Pat. 6080898 (1974) e US Pat. 3350871 (1967) reivindicam sínteses complexas de poliésteres termoplásticos comerciais a partir da redução da glicerina para formar um monômero. Este composto, denominado de 1,3-propanodiol é amplamente utilizado em diversas reações de polimerização, contudo, a literatura relata que estas reações intermediárias, realizadas sob condições extremas de temperatura e pressão, demandam energia, tempo e gera diversos subprodutos.

Mais recentemente, motivado pelo excesso de glicerina no mercado e em função do aumento de produção mundial de biodiesel, trabalhos científicos surgiram, focados na química verde. Este conceito geralmente considera simples reações de policondensação (sem reações intermediárias) a partir de materiais oriundos de fontes renováveis. Estas pesquisas

são realizadas com o intuito de utilizar o mínimo de reagentes, tempo e energia e tem como finalidade simplificar ao máximo as sínteses.

Baharu et al. (2015) investigaram a policondensação de um elastômero termoplástico, mantendo a quantidade equimolar de glicerina em relação aos ácidos azeláico e succínico. Estas reações foram testadas considerando três diferentes razões molares (1:1:0; 1:0,5:0,5 e 1:0,75:0,25) e sem catalisador. As amostras resultaram com T_g entre -23°C e -8°C (valores típicos de elastômeros).

Em outro trabalho, Bannach et al. (2016) descrevem uma simples síntese de um polímero termoplástico obtido a partir de glicerina, óleo de linhaça e anidrido maleico. Para obtenção do polímero, os autores utilizaram apenas 20% m/m de glicerina. O estudo reivindica um material flexível e com alta maleabilidade a temperatura ambiente, mas que resulta em baixa rigidez para aplicação onde exige-se esta característica. Resultados de T_g , obtidos em valores próximos a $3,6^{\circ}\text{C}$ indicam que o deslizamento entre cadeias poliméricas ocorre muito abaixo da temperatura ambiente (25°C), indicando que o material não possui rigidez suficiente, ou seja, deforma ao mínimo esforço.

2.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão da literatura aqui apresentada, indica o atual interesse em pesquisas objetivando a destinação do excedente de glicerina disponível em excesso no mercado. Dentre as diversas finalidades atribuídas à glicerina, destaque é dado para as sínteses poliméricas. Diversos autores descrevem procedimentos para síntese de resinas viscosas que, após posterior cura, se tornam termorrígidas. Na maioria dos estudos relatados, não se observa o desenvolvimento para uma aplicação específica. Muito menos, o desenvolvimento de um polímero termoplástico para aplicação para o processo de AM por extrusão de material. Como observado, esta tecnologia permite o uso destes polímeros como matéria-prima. O princípio de alimentação desta tecnologia, operado por êmbolo, se mostra como sendo o de menor complexidade e mais apropriado para experimentos preliminares utilizando um novo polímero sintetizado a partir de glicerina. Contudo, observa-se que o material deve apresentar características básicas, similares a aquelas encontradas em polímeros comerciais¹¹, geralmente utilizados na tecnologia AM por extrusão de material.

11 Poli(ácido láctico) (PLA), Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS), Tereftalato de Polietileno modificado com glicol (PETG).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, este capítulo identifica todos os materiais utilizados. Em seguida, apresenta um fluxograma com a sequência dos métodos e define os requisitos que orientam esta pesquisa. Por fim, os métodos previamente mencionados no fluxograma, são detalhados.

3.1 MATERIAIS

Para as sínteses químicas definiu-se utilizar a glicerina PA (*pro analysis*), doravante denominada por GL, e fornecida pela empresa Reatech. Justifica-se o seu uso devido à sua disponibilidade no laboratório e porque o escopo desta pesquisa inicia a partir da síntese de polímeros e não considera a purificação do coproduto proveniente do biodiesel. Outros três monômeros dicarboxílicos foram utilizados, combinados separadamente com a GL.

Os três componentes são anidrido ftálico (doravante denominado como AF) e fornecido pela Neon (2017), o ácido adípico (AA) e o ácido oxálico (AO), estes dois últimos fornecidos pela Vetec (2014). Justifica-se o uso destes monômeros devido a diversos relatos de aplicação em reações de polimerização (conforme descrito no capítulo 2). Na tentativa de melhorar o desempenho final do polímero para aplicação à AM por extrusão de material, investigou-se o uso do ácido esteárico (AE), fornecido pela Neon (2017).

Em relação aos catalisadores, avaliou-se o ácido sulfúrico (AS), fornecido pela Reatech (2012) e o cloreto de alumínio hexahidratado (CA), fornecido pela Alphatec (2004). Justifica-se a escolha do AS devido ao seu frequente e conhecido uso em sínteses poliméricas. Já o CA foi escolhido por ser um ácido forte de Lewis e por apresentar menor toxidez que o AS. As propriedades, tanto dos monômeros quanto dos catalisadores utilizados nesta pesquisa são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Propriedades dos materiais utilizados nesta pesquisa

Propriedade	GL	AF	AA	AO	AE	AS	CA
Massa molar (g/mol)	92,1	148,12	146,14	126,07	284,48	98,08	241,43
Densidade específica (kg/m ³)	1,26	1,2	1,36	1,65	0,94	1,84	2,48
Teor de pureza mínimo (%)	99,5	99	99,8	99,5	98,5	98,0	99,0

Fonte: Reatech (2012), Neon (2017), Vetec (2014), Alphatec (2004).

3.2 ORGANIZAÇÃO DOS MÉTODOS E DEFINIÇÃO DOS REQUISITOS

O fluxograma mostrado na Figura 3.1 apresenta a sequência dos seis grupos de atividades realizados durante esta pesquisa. As sínteses químicas foram separadas em três métodos. O método I refere-se as sínteses sem agitação. O método II, às sínteses com agitação mecânica e o método III considera, além da agitação, a adição de um novo componente. Por fim, o fluxograma exhibe os dois experimentos de aplicação. O primeiro considera a extrusão manual e o segundo a obtenção de corpos de prova a partir de uma impressora 3D.

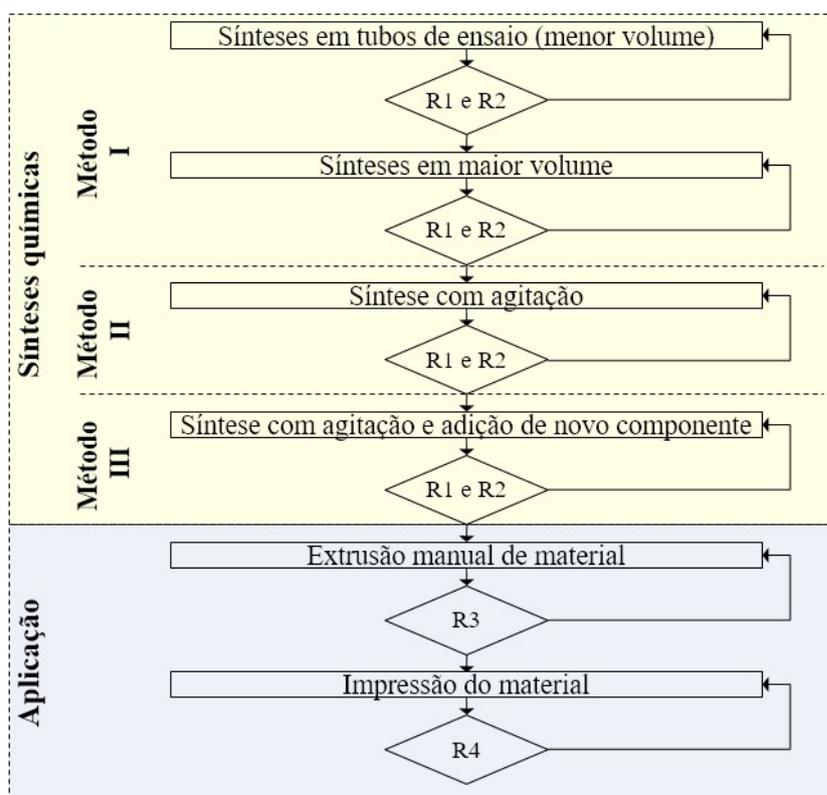


Figura 3.1 - Fluxograma das atividades desta pesquisa

Os resultados obtidos a partir de cada uma das atividades listadas, foram avaliados conforme requisitos que expressam o propósito desta pesquisa. Estes requisitos, apresentados no Quadro 3.1, são divididos em requisitos relacionados às sínteses químicas (R1 e R2) e requisitos (R3 e R4) que dizem respeito à aplicação do material polimérico, no processo de AM por extrusão de material.

Requisitos	Descrição
R1	Material com superfície seca
R2	Material termoplástico e amorfo
R3	Adesão entre filamentos adjacentes
R4	Impressão de corpos de prova de geometrias 3D básicas

Quadro 3.1 - Identificação dos requisitos que expressam o propósito desta pesquisa

3.3 MÉTODO I - SÍNTESES SEM AGITAÇÃO

As sínteses sem agitação foram inicialmente realizadas em tubos de ensaio (volumes menores) e depois em Becker (volumes maiores). Com o intuito de investigar um maior número de variáveis, porém visando um melhor aproveitamento de material, inicialmente realizou-se sínteses, considerando quantidades reduzidas de reagentes (volumes menores que 7 mL). Estas reações foram realizadas em tubos de ensaio sem a presença de agitação até obtenção de um conjunto de variáveis apropriadas.

Após obtenção dos resultados em tubos de ensaio, adequados para o propósito desta pesquisa, optou-se em repetir as sínteses utilizando as mesmas variáveis, mas em maior volume (400 mL). Percebeu-se esta necessidade, uma vez que quantidades maiores de material polimérico deveriam ser utilizados para avaliar a aplicação na tecnologia de AM por extrusão de material.

3.3.1 Sínteses preliminares em tubos de ensaio

Devido a amplitude de variáveis disponíveis, iniciou-se com a realização de um grande número de sínteses, considerando diferentes monômeros combinados com a glicerina (GL), em diferentes condições (tempo e temperatura), para encontrar um material que atendesse os requisitos R1 e R2. Nesta etapa inicial do estudo, as variáveis quantitativas foram temperatura e tempo e as variáveis qualitativas, os três tipos de monômeros: anidrido ftálico (AF), ácido adípico (AA) e ácido oxálico (AO), além dos dois tipos de catalisadores ácido sulfúrico (AS) e cloreto de alumínio (CA) em quantidades previamente fixadas.

Como a GL possui três grupos funcionais e cada um dos três monômeros dicarboxílicos (AF, AA e AO) possuem dois grupos funcionais, existe grande probabilidade de obtenção de intercruzamento entre macromoléculas; principalmente quando a razão molar utilizada durante a reação for 3:2 (monômero dicarboxílico e GL, respectivamente). Para reduzir esta probabilidade, estipulou-se, que todas as reações fossem realizadas utilizando

razões molares fixas em 1:1. O seja, ponderou-se que, com esta razão equimolar, haveria maior probabilidade de utilizar apenas dois grupos funcionais da GL e que haveria a sobra de um agrupamento hidroxila (sem reagir).

As quantidades dos monômeros AF, AA ou AO, utilizados para as sínteses preliminares, foram calculadas em função da condição equimolar das reações, baseado em observações da revisão bibliográfica, e também, da limitação de volume no tubo de ensaio. Para o cálculo das quantidades em massa, partiu-se de quantidade fixa de 3,024 g de GL (equivalente a um volume de 2,400 mL). Cada experimento considerou cada um dos três monômeros estudados (AF, AA ou AO) separadamente, respeitando suas respectivas quantidades equimolares em relação à GL. As massas molares, utilizadas para a regra de três, e as quantidades de AF, AA e AO calculadas, são apresentadas na Tabela 3.2. Os volumes aproximados destas reações em tubo de ensaio, foram de 7 mL. A Tabela 3.2 também apresenta os volumes de cada um dos componentes, calculados em função das respectivas densidades (Tabela 3.1).

Tabela 3.2 - Quantidades de monômeros para as sínteses preliminares

Monômero	Glicerina (GL)	Anidrido ftálico (AF)	Ácido adípico (AA)	Ácido oxálico (AO)
Massa molar (g/mol)	92,1	148,12	146,14	126,07
Massa (g)	3,024	4,863	4,798	4,139
Volume (mL)	2,400	4,052	3,043	1,930

Para os experimentos envolvendo os monômeros GL e AF, o volume total destes reagentes, inserido nos tubos foi 6,452 mL, para os experimentos com GL e AA, o volume foi 5,443mL e para GL e AO, o volume foi 4,330 mL.

No caso dos catalisadores, baseado nas quantidades utilizadas em algumas sínteses descritas no capítulo 2 (GUIMARÃES et al., 2007, CARVALHO et al., 2010 FIUZA et al., 2010), arbitrou-se quantidades fixas de 0,015 mL para o AS (0,65% em relação à GL) e 0,04 g para o CA (1,32% em relação à GL). Com relação às variáveis quantitativas (tempo e temperatura) estipulou-se três valores (4, 24 e 48 horas) e (125, 160 e 180 °C), respectivamente. Esta variedade de variáveis resultou em 54 experimentos (3x2x3x3), identificados por A1 a A54 e ilustrados na Tabela 3.3. As sínteses com os 54 tubos de ensaio, foram realizadas em uma estufa de esterilização e secagem, marca SPLabor, modelo SP 100, a pressão atmosférica e sem agitação.

Tabela 3.3 - Experimentos das sínteses preliminares

Experimento	Catalisador	Monômeros	Temperatura	Tempo
A1	Ácido sulfúrico (AS)	Anidrido ftálico (AF)	125	4
A2	Cloreto de alumínio (CA)	Anidrido ftálico (AF)	125	4
A3	Ácido sulfúrico (AS)	Ácido adípico (AA)	125	4
A4	Cloreto de alumínio (CA)	Ácido adípico (AA)	125	4
A5	Ácido sulfúrico (AS)	Ácido oxálico (AO)	125	4
A6	Cloreto de alumínio (CA)	Ácido oxálico (AO)	125	4
A7	Ácido sulfúrico (AS)	Anidrido ftálico (AF)	160	4
A8	Cloreto de alumínio (CA)	Anidrido ftálico (AF)	160	4
A9	Ácido sulfúrico (AS)	Ácido adípico (AA)	160	4
A10	Cloreto de alumínio (CA)	Ácido adípico (AA)	160	4
A11	Ácido sulfúrico (AS)	Ácido oxálico (AO)	160	4
A12	Cloreto de alumínio (CA)	Ácido oxálico (AO)	160	4
A13	Ácido sulfúrico (AS)	Anidrido ftálico (AF)	180	4
A14	Cloreto de alumínio (CA)	Anidrido ftálico (AF)	180	4
A15	Ácido sulfúrico (AS)	Ácido adípico (AA)	180	4
A16	Cloreto de alumínio (CA)	Ácido adípico (AA)	180	4
A17	Ácido sulfúrico (AS)	Ácido oxálico (AO)	180	4
A18	Cloreto de alumínio (CA)	Ácido oxálico (AO)	180	4
A19	Ácido sulfúrico (AS)	Anidrido ftálico (AF)	125	24
A20	Cloreto de alumínio (CA)	Anidrido ftálico (AF)	125	24
A21	Ácido sulfúrico (AS)	Ácido adípico (AA)	125	24
A22	Cloreto de alumínio (CA)	Ácido adípico (AA)	125	24
A23	Ácido sulfúrico (AS)	Ácido oxálico (AO)	125	24
A24	Cloreto de alumínio (CA)	Ácido oxálico (AO)	125	24
A25	Ácido sulfúrico (AS)	Anidrido ftálico (AF)	160	24
A26	Cloreto de alumínio (CA)	Anidrido ftálico (AF)	160	24
A27	Ácido sulfúrico (AS)	Ácido adípico (AA)	160	24
A28	Cloreto de alumínio (CA)	Ácido adípico (AA)	160	24
A29	Ácido sulfúrico (AS)	Ácido oxálico (AO)	160	24
A30	Cloreto de alumínio (CA)	Ácido oxálico (AO)	160	24
A31	Ácido sulfúrico (AS)	Anidrido ftálico (AF)	180	24
A32	Cloreto de alumínio (CA)	Anidrido ftálico (AF)	180	24
A33	Ácido sulfúrico (AS)	Ácido adípico (AA)	180	24
A34	Cloreto de alumínio (CA)	Ácido adípico (AA)	180	24
A35	Ácido sulfúrico (AS)	Ácido oxálico (AO)	180	24
A36	Cloreto de alumínio (CA)	Ácido oxálico (AO)	180	24
A37	Ácido sulfúrico (AS)	Anidrido ftálico (AF)	125	48
A38	Cloreto de alumínio (CA)	Anidrido ftálico (AF)	125	48
A39	Ácido sulfúrico (AS)	Ácido adípico (AA)	125	48
A40	Cloreto de alumínio (CA)	Ácido adípico (AA)	125	48
A41	Ácido sulfúrico (AS)	Ácido oxálico (AO)	125	48
A42	Cloreto de alumínio (CA)	Ácido oxálico (AO)	125	48
A43	Ácido sulfúrico (AS)	Anidrido ftálico (AF)	160	48
A44	Cloreto de alumínio (CA)	Anidrido ftálico (AF)	160	48
A45	Ácido sulfúrico (AS)	Ácido adípico (AA)	160	48
A46	Cloreto de alumínio (CA)	Ácido adípico (AA)	160	48
A47	Ácido sulfúrico (AS)	Ácido oxálico (AO)	160	48
A48	Cloreto de alumínio (CA)	Ácido oxálico (AO)	160	48
A49	Ácido sulfúrico (AS)	Anidrido ftálico (AF)	180	48
A50	Cloreto de alumínio (CA)	Anidrido ftálico (AF)	180	48
A51	Ácido sulfúrico (AS)	Ácido adípico (AA)	180	48
A52	Cloreto de alumínio (CA)	Ácido adípico (AA)	180	48
A53	Ácido sulfúrico (AS)	Ácido oxálico (AO)	180	48
A54	Cloreto de alumínio (CA)	Ácido oxálico (AO)	180	48

Para evitar uso excessivo desta estufa, os experimentos foram separados em grupos de acordo com as temperaturas 125°C, 160 °C e 180 °C. Assim, para cada uma destas temperaturas, 18 tubos de ensaio de 20 mL (16mm por 150 mm) foram preparados com a adição da GL e as respectivas quantidades de monômeros dicarboxílicos (conforme a Tabela 3.2) e os respectivos tipos de catalisadores (conforme a Tabela 3.3).

Para o procedimento de preparação dos componentes nos tubos de ensaio, inicialmente houve a pesagem da GL direto no tubo, com uma balança semianalítica modelo L303iH (Bel). Em seguida, o monômero e o catalisador foram pesados separadamente e inseridos no tubo - nesta ordem. Uma vez preparados, os 18 tubos foram alocados dentro da estufa, já na respectiva temperatura. Neste momento, iniciou-se o registro de tempo. Após atingir o tempo de reação para aqueles experimentos (4 horas, 24 horas ou 48 horas), os tubos foram retirados da estufa e a reação era interrompida com o resfriamento natural da solução até a temperatura ambiente.

Após realização das sínteses, os 54 experimentos foram submetidos a avaliações dos requisitos de material seco de fácil manuseio (R1) e termoplasticidade (R2). O Quadro 3.2 apresenta uma descrição destes requisitos, estabelecidos com base na revisão da literatura (capítulo 2) e em particularidades necessárias para aplicação do material no processo de AM por extrusão de material.

Para a avaliação do requisito R1, amostras de cada uma das 54 reações foram submetidas a um teste de contato com o uso de uma haste de vidro. As consistências encontradas foram classificadas como sendo líquido (L), resina viscosa (RV), sólido com superfície aderente (SSA) ou sólido com superfície seca (SSS), sendo que esta última atende ao requisito em questão. Notou-se também, a ocorrência de consistências similares a coloides¹² e identificadas por (C).

Requisito	Características	
	Atendem	Não atendem
R1	Sólido com superfície seca (SSS)	Líquido (L) Resina viscosa (RV) Sólido com superfície aderente (SSA) Coloide (C)
R2	Material termoplástico (TP)	Material termorrígido (TR)

Quadro 3.2 - Características avaliadas para os requisitos R1 e R2

¹² Sistema de partículas contendo tanto moléculas grandes como pequenas, mas cujas ligações são predominantemente iônicas ou ligações fracas secundárias (SEYMOUR; CARRAHER, 2006).

Em seguida, as amostras que obtiveram consistência SSS, foram submetidas à avaliação térmica e de solubilidade.

Para a avaliação térmica, uma pequena alíquota (aproximadamente 0,1 g) de cada experimento foi colocada em uma placa de Petri que passou por aquecimento gradual, na estufa SP Labour, até 120 °C. Após manutenção desta temperatura por dez minutos, as amostras foram removidas da estufa e deixadas a temperatura ambiente para arrefecimento. Tanto no aquecimento quanto no resfriamento, as amostras eram continuamente submetidas a testes de contato com o uso de uma haste de vidro. Os resultados desta análise ofereceram uma indicação preliminar de quais materiais poliméricos eram termorrígidos (TR) ou termoplásticos (TP), que atende ao requisito R2.

Os materiais com indicação de material TP, passaram por um ensaio de solubilidade. Para tanto, pequenos fragmentos (0,1 g) de amostras destes polímeros, foram inseridas em tubos de ensaio com acetona e álcool e deixadas a temperatura ambiente por 24 horas. As amostras solúveis, foram confirmadas como materiais TP. Considerou-se assim, que os experimentos com a consistência SSS e TP se tornaram adequados para as próximas fases da pesquisa (sínteses de avaliação da quantidade de catalisador, tempo de reação e em maiores volumes).

De acordo com os resultados (apresentados em detalhes no capítulo 4), de todas as 54 amostras avaliadas, o polímero resultante do experimento A50, que representa a combinação de GL e AF a 180°C e 48 horas de duração, foi o único que atendeu aos requisitos R1 e R2. Considerando a revisão da literatura, observa-se que as quantidades de catalisadores e variações no tempo de reação podem influenciar sínteses de polimerização de maneira significativa. Com base nestas informações, e para melhor avaliar o resultado do experimento A50, mais duas rodadas de experimentos em tubos de ensaio foram planejadas. Nestas rodadas, foram avaliadas as variações da quantidade de catalisador e tempo de reação, respectivamente.

3.3.2 Avaliação da quantidade de catalisador

Com o objetivo de melhor investigar a influência do catalisador CA utilizado durante a síntese do experimento A50 e se a quantidade é adequada, nove novas reações identificadas por A50B1 a A50B9, foram realizadas. Para tanto, nove tubos de ensaio de 20 ml foram preenchidos com as mesmas quantidades de GL e AF utilizados no experimento A50 (3,024 g e 4,886 g, respectivamente), mas com diferentes quantidades do catalisador CA. Variou-se as

quantidades entre 0% a 200% em relação a quantidade utilizada no experimento A50. A Tabela 3.4 resume as quantidades de CA adicionado aos nove tubos de ensaio, onde 100% representam a quantidade utilizada no experimento A50 (0,04 g).

Tabela 3.4 - Avaliação da quantidade de catalisador (180°C e 8 horas)

Experimento	A50B1	A50B2	A50B3	A50B4	A50B5 (A50)	A50B6	A50B7	A50B8	A50B9
Catalisador (g)	0% (0,00)	25% (0,01)	50% (0,02)	75% (0,03)	100% (0,04)	125% (0,05)	150% (0,06)	175% (0,07)	200% (0,08)

A temperatura e o tempo de reação utilizados nesta segunda rodada de experimentos foram estabelecidos de acordo com a reação A50 (180 °C e 48 horas).

3.3.3 Avaliação do tempo de reação

A variação no tempo de reação para o experimento A50 foi averiguada através dos experimentos considerando seis tubos de ensaio, identificados por A50C1 a A50C6 e contendo quantidades fixas de monômero e 100% de catalisador (de acordo com o experimento A50). Manteve-se a temperatura constante em 180 °C, também baseada no experimento A50. Como o período de 24 horas, resultou em materiais que não atenderam ao requisito R1, o período inicial considerado nestes experimentos foi de 32 horas. Dessa maneira, após este período, a amostra de A50C1 foi removida da estufa e a reação de polimerização interrompida.

Este procedimento foi repetido a cada período adicional de 8 horas, como indicado na Tabela 3.5. As amostras obtidas dos experimentos da segunda e terceira rodadas foram novamente avaliadas de acordo com os requisitos R1 e R2.

Tabela 3.5 - Avaliação do tempo de reação (180 °C e 100% de catalisador)

Experimento	A50C1	A50C2	A50C3 (A50)	A50C4	A50C5	A50C6
Tempo de reação (horas)	32:00	40:00	48:00	56:00	64:00	72:00

Os valores mais adequados de quantidade de catalisador (caracterizados por FTIR - *Fourier transform infraRed* e TGA - *thermogravimetric analysis*) foram base para as sínteses em maior volume sem e com agitação.

3.3.4 Sínteses em maior volume

Ainda, seguindo o método I, os experimentos em maior volume e em estufa, foram executados com a finalidade de repetir a reação do polímero do experimento A50 (melhor resultado encontrado conforme Capítulo 4), mas em maiores quantidades, mantendo-se as mesmas condições de tempo (48 horas) e temperatura (180 °C). Esta reação foi realizada em duplicata utilizando dois Beckers de vidro de 400 mL. Em cada um dos recipientes, foram adicionados dois mols de GL e de AF, na razão 1:1 e também, adicionada quantidade equivalente de catalisador, nesta ordem e com as quantidades conforme indicado na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Quantidades de reagentes para sínteses em maior volume sem agitação

Quantidade	GL	AF	CA
Gramas	(184,20)	(296,24)	(2,42)
Mols	[2]	[2]	[1,0E10-2]

Os dois recipientes, contendo os reagentes, foram inseridos na estufa a 180 °C e o registro de tempo de reação iniciado. Após atingir o período de 48 horas, os recipientes foram retirados da estufa e a reação interrompida com o progressivo resfriamento na temperatura ambiente, a reação foi interrompida. Em seguida, os polímeros obtidos a partir destes dois recipientes foram submetidos a avaliações dos requisitos R1 e R2 (Quadro 3.2).

3.4 MÉTODO II - SÍNTESES COM AGITAÇÃO

Com objetivo de estudar alterações na forma de incorporação do monômero AF e aumentar a velocidade nas reações químicas e, conseqüentemente, reduzir o tempo de processamento, realizou-se sínteses em maior volume com agitação mecânica por rotação. O uso de um agitador teve como objetivo, proporcionar uma mistura mais homogênea durante as sínteses, causando um aumento do grau de agitação das moléculas (mais detalhes no capítulo 4). Por este motivo, e diferentemente das reações sem agitação, o tempo passou a ser considerado uma variável dependente, a ser determinada.

Estas sínteses também possibilitaram investigar novas formas de incorporação de reagentes e proporcionaram avaliar a introdução de novos componentes nas reações de polimerização, no sentido de melhorar algumas características do polímero. Além disso, foi possível obter quantidade suficiente de material para uso tanto em ensaios de tração como

também em avaliações no processo de AM por extrusão de material, utilizando uma impressora 3D.

Nas próximas seções, são apresentados os sistemas que compõem o aparato experimental, que permitiram as sínteses com agitação e a descrição dos procedimentos para a síntese de um polímero em menor tempo, mas com base nas reações executadas até este momento.

3.4.1 Sistema de controle de temperatura

O sistema de controle de temperatura em malha fechada, mostrado em detalhe na Figura 3.2, foi construído sobre uma placa universal de circuito impresso e inclui um *slot* para um controlador Arduino, modelo micro V1.0, com entrada para USB. Foram instaladas entradas para um termistor de vidro 100k e para energia da rede e saídas para um visor LCD e para a tensão de alimentação da resistência imersa em um banho de areia. Além disso, o controlador possui quatro botões para configuração manual do sistema.

O sistema é acionado quando a temperatura desejada é configurada. O transdutor do termistor, imerso na solução da síntese, envia informações sobre a temperatura da reação, que são processadas pelo controlador. Este, por meio de um algoritmo, calcula a temperatura atual e a tensão necessária para atingir a temperatura desejada.

Uma das saídas do controlador envia um comando ao circuito, que converte este sinal em uma tensão necessária para uma resistência imersa no banho de areia, aquecendo a reação. Durante o processo, os valores de temperatura calculados pelo algoritmo, também são enviados para um visor de LCD e para um computador, onde são gravados.



Figura 3.2 - Sistema de controle de temperatura, multímetro e computador

Além disso, para este experimento, um multímetro ET 1010A (Minipa) equipado com um sensor de temperatura foi utilizado em redundância, para simples conferência.

A Figura 3.2 exibe o multímetro, o computador e a placa universal de circuito impresso com os diversos componentes. Um cabo USB branco conectado ao computador, aparece conectado ao controlador Arduino.

3.4.2 Sistema de banho de areia

Devido às altas temperaturas propostas e por questões de segurança, optou-se pelo uso da técnica de banho de areia, como meio de aquecimento da reação. A Figura 3.3 apresenta o sistema de controle de temperatura, multímetro, computador e o sistema com um banho de areia. Na mesma imagem, também é possível observar a estufa utilizada no método I.

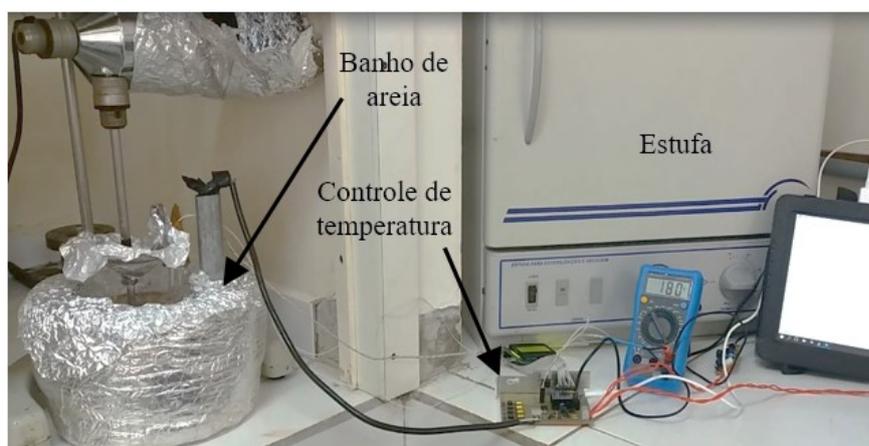


Figura 3.3 - Aparato: banho de areia e controle de temperatura

Sobre o banho de areia, também é possível observar o agitador com seu eixo rotativo posicionado sobre o Becker. O banho de areia foi montado em um recipiente de alumínio (250 mm de diâmetro por 150 mm de altura), com uma resistência elétrica circular com 150 mm de diâmetro e potência de 400W, imersa na areia. Para aumentar a eficiência térmica, a parte externa do recipiente foi revestida por uma manta de lã de vidro e recoberta com filme de alumínio. A parte interna foi preenchida com areia.

As reações foram realizadas dentro de um Becker de vidro, com volume de 600 mL, inserido na areia. Para evitar contaminação de reagentes com a areia, toda superfície entre a areia e o Becker foi revestida com filme de alumínio. Apesar de usar a mesma quantidade de

reagentes que nas reações em maior volume sem agitação, percebeu-se nestas reações a necessidade de utilização de Becker de 600 mL. Isto por conta da agitação, pois houve maior geração de bolhas e até mesmo, eventuais levantamentos de fervuras, principalmente quando as parcelas de AF eram adicionadas. Na Figura 3.3, também é possível observar que um filme de alumínio foi disposto para recobrir tanto a parte superior do Becker, quanto a parte inferior do agitador. Isto foi necessário por conta de vapores gerados durante a reação, e que poderiam danificar o agitador. Durante as reações, verificou-se que parte destes vapores era composto por AF, pois este sublimava em contato com o filme de alumínio.

3.4.3 Síntese do polímero GLAF

A agitação proporcionou a incorporação do monômero AF, utilizado no método I, mas em diferentes momentos das reações. Após alguns testes, verificou-se que a inserção de AF em parcelas iguais, mas em períodos diferentes, reduzia o efeito de sublimação. Esta síntese resultou em um polímero denominado GLAF. Antes do início de cada síntese do polímero GLAF, os reagentes foram previamente pesados e separados. Para evitar transbordo da solução devido à adição do AF, dividiu-se este componente em cinco parcelas iguais de 59,248 g para que fossem incorporadas em intervalos espaçados de 20 minutos. Esta síntese almejou a obtenção de um polímero similar ao A50, mas com agitação mecânica. A forma como a síntese do polímero GLAF foi executada, difere consideravelmente da síntese em maior volume sem agitação e com tempo de reação de 48 horas. Nesta síntese com agitação, apesar de ser utilizada a mesma temperatura (próximo a 180°C) e as mesmas quantidades de reagentes - dois mols de GL, dois mols de AF e quantidade equivalente de catalisador (CA) - o tempo foi uma variável dependente. O procedimento da síntese do polímero GLAF é representado no fluxograma ilustrado na Figura 3.4

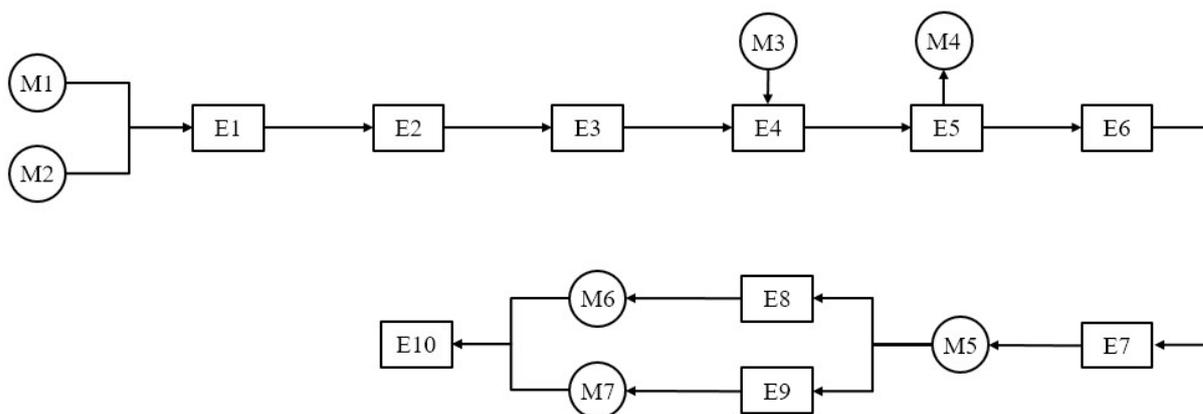


Figura 3.4 - Fluxograma da síntese do polímero GLAF

As etapas desta reação iniciaram com a preparação dos reagentes. Assim, dois mols (ou 184,2 g) de GL (material M1) e $1,01 \times 10^{-2}$ mols (ou 2,42 g) de CA (M2) foram inseridos no Becker (etapa E1). Em seguida, o agitador foi acionado a 60 rpm (E2) e inicializou-se o sistema de controle de temperatura para atingir a temperatura de 180 °C (E3). Quando a temperatura atingiu 180 °C, a primeira porção (59,248 g) de AF foi adicionada quando também se iniciou o registro de tempo (E4). As outras quatro porções de AF com mesmo peso, foram posteriormente incorporadas em intervalos espaçados de 20 minutos (M3). A partir da incorporação da última parcela de AF, iniciou-se a avaliação da consistência do polímero (E5), através de coleta de alíquotas de 0,1 g (M4), em intervalos de 15 minutos, sem que houvesse interrupção da reação. Quando duas amostras consecutivas demonstraram a consistência de um polímero SSS, a reação foi interrompida com o desligamento da agitação (E6) e do aquecimento (E7). A solução (M5) seguiu para vazamento, primeiro (E8) para obter tarugos (M6) para posterior avaliação do polímero em uma impressora 3D e em seguida (E9), para obter corpos de prova (M7) para posteriores ensaios de tração. Em seguida, estes moldes foram deixados para resfriamento (E10) em temperatura ambiente. As geometrias e os métodos utilizados para tais ensaios são detalhados na seção 3.6. Após a obtenção do polímero GLAF, parte do volume obtido, foi reservado para ensaios através de DSC, tração e testes de aplicação do material.

3.5 MÉTODO III - ADIÇÃO DE NOVO COMPONENTE

No intuito de melhorar as propriedades do polímero GLAF, aventou-se a possibilidade de sintetizar um novo polímero denominado GLAFAE incorporando-se o ácido esteárico (AE) aos componentes GL, AF e CA, mas respeitando-se as quantidades listadas na Tabela 3.6. Preconizou-se o uso do AE em dois momentos da reação, no início para formar um pré-monômero (PM) e ao final da reação, como aditivo lubrificante. Conjecturou-se que quando incorporado na reação, o AE composto de 18 carbonos e classificado como ácido de cadeia longa (Figura 3.5), poderia resultar um polímero com maior T_g e propriedades mecânicas, como rigidez, adequadas para aplicação na AM por extrusão de material.

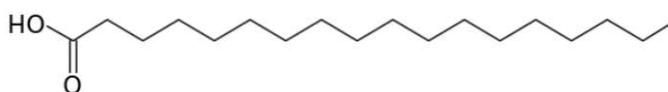


Figura 3.5 - Molécula de ácido esteárico

Assim, sugeriu-se adicionar o AE em dois momentos distintos da reação (início e fim). A primeira parcela de AE (70%), adicionado no início foi realizado com intuito de formar o PM com a GL, como mostra a Figura 3.6.

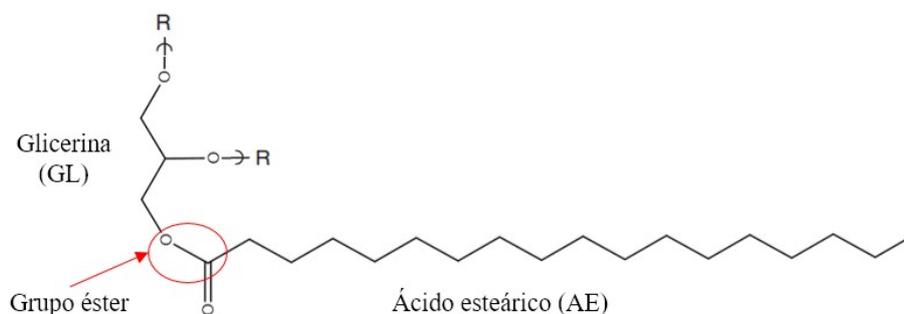


Figura 3.6 - Pré-monômero (PM) formado no início da síntese do polímero GLAFAE

Observa-se que, teoricamente, o PM, formado a partir dos componentes AE e GL poderia originar um composto bifuncional e, portanto, adequado para sínteses de polimerização. Uma vez presente no polímero, o PM poderia formar longas ramificações (com 18 átomos de carbono) e permitir um maior número de interações (ligações secundárias) entre as cadeias poliméricas.

A segunda parcela do AE foi utilizada ao final da reação, devido ao seu uso comum em reações de polimerização como aditivo lubrificante (CANEVAROLO, 2010). O procedimento de síntese do polímero GLAFAE é demonstrado no fluxograma da Figura 3.7

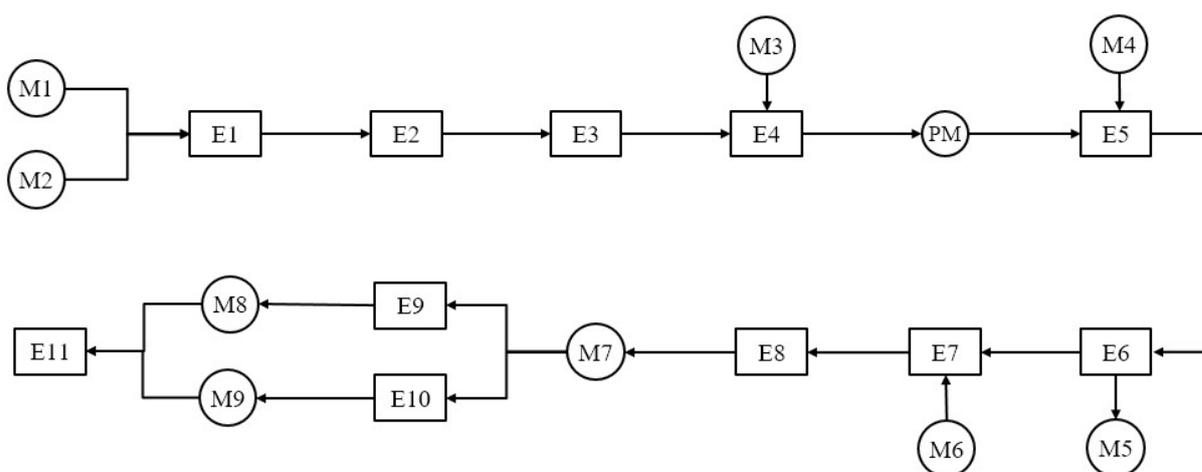


Figura 3.7 - Fluxograma da síntese do polímero GLAFAE

Dois mols (ou 184,2 g) de GL (M1) e 1,01E10-2 mols (ou 2,42 g) de AC (M2) foram inseridos no Becker (E1); o agitador foi acionado a 60 rpm (E2) e o sistema de controle de

temperatura inicializado para atingir a temperatura de 120 °C (E3). Quando a temperatura atingiu 120 °C (E4), adicionou-se 1,078E10-2 mols ou (3,048 g) de AE (M3) que corresponde a 70% do peso total utilizado nesta síntese. Esta solução permaneceu reagindo por uma hora para a formação do PM, quando então, a temperatura foi elevada a 180 °C (E5). Uma vez atingida esta temperatura a primeira porção (59,248 g) de AF (M4) foi adicionada, assim como as demais em intervalos de 20 minutos. A partir da adição da primeira porção de AF, iniciou-se o registro de tempo e ao final da incorporação da última parcela, iniciou-se a avaliação da consistência do polímero (E6), com a extração de alíquotas (M5). Quando duas amostras consecutivas demonstraram a consistência um polímero SSS, o sistema de controle de temperatura foi desligado, porém a agitação foi mantida (E7). Nesta etapa, adicionou-se 4,52E10-3 mol (ou 1,306 g) de AE (M6), correspondendo aos restantes 30% de AE utilizado nesta síntese. Após sua completa solubilização, em um período aproximado de 20 minutos, desligou-se a agitação (E8) e encerrou-se a síntese do polímero (M7). Em seguida, o material foi vazado em moldes cilíndricos (E9) para obtenção de tarugos para impressão 3D (M8) e em moldes (E10) de corpos de prova (M9) para ensaios de tração (detalhados na seção 3.6). Em seguida, estes moldes foram deixados para resfriamento (E11) na temperatura ambiente.

As geometrias e método utilizado para tais ensaios são detalhadas na seção 3.6. A Tabela 3.7 ilustra as quantidades de reagentes utilizadas tanto para a obtenção do polímero GLAF, quanto para o GLAFAE.

Tabela 3.7 - Quantidades de reagentes para sínteses em maior volume com agitação

Componente	GLAF (g) [mol]		GLAFAE (g) [mol]	
	(Método II)		(Método III)	
Cloreto de alumínio (CA)	(2,42)	[1,01E10-2]	(2,42)	[1,0E10-2]
Glicerina PA (GL)	(184,20)	[2]	(184,20)	[2]
Anidrido Ftálico (AF)	(296,24)	[2]	(296,24)	[2]
Ácido Esteárico (AE)	-	-	(4,354)*	[1,53E10-2]

* 4,354 representa a quantidade total de AE utilizado. No método III, 70% (correspondendo a 3,048 g) foi utilizado como reagente no início da reação e 30 % (correspondendo a 1,306 g) como aditivo lubrificante ao final da reação.

Ao final de cada síntese com agitação, amostras (0,1 g) de cada reação foram coletadas e realizados os procedimentos de avaliação dos requisitos R1 e R2, conforme as características listadas no Quadro 3.2.

3.6 CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS E FÍSICAS

Os polímeros obtidos nas sínteses de avaliações da quantidade de catalisador (seção 3.3.2) e tempo de reação (seção 3.3.3), foram caracterizadas em equipamentos de FTIR e TGA, respectivamente disponíveis no laboratório de eletroquímica e laboratório de materiais e compostos inorgânicos da Universidade do Centro Oeste do Paraná (UNICENTRO). Os espectros de FTIR foram obtidos através de um equipamento Spectrum One (Perkin Elmer) atuando em uma faixa entre 4000-500 cm^{-1} . Antes destas análises, pastilhas de cada amostra foram preparadas com o componente químico KBr; para este fim, 1 mg de polímero seco foi misturado a 100 mg de KBr e moídos em um almofariz com auxílio de pistilo, ambos em pedra ágata. As caracterizações por TGA foram executadas em um equipamento T660 SDT (TA Instruments) na faixa de temperatura entre 25-300 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio.

A termoplasticidade dos dois polímeros, obtidos através dos métodos II e III (GLAF e GLAFAE, respectivamente), foi confirmada com a caracterização por um equipamento Netzsch, modelo DSC 200 F3 MAIA do laboratório de pós-graduação do curso de química da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Foram utilizados diferentes limites de temperatura para as curvas de aquecimento e de resfriamento. Esta caracterização validou a termoplasticidade do material, previamente avaliada com ensaios térmicos e de solubilidade (descrito na seção 3.3.1). Os ensaios ocorreram sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo variando entre 20 ml/min a 40 mL/min. Cada amostra foi inserida em um cadinho e selados. Como referência, foi utilizado um cadinho vazio idêntico ao da amostra; o aquecimento foi do tipo dinâmico entre -20 °C a 100 °C, assim como o resfriamento, mas variando entre 80°C e -20 °C, ambos com taxa constante de aquecimento de 10 K/min. Antes da coleta de dados, houve um prévio aquecimento a 100 °C e resfriamento a -20°C das amostras. As análises iniciaram com o aquecimento e foram registradas em um gráfico. Quando a temperatura atingiu 100 °C, o equipamento iniciou o procedimento de resfriamento.

Uma amostra da síntese com agitação do polímero GLAFAE, foi caracterizada utilizando um difratômetro de raios-X XRD-7000 (Shimadzu), disponível na UTFPR, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), operado com potencial de 40 kV e 30 mA, intervalo de varredura entre 10° e 80° a uma velocidade de 2,0 °/min. Esta caracterização foi realizada para verificar a incidência, ou não, de retículos cristalinos.

Por fim, ensaios de tração foram efetuados considerando apenas os polímeros sintetizados em maior volume GLAF e GLAFAE. Tais avaliações foram realizadas em uma

máquina universal de ensaios DL30000 (EMIC), disponível na UTFPR, equipada com uma célula de carga de 5000 N. A obtenção dos corpos de prova se deu por técnica de vazamento. Assim que a síntese de polimerização era interrompida a massa polimérica era vazada em um molde de silicone para altas temperaturas (Figura 3.8).



Figura 3.8 - Molde de silicone do tipo II

Foram confeccionados oito corpos de prova de cada polímero, conforme as dimensões do padrão tipo II, recomendado para materiais rígidos e semirrígidos quebradiços, especificadas na norma ASTM D638-02a (2002). A Figura 3.9 exibe dois destes corpos de prova vazados com o polímero GLAF e GLAF AE. Observa-se a tonalidade levemente mais clara do polímero GLAF em relação ao polímero GLAF AE, porém, ambos com coloração translúcida. Devido a esta característica, aparentemente a olho nu, não foi possível verificar a existência de deformação, espaços vazios ou bolhas no interior dos corpos de prova, e que por ventura poderiam influenciar nos ensaios.



Figura 3.9 - Corpos de prova dos polímeros GLAF e GLAF AE para ensaio de tração

A Figura 3.10 apresenta um corpo de prova do polímero GLAF fixo ao equipamento, durante um ensaio de tração.



Figura 3.10 - Equipamento utilizado para ensaio de tração

3.7 EXTRUSÃO MANUAL, DEPOSIÇÃO E ADESÃO

Após a síntese dos materiais GLAF e GLAFAE por agitação, o requisito R3 (Quadro 3.1) foi avaliado através da extrusão e deposição manual destes polímeros sobre um substrato, com uma seringa de vidro gradativamente aquecida. Na tecnologia de AM por extrusão de material, o substrato é a superfície onde o material é primeiramente depositado e a superfície onde se forma a primeira camada. O substrato utilizado nesta avaliação foi uma folha de acetato de celulose com espessura de 0,1 mm. Esta escolha foi motivada pela característica bipolar deste material. Por possuir grupos hidroxilas, este substrato permitiu adesão com o polímero após extrusão, contudo, como a ocorrência destes grupos é menor que na GL, esta característica permitiu certa facilidade de remoção do objeto do substrato, após a impressão.

Este ensaio teve como finalidade, avaliar uma faixa de temperatura adequada para o polímero sofrer extrusão, formar um filamento ao ser depositado e verificar a sua adesão sobre um substrato e também entre filamentos adjacentes. Para este ensaio, foi utilizada uma seringa de vidro da marca *Arti Glass* (Figura 3.11) resistente até a temperatura de 200 °C, com volume total de 5 mL e orifício de saída de 1,5 mm. Para inserção do material dentro da seringa, o polímero foi previamente fragmentado em partículas de tamanho suficiente para permitir sua inserção na mesma.



Figura 3.11 - Seringa utilizada para deposição de polímero

Inicialmente, a seringa contendo os fragmentos de polímero, foi inserida na estufa aquecida a 80 °C visando amolecimento do material. Após um período de 20 minutos, a seringa era retirada da estufa e em seguida, realizava-se a extrusão do material sobre o substrato, na temperatura ambiente (20°C). Em seguida, este procedimento era repetido, porém aumentando-se a temperatura da estufa em 5 °C. Este procedimento foi repetido até que uma determinada temperatura permitisse a adesão do filamento extrudado ao substrato. A avaliação do requisito R3 foi realizada com auxílio de um MEV modelo EVO-MA15 - (Zeiss), disponível na UTFPR e operando com um potencial de aceleração de 15 kV. Pelo fato de ser material polimérico, antes das observações, as amostras foram recobertas com película de ouro.

3.8 IMPRESSÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para avaliar o requisito R4 (Quadro 3.1), uma impressora 3D foi especificamente projetada e construída. A impressão de corpos de prova exigiu estudos preliminares sobre parâmetros de impressão baseados nas variáveis listadas no Quadro 2.2.

3.8.1 Projeto e construção da impressora 3D

O projeto da impressora foi realizado com o software CAD (*computer-aided design*) 3D Inventor e a posterior montagem do aparato foi realizada em estrutura rígida de alumínio. O equipamento foi baseado na arquitetura de impressoras *open source* e foi concebido para permitir alterações de parâmetros, que não poderiam ser realizadas em impressoras comerciais.

A Figura 3.12a mostra o projeto de conjunto e a Figura 3.12b, após montagem do equipamento.

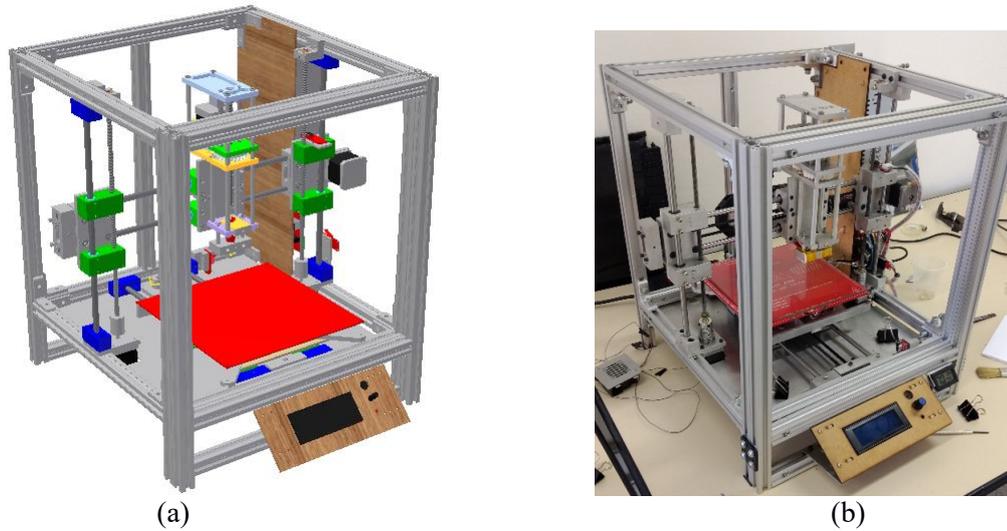


Figura 3.12 - Impressora 3D: (a) projeto e (b) após montagem

Além da construção da impressora, também foi necessário para esta pesquisa, a concepção (projeto), fabricação e montagem de um novo cabeçote de impressão. A Figura 3.13a ilustra o projeto de conjunto, realizado no software Inventor e a Figura 3.13b, o cabeçote instalado na impressora.

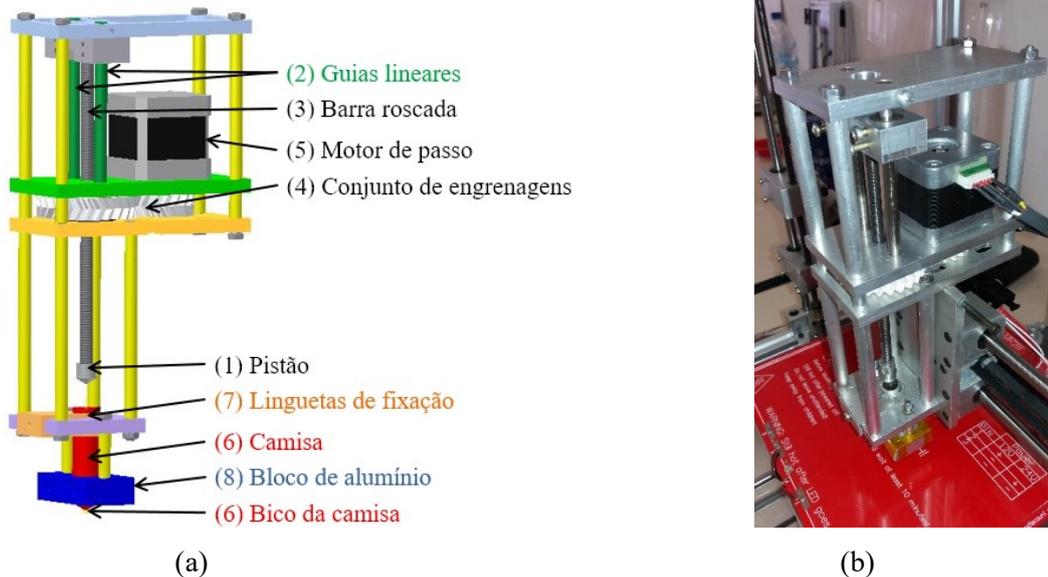


Figura 3.13 - Cabeçote de impressão: (a) projeto e (b) após instalado

Este cabeçote, operado por êmbolo, permite utilizar matéria-prima em forma granulada, pasta ou de pré-forma cilíndrica, em detrimento a maioria dos cabeçotes comerciais e *open source*, que utilizam de matéria-prima na forma de filamentos, conforme relatado na seção 2.1.2. A concepção do cabeçote foi baseada em pesquisas realizadas por Volpato (2015) e Ferreira e Alves (2017).

Para possibilitar os testes com várias temperaturas e suportar os esforços de extrusão, a fabricação do cabeçote foi realizada em alumínio. Garantiu-se o alinhamento das furações e das outras geometrias, usinando-se as placas planas do cabeçote, em uma fresadora CNC (*Computer Numerical Control*) ROMI D600, com o código fonte gerado a partir do software CAM (*Computer-Aided Manufacturing*) 3D Fusion 360 da Autodesk. O cabeçote, ilustrado na Figura 3.13a, é formado por um sistema de guias lineares, acoplado a uma rosca sem fim M6 e passo igual a 1 mm. Na extremidade da rosca, é montado um pistão (1), com diâmetro externo de 9,45 mm. As guias lineares (2), posicionadas paralelamente à barra roscada (3), limitam o seu movimento em um grau de liberdade, na direção axial. Um conjunto de engrenagens (4), acionadas por um motor de passo Nema 17 de 4,3 kgf (5), exercem a função de movimentar a barra roscada na direção vertical. O processo de extrusão é feito quando o pistão é conduzido para dentro de uma camisa (6) com 9,5 mm e 11 mm de diâmetro interno e externo, respectivamente. A camisa possui um comprimento total de 47 mm. Em uma de suas extremidades (bico da camisa), com geometria cônica de 118° , situa-se o orifício de extrusão, com diâmetro igual a 0,5 mm.

O volume de material que pode ser inserido na camisa pode ser de até 2,5 mL. A Figura 3.14 mostra a camisa em detalhe, com as duas ranhuras externas utilizadas para fixar o bico pelas linguetas de fixação (7) em uma extremidade. Na outra extremidade, situa-se a geometria cônica da camisa, contendo o orifício utilizado para a extrusão do material.



Figura 3.14 - Camisa do êmbolo utilizada no cabeçote de impressão

A camisa é inserida em um bloco de alumínio (8), que também suporta duas resistências elétricas de 30 W cada, para aquecimento e um termistor 100k para aferição da temperatura. Tanto os cartuchos como o termistor, foram instalados em furos passantes transversais ao eixo da camisa. Como o bloco de alumínio encontra-se próximo do bico de extrusão, foi necessário revesti-lo com manta de algodão e o envolver com fita Kapton 3M, resistente a temperaturas próximas a 400°C . Isto foi necessário para evitar o aquecimento excessivo do corpo de prova durante a impressão, assim como possíveis deformações indesejáveis.

Para reduzir a possibilidade de formação de espaços vazios ou bolhas no material dentro da camisa, evitou-se utilizar fragmentos de polímero, como descrito na seção 3.7. Como alternativa, utilizou-se tarugos cilíndricos de polímeros, previamente vazados em moldes com diâmetro, um décimo de milímetro menor que a dimensão interna da camisa. Uma imagem de alguns destes tarugos vazados, são exibidos na Figura 3.15. Aqueles tarugos com comprimento próximos a 47 mm e, conseqüentemente, volume a 2,5 mL, foram utilizados como matéria-prima no processo de impressão.



Figura 3.15 - Imagem de um tarugo cilíndrico vazado com polímero GLAF, e utilizado como matéria-prima no processo de impressão 3D

Assim como na avaliação manual com seringa, o substrato utilizado durante as impressões, foi uma folha de acetato de celulose, posicionada sobre uma placa de vidro liso e plano, de 5 mm de espessura e alocada sobre a mesa de aquecimento (*hot bed*). Apesar da *hot bed* integrar o equipamento, o aquecimento desta não foi utilizado. O nivelamento deste conjunto, que forma a base de construção da impressora, em relação ao movimento do bico, é realizado através de quatro parafusos, localizados em cada um dos vértices da mesa.

3.8.2 Descrição dos modelos tridimensionais

Para realização dos ensaios com a impressora, modelos 3D de única camada e de múltiplas camadas foram previamente desenhados com o software 3D inventor. Os ensaios com o modelo de única camada, para analisar o requisito R4, utilizou uma geometria na forma de uma placa plana, de 50 x 25 mm e espessuras de 0,3 mm e 0,4 mm Estes valores de espessura basearam-se em relações típicas entre diâmetro do orifício de extrusão e espessura de camadas, geralmente utilizadas em equipamentos comerciais que operam pelo princípio de extrusão de material (VOLPATO, 2017).

Os corpos de prova (CDP) com múltiplas camadas, também utilizados para avaliar o requisito R4, foram impressos a partir de quatro modelos 3D. O primeiro CDP impresso, foi um anel escalonado (Figura 3.16a), com diâmetro interno de 12 mm; diâmetro externo igual a 22 mm, escalonando em 45° para 20 mm e altura total igual a 5 mm. A opção em iniciar estas impressões com a geometria apresentada na Figura 3.16a, deve-se a sua simples característica

de construção, pois exige apenas trajetórias circulares de deposição, sem a necessidade de mudanças bruscas de direção. Após a impressão do anel escalonado, definiu-se obter mais três geometrias básicas de múltiplas camadas, isto é, um cubo com lado de 15 mm, um cilindro com altura e diâmetro de 15 mm e uma semiesfera com diâmetro de 15 mm (Figuras 3.16b, c e d). Optou-se em imprimir estas geometrias para verificar o comportamento do polímero tanto nos pontos em que ocorrem mudanças bruscas de direção, quanto na construção do contorno e do preenchimento.

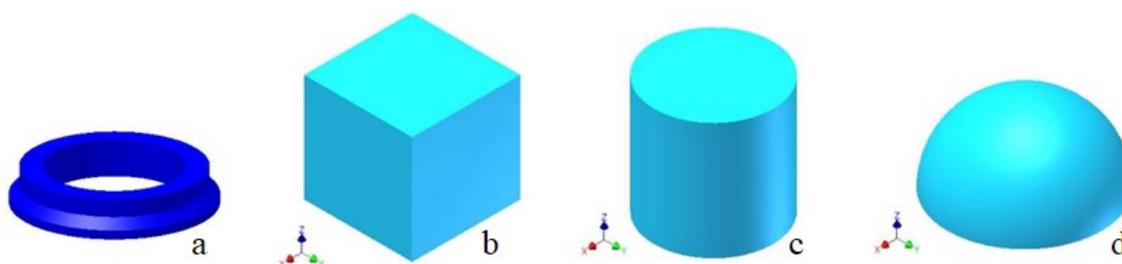


Figura 3.16 - Modelos 3D: (a) anel escalonado, (b) cubo, (c) cilindro e (d) semiesfera

3.8.3 Janela básica de processamento

Antes de realizar a avaliação com os CDP, houve a necessidade de se investigar uma janela básica¹³ de processamento, que considerou a temperatura de extrusão (T_e), taxa de alimentação de material (A_m), velocidade de impressão (V_i), espessuras de camadas (t). A definição da janela de processamento foi realizada com auxílio do software Repetier-Host V2.0.1. Dessa forma, antes das impressões dos CDP, executou-se o processo de definição de trajetórias e as espessuras de camadas (t), para os modelos 3D de placa plana.

Temperatura de extrusão (T_e)

A definição da T_e , respaldou-se na extrusão de filamentos, de uma altura de 100 mm da base de construção. Tomou-se como resposta, a extrusão de um filamento contínuo (liso e reto), com comprimento de 100 mm e diâmetro próximo ao do orifício do bico de extrusão. Esta avaliação foi realizada com paquímetro. O procedimento para esta análise começou com o aquecimento da camisa (Figura 3.14) contendo um tarugo cilíndrico de polímero (GLAF ou

13 Denominou-se básica, pois estas investigações englobaram um número mínimo de variáveis, mas suficientes para imprimir os corpos de prova. As outras variáveis presentes no software foram mantidas *default*.

GLAFAE), por um período de 2 minutos. Nesta análise, estipulou-se fixar o parâmetro A_m no software, em 70% e variar os valores de t em 0,3 mm e 0,4 mm. As investigações iniciaram com a T_e definida a partir dos resultados obtidos na seção 3.7. Caso a resposta de extrusão não fosse a desejada, repetia-se o procedimento, aumentando-se a temperatura em 5 °C, até a determinação de uma T_e , adequada para o respectivo polímero.

Taxa de alimentação de material (A_m)

A determinação da A_m , considerou a deposição do material, na forma de uma borda (*skirt*), sobre um substrato de acetato de celulose. A resposta desejada foi a adesão do filamento em toda a trajetória do *skirt*. O procedimento iniciou com o aquecimento da camisa com polímero (GLAF ou GLAFAE), por um período de 2 minutos na T_e adequada para o respectivo polímero (baseado nos resultados do parágrafo anterior). Após este período, a impressão começou com uma distância de 6 mm da área reservada para a impressão do corpo de prova de única camada. Apenas o *skirt* foi impresso. Para estas análises, estipulou-se avaliar A_m , em 70%, 100% e 130%, variar t em 0,3 mm e 0,4 mm e fixar V_i em 20 mm/s.

Velocidade de impressão (V_i)

O procedimento para determinar a V_i foi o mesmo adotado para determinar A_m . Definiu-se avaliar três valores de V_i : 20 mm/s, 40 mm/s e 60 mm/s, variando-se t em 0,3 mm e 0,4 mm e fixando-se A_m em 70%.

3.8.4 Impressão de corpos de prova

Após determinar a janela de processamento básica, efetuou-se o fatiamento dos modelos 3D, utilizando o sistema CAM Slic3r Prusa Edition. Antes da impressão de todos os CDP, imprimiu-se um *skirt* para limpeza do bico a 6 mm da área de impressão. Por fim, os objetos foram obtidos no equipamento exibido na Figura 3.12b.

CDP de única camada

Além da especificação da espessura de camada, o software Repetier-Host V2.0.1 também permitiu a definição de outras variáveis de deposição. Assim, optou-se por um

preenchimento tipo *raster* com ângulo de 90° em relação ao eixo y (em forma de ziguezague), sem contorno e *gap* nulo. Outros parâmetros do software foram mantidos *default*. Todos os CDP de única camada foram impressos da esquerda para a direita. A Figura 3.17 exibe a representação do preenchimento em 3D de única camada, fornecida pelo software.

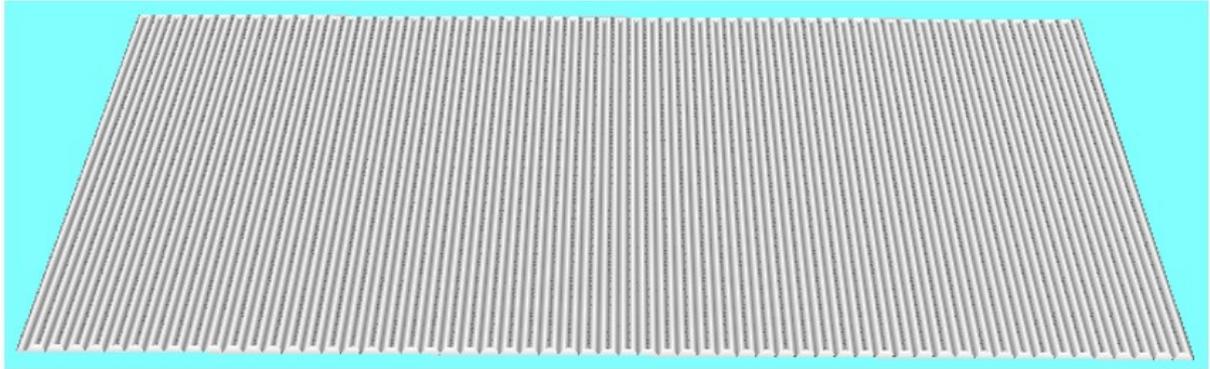


Figura 3.17 - Corpo de prova de única camada após fatiamento

Com base nos resultados obtidos para as variáveis T_e , A_m , V_i e t (seção 4.7.2) estipulou-se imprimir seis CDP de única camada, conforme listados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Parâmetros para impressão dos CDP de única camada

Corpo de prova	Polímero	T_e [°C]	A_m [%]	t [mm]
CDP1	GLAF	115	70	0,4
CDP2	GLAF	117,5	70	0,4
CDP3	GLAF	120	70	0,4
CDP4	GLAF	117,5	70	0,4
CDP5	GLAF	115	70	0,3
CDP6	GLAF	117,5	70	0,3

CDP com múltiplas camadas

A Figura 3.18a exibe a representação de fatiamento e preenchimento cilíndrico, do anel escalonado com múltiplas camadas.

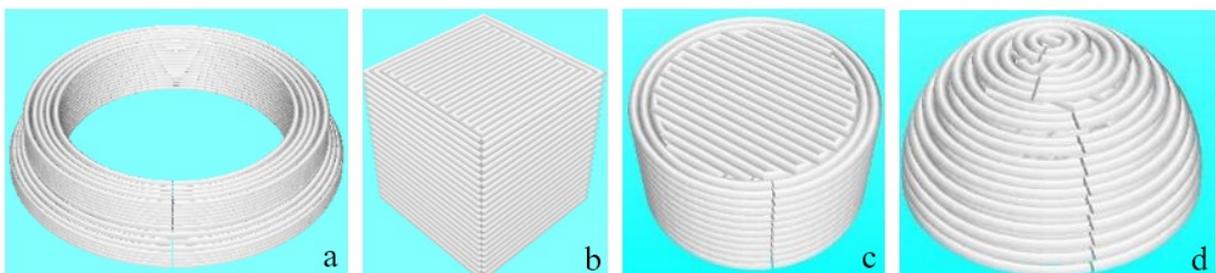


Figura 3.18 - Camadas do (a) anel escalonado, (b) cubo, (c) cilindro e (d) semiesfera

Neste CDP, não foi utilizado qualquer preenchimento, mas sim, apenas linhas de contorno que resultaram em um corpo totalmente sólido (sem apresentar vazios). Os outros três CDP (Figuras 3.18b, c e d), de geometrias básicas de múltiplas camadas, foram produzidos com dois perímetros de contorno e preenchimento tipo *raster*, empregando-se densidade de 15% de material. Para propiciar melhor adesão ao substrato, todos os CDP, foram impressos com 0,1 mm de espessura na primeira camada. A espessura entre as camadas subsequentes (t) foi definida em função dos experimentos com os corpos de prova de única camada. A Tabela 3.9 apresenta os parâmetros utilizados nas impressões das geometrias básicas de múltiplas camadas.

Ao final das impressões, realizou-se análise qualitativa de adesão entre filamentos e entre camadas através de um MEV TM3000 (Hitachi), operando com um potencial de aceleração de 15 kV e disponível no laboratório multiusuário da UNICENTRO.

Tabela 3.9 - Parâmetros para impressão das geometrias básicas de múltiplas camadas

Parâmetro	Anel escalonado (CD7)	Cubo, cilindro e semiesfera (CDP8, CDP9 CDP10)
Polímero	GLAF	GLAFAE
Temperatura de extrusão (T_e) [°C]	115	117,5
Taxa de alimentação de material (A_m) [%]	70	70
Espessura da primeira camada [mm]	0,1	0,1
Espessura de camadas (mm)	0,3	0,3
Velocidade de impressão (mm/s)	20	20
Temperatura do substrato (°C)	20	20

4 RESULTADOS

Este capítulo apresenta os resultados obtidos por meio da sequência de métodos proposta no fluxograma da Figura 3.1. Inicialmente apresentando a série de sínteses poliméricas em tubos de ensaio, seguindo com a sínteses em maior volume sem e com agitação. Por fim, destacam-se os resultados da utilização do polímero obtido com a impressora 3D.

4.1 MÉTODO I - SÍNTESES SEM AGITAÇÃO

4.1.1 Sínteses preliminares em tubos de ensaio

As Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam os resultados obtidos a partir das 54 sínteses preliminares, reunidos em função dos períodos 4, 24 e 48 horas e identificados por A1 a A54. Estes resultados exibem as imagens dos tubos de ensaio e avaliações de acordo com os requisitos R1 e R2, listados na Tabela 3.5 (líquidos-L; coloide-C; resina viscosa-RV; sólido e superfície aderente-SSA; sólido e superfície seca-SSS; termoplástico-TP e termorrígido-TR).

Para um tempo de reação de 4 horas (Tabela 4.1) e temperatura de 125 °C, todos os materiais (A1 - A6) conservaram-se líquidos (L); observou-se duas fases para os experimentos A1 e A2, indicando que não houve diluição total do AF (anidrido ftálico) na GL. Percebe-se alteração na coloração de reações com o catalisador AS (ácido sulfúrico), (principalmente nos experimentos A1 e A5) e redução de volume para os dois experimentos com AO (ácido oxálico) (A5 e A6).

Nas reações a 160 °C, observou-se um pronunciado escurecimento dos experimentos com AS assim como a formação de sistemas coloidais (C) em A7, A9 e A11. Para as reações com o catalisador CA (cloreto de alumínio), não houve acentuada mudança de coloração, mas sim, um aumento da viscosidade para os experimentos A8 e A10 (consistência de resina viscosa - RV). Nesta temperatura, não foi observada duas fases, indicando diluição total dos reagentes. O experimento A12, foi o único a se manter com consistência L, acompanhado da redução de seu volume.

Em 180 °C, os experimentos com AS (A13, A15 e A17) se tornaram sólidos, mas com superfície aderente (SSA). Os materiais com o catalisador CA e os monômeros AF e AA (ácido adípico) (A14 e A16) assumiram a consistência RV, enquanto que o material A18 permaneceu L com redução de volume. Após a avaliação do requisito R1 (contato com uma

haste de vidro na temperatura ambiente, conforme Tabela 3.5) nenhuma amostra apresentou-se sólida com superfície seca (SSS). Como consequência, não foi efetuada a avaliação térmica (requisito R2) para verificação de termoplaticidade dos materiais resultantes dos experimentos A1 a A18.

Tabela 4.1 - Imagens dos experimentos A1 ao A18, obtidos com 4 horas de reação

Monômero adicionado à glicerina Catalisador	AF		AA		AO		Temperatura de reação
	AS	CA	AS	CA	AS	CA	
Experimento Avaliação à temperatura ambiente Avaliação térmica							125 °C
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	
	L	L	L	L	L	L	
Avaliação térmica	-	-	-	-	-	-	
Experimento Avaliação à temperatura ambiente Avaliação térmica							160 °C
	A7	A8	A9	A10	A11	A12	
	C	RV	C	RV	C	L	
Avaliação térmica	-	-	-	-	-	-	
Experimento Avaliação à temperatura ambiente Avaliação térmica							180 °C
	A13	A14	A15	A16	A17	A18	
	SSA	RV	SSA	RV	SSA	L	
Avaliação térmica	-	-	-	-	-	-	

Legenda: L - líquido; C - Coloide; RV - Resina viscosa; SSA - Sólido com superfície aderente; SSS - Sólido com superfície seca; TP - Material termoplástico; TR - Material termorrígido.

Nas sínteses preliminares realizadas com 24 horas de duração (Tabela 4.2), notou-se alguns eventos similares aos observados nas reações com 4 horas de duração.

Observou-se a redução de volume e continuidade da consistência L para os experimentos A24, A30 e A36 (com GL, AO e CA, mas nas temperaturas de 125, 160 e 180 °C respectivamente). Todos os materiais obtidos com o catalisador AS, nas temperaturas de 160 e 180 °C se apresentaram com consistência SSA. Ainda se observou a ocorrência de duas fases (A20) e escurecimento das reações catalisadas com CA e contendo AF e AA com o aumento de temperatura. Além disso, os materiais obtidos destas reações passaram de um estado R na temperatura de 160 °C (A26 e A28) para a condição SSA em 180 °C. Nenhuma

das amostras A19 a A36 exibiram a consistência SSS. Assim, também, não foi efetuada a avaliação térmica para estes experimentos.

Tabela 4.2 - Imagens dos experimentos A19 ao A36, obtidos com 24 horas de reação

Monômero adicionado à glicerina	AF		AA		AO		Temperatura de reação
	AS	CA	AS	CA	AS	CA	
							125 °C
Experimento	A19	A20	A21	A22	A23	A24	
Avaliação à temperatura ambiente	C	L	C	L	C	L	
Avaliação térmica	-	-	-	-	-	-	
							160° C
Experimento	A25	A26	A27	A28	A29	A30	
Avaliação à temperatura ambiente	SSA	RV	SSA	RV	SSA	L	
Avaliação térmica	-	-	-	-	-	-	
							180 °C
Experimento	A31	A32	A33	A34	A35	A36	
Avaliação à temperatura ambiente	SSA	SSA	SSA	SSA	SSA	L	
Avaliação térmica	-	-	-	-	-	-	

Legenda: L - líquido; C - Coloide; RV - Resina viscosa; SSA - Sólido com superfície aderente; SSS - Sólido com superfície seca; TP - Material termoplástico; TR - Material termorrígido.

Com relação a Tabela 4.3 (reações com 48 horas de duração), não foi mais observada a formação de C. Os materiais com AS se tornaram SSA na temperatura de 125°C e SSS nas temperaturas de 160 e 180° C. Estas amostras foram submetidas à avaliação térmica, mas exibiram um comportamento TR (termorrígido). Os materiais com AO (A42, A48 e A54) permaneceram líquidos e com redução de volume para todas as temperaturas. Os materiais com AF (A44) e AA (46) na temperatura de 160 °C se tornaram SSA. Na temperatura de 180°C, os experimentos contendo AF (A50) e AA (A52) formaram materiais SSS à temperatura ambiente.

Quando avaliada termicamente, a amostra do experimento A52 amoleceu gradualmente conforme era aquecida. No entanto, quando em contato com a haste de vidro, o material deformou, mas retornou ao seu estado inicial e não aparentou ter viscosidade, mas sim característica de elastômero, indicando ser um material TR. Por outro lado, a amostra do experimento A50 reduziu a sua viscosidade gradativamente quando aquecido a 120 °C e

apresentou fluidez. Quando em contato com a haste de vidro nesta temperatura, o material deformou e não retornou ao seu estado inicial. Quando progressivamente resfriado à temperatura ambiente, reduziu a viscosidade aos poucos, tornando-se SSS novamente. Esta avaliação demonstrou que o experimento A50 resultou em um material TP (termoplástico).

Tabela 4.3 - Imagens dos experimentos A37 ao A54, obtidos com 48 horas de reação

Monômero adicionado à glicerina	AF		AA		AO		Temperatura de reação		
	Catalisador		AS	CA	AS	CA		AS	CA
Avaliação à temperatura ambiente	Experimento	Avaliação térmica						125 °C	
			A37	A38	A39	A40	A41		A42
			SSA	RV	SSA	RV	SSA		L
			-	-	-	-	-		
Avaliação à temperatura ambiente	Experimento	Avaliação térmica						160° C	
			A43	A44	A45	A46	A47		A48
			SSS	SSA	SSS	SSA	SSS		L
			TR	-	TR	-	-		
Avaliação à temperatura ambiente	Experimento	Avaliação térmica						180 °C	
			A49	A50	A51	A52	A53		A54
			SSS	SSS	SSS	SSS	SSS		L
			TR	TP	TR	TR	-		

Legenda: L - líquido; C - Coloide; RV - Resina viscosa; SSA - Sólido com superfície aderente; SSS - Sólido com superfície seca; TP - Material termoplástico; TR - Material termorrígido.

Observou-se ainda, a formação de espaços vazios dentro de alguns tubos de ensaio, indicando a formação de vapores durante as reações e corroborando para o fato da reação ser por condensação.

Estes resultados indicam que o catalisador AS não ofereceu a resposta desejada, diferentemente do CA. Além disso, as soluções contendo AO e AA não atenderam o requisito R1, para os tempos e temperaturas inicialmente propostos (Tabela 3.4). Embora o monômero AA não tenha revertido em um polímero TP, não foram realizados experimentos adicionais com este monômero, novas pesquisas, com diferentes variáveis daquelas definidas na Tabela 3.4, possam produzir um resultado aceitável.

Estes resultados indicam que o experimento A50, usando uma razão equimolar da GL e AF, na condição reacional de 180°C e 48 horas, evita a formação de ligações cruzadas e

resulta em um polímero TP. A mistura equimolar da GL (com estrutura trifuncional - Figura 4.1) e o AF com estrutura bifuncional, provavelmente aumenta a esterificação dos dois grupos de hidroxilas primárias (-OH) da molécula de glicerol, enquanto o grupo de hidroxila secundária se torna menos propenso a reagir, mesmo com a continuidade da reação.

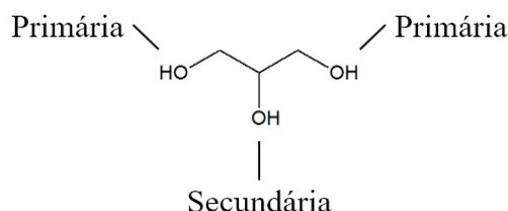


Figura 4.1 - Grupos de hidroxilas primárias e secundária da molécula de glicerol

Mesmo que ramificações ou cadeias reticuladas se formem, estas ocorrem em menor número se comparado com uma reação com razão molar GLAF (1:2). Conforme mostra a literatura, é notório que esta reação resulta em um material termorrígido. Além disso, o posicionamento das hidroxilas primárias nas extremidades provavelmente provoca ligações químicas preferenciais entre estas, o que dificultaria reações com a hidroxila secundária. Além disto, estas ligações (entre as hidroxilas primárias), podem favorecer a formação de cadeias lineares longas, contribuindo para formação de emaranhados, uma característica que é desejável, para o processo de AM por extrusão de material (BELLEHUMEUR et al., 2004).

Dessa forma, a síntese do experimento A50, contendo o GL, AF e CA, na temperatura de 180 °C e com duração de 48 horas apresentou o único resultado que satisfizes os requisitos de síntese química R1 e R2. Como resultado, as variáveis utilizadas neste experimento formaram as bases para as duas próximas rodadas de experimentos (quantidade de catalisador e tempo de reação).

4.1.2 Avaliação da quantidade de catalisador

A Tabela 4.4 apresenta resultados dos nove experimentos (A50B1 a A50B9), exibindo imagens de cada tubo de ensaio com suas respectivas quantidades do catalisador CA, distribuídas de acordo com a Tabela 3.6. A amostra (sem catalisador - A50B1) tornou-se mais escura em comparação com as demais. Isso pode ser devido à baixa velocidade de reação pela ausência de um catalisador, provavelmente induzindo a degradação de moléculas dos monômeros. Os outros resultados aparentemente mostraram aspectos semelhantes ao

experimento A50. Após a avaliação dos requisitos R1 e R2, as nove amostras apresentaram características SSS e TP, respectivamente.

Tabela 4.4 - Variação da quantidade de catalisador do experimento A50

Experimento	A50B1	A50B2	A50B3	A50B4	A50B5 A50	A50B6	A50B7	A50B8	A50B9
Catalisador (%)	0%	25%	50%	75%	100%	125%	150%	175%	200%
Catalisador (g)	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08
Monômeros	3,024g de GL e 4,863g de PA								
Temperatura	180°C								
Tempo de reação	48 horas								

A Figura 4.2 exibe o espectro de FTIR para as amostras A50B2, A50B5 e A50B8. Como esperado, durante a policondensação, alterando-se a quantidade de catalisador, as ligações químicas específicas também se alteram. Inicialmente, considerou-se o comportamento das bandas que compõem o AF. Comparando a banda C(=O), que caracteriza o anel aromático, presente no AF, em 1790 - 1690 cm^{-1} com os estiramentos esterificados C-O, em 1300 - 1200 cm^{-1} , observa-se que, à medida que a quantidade de catalisador aumenta, a banda do alongamento C-O indica um aumento em comparação com a banda C(=O), que aparenta permanecer inalterada.

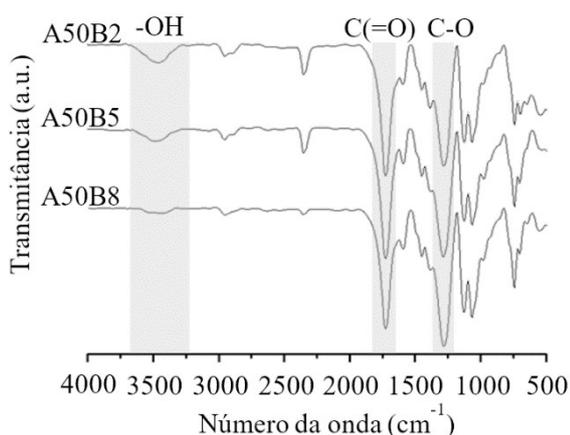


Figura 4.2 - Sobreposição dos espectros FTIR para as amostras A50B2, A50B5 e A50B8

Isto é esperado, pois considerando a reação de polimerização mostrada na Figura 2.10, ocorre a esterificação de grupos C-O, enquanto que os anéis aromáticos, representados pelas bandas C(=O) aparecem inalteradas (nos dois lados da reação). Além disso,

considerando-se o comportamento dos grupos de hidroxilas da GL, à medida que a quantidade de catalisador aumenta, a Figura 4.2 exibe uma redução nestes agrupamentos, em $3700 - 3250 \text{ cm}^{-1}$. Isto indica um aumento no rendimento da reação à medida em que a quantidade de catalisador também aumenta.

A Figura 4.3 exibe a caracterização por TGA para as amostras A50B2, A50B5 e A50B9. Embora a amostra A50B9 (com maior quantidade de catalisador) pareça ser mais estável até 180°C , acima desta temperatura, a decomposição subitamente aumenta em relação às demais amostras (com menores quantidades de catalisador). Enquanto isso, as amostras A50B2 e A50B5 apresentam estabilidade térmica similar. Este efeito provavelmente ocorre devido às diferenças no crescimento da cadeia durante as reações com diferentes quantidades de catalisador. Ainda que todos os monômeros reajam após o início da polimerização, o aumento do catalisador provavelmente acelera a reação. Este fato provavelmente cria impedimentos estéricos para o experimento com maior porcentagem de catalisador, possivelmente resultando em um polímero com cadeias mais curtas do que as obtidas com uma quantidade de catalisador inferior. Este fato ocasiona a menor estabilidade térmica para o material com maior quantidade de catalisador. Por conseguinte, o aumento da quantidade de catalisador além do utilizado para a experimento A50B5 (ou A50) melhora a estabilidade térmica do polímero, apesar de aumentar o rendimento da reação de polimerização, conforme observado nos resultados de IR.

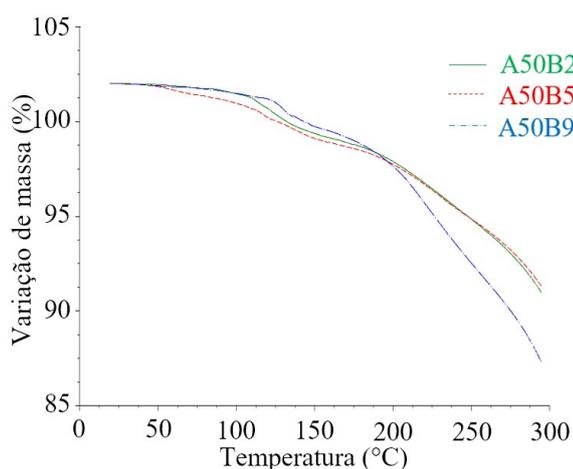


Figura 4.3 - Sobreposição das curvas de TGA para as amostras A50B2, A50B5 e A50B9

4.1.3 Avaliação do tempo de reação

Os resultados dos seis experimentos para a avaliação do tempo de reação são apresentados na Tabela 4.5. Os experimentos A50C1 e A50C2 apresentaram consistência

SSA. O experimento A50C3 apresentou consistência SSS e TP. Isto já era esperado uma vez que este experimento possui as mesmas variáveis que o experimento A50. As amostras dos experimentos A50C4, A50C5 e A50C6 também resultaram em materiais SSS e TP, todos confirmando os requisitos R1 e R2. Contudo, quanto maior o tempo de reação, mais os materiais se tornavam escuros.

Tabela 4.5 - Resultados da variação do tempo de reação do experimento A50

Experimento	A50C1	A50C2	A50C3 (A50)	A50C4	A50C5	A50C6
Tempo de reação (horas)	32:00	40:00	48:00	56:00	64:00	72:00
Monômeros	3,024g de GL e 4,863g de AF					
Catalisador	0,04 g de AC					
Temperatura	180°C					

Os resultados de FTIR para as amostras das reações A50C1, A50C3 e A50C6 são mostrados na Figura 4.4. Com base na banda C(=O) (inalterada) do AF, o alongamento C-O aumenta quando comparadas as amostras de A50C1 e A50C3; no entanto, volta a diminuir para a amostra A50C6. Embora a reação de polimerização ocorra, confirmada por redução contínua nos grupos hidroxilo (-OH) do GL em 3750 - 3200, a redução no estiramento de C(=O) para a amostra de A50C6 provavelmente indica degradação do material à medida que a reação é mantida em 180°C por mais que 48 horas.

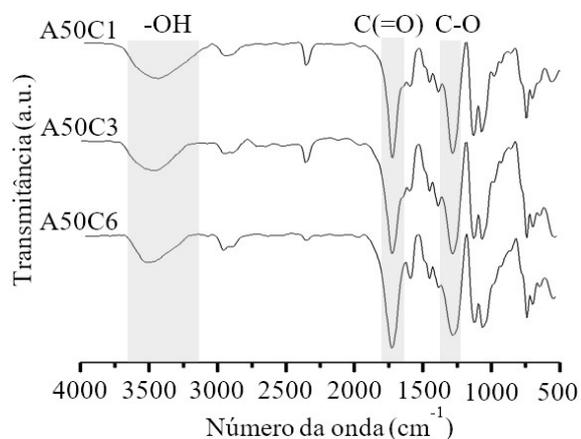


Figura 4.4 - Sobreposição dos espectros FTIR para as amostras A50C1, A50C3 e A50C6

Os resultados da TGA para as amostras das reações A50C1, A50C3 e A50C6 são apresentados na Figura 4.5. Após 100 °C, percebe-se um rápido aumento da degradação térmica da amostra A50C1. A razão desta tendência pode ser decorrência do menor tempo de reação atribuído a este experimento (32 horas), o que dificulta o crescimento de cadeias lineares mais longas. Como consequência há menor estabilidade térmica desta amostra, em relação às outras amostras analisadas. Esta tendência é confirmada quando se observa a diferença no comportamento térmico entre as amostras A50C1 e A50C3/A50C6. Observa-se que, com o aumento do tempo de síntese, aumenta-se a estabilidade térmica do polímero. Na temperatura de 300°C, a amostra A50C1 apresenta uma taxa de degradação de aproximadamente 18% (em perda de peso) enquanto que as amostras A50C3 e A50C6, degradações aproximadas de 12 e 13%, respectivamente. Contudo, cabe ressaltar que estas diferenças (18% para 12 e 13%) indicam que o aumento no tempo de reação acima de 48 horas não é tão significativo no aumento de estabilidade térmica. Além disso, pode-se inferir que tempos de reação muito acima de 48 horas podem iniciar a degradação parcial do polímero, corroborando os resultados do IR. Isto significa que, embora menos termicamente estável, o polímero obtido em 48 horas (amostra A50C3 ou A50), com menos energia, possui alguma vantagem em relação ao obtido ao longo de um tempo de reação maior.

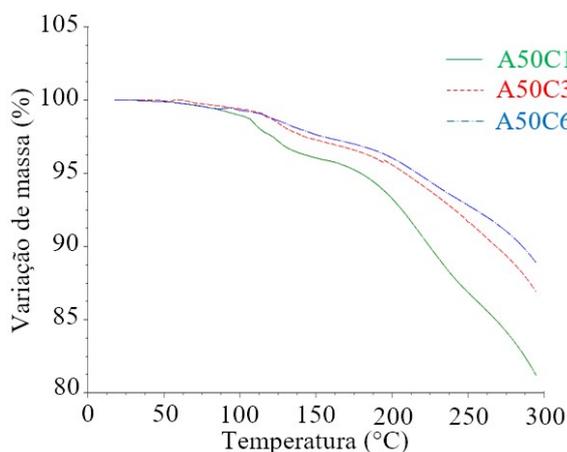


Figura 4.5 - Sobreposição das curvas de TGA para as amostras A50C1, A50C3 e A50C6

Em função destas observações, para as reações da próxima etapa (em maior volume e com agitação), optou-se em utilizar como catalisador, o cloreto de alumínio e como monômero, o anidrido ftálico, respeitando-se a temperatura de 180 °C.

4.1.4 Sínteses em maior volume

As imagens da Figura 4.6 mostram os materiais poliméricos obtidos das reações em maior volume, mas sem agitação. Com essas sínteses, obtidas em duplicata, foram produzidos aproximadamente 300 mL de material em cada recipiente. Ainda na estufa, após 48 horas de reação e na temperatura de 180 °C, a formação de bolhas na superfície, podia ser observada. Os materiais se apresentaram completamente translúcidos, de coloração âmbar e composição viscosa a esta temperatura.

Foram retiradas alíquotas dos dois recipientes, para verificação dos requisitos R1 e R2, que foram confirmadas segundo as características apresentadas na Tabela 3.5. Após o resfriamento, não se observou a formação de bolhas, nem na superfície, quanto no interior do material. Estes resultados corroboraram com a possibilidade de sintetizar, em maior volume, o polímero do experimento A50 e indicaram a possibilidade de execução de sínteses em maior volume.



Figura 4.6 - Síntese de polímero, em maior volume sem agitação - método I

A caracterização e comparação entre estas duas amostras foi realizada com auxílio de um equipamento DSC. As amostras, retiradas dos recipientes, foram 10,4 mg de um e 22,8 mg de outro (Figura 4.7).

Os valores de T_g e C_p para as das amostras foram de 16,6 °C e 15,6 °C e 0,217 J/(g*K) e 0,245 J/(g*K), respectivamente e com valores médios de 15,1 °C e 0,231 J/(g*K). Observa-se também que, tanto as curvas de aquecimento, quanto as de resfriamento não apresentam ocorrência de picos endotérmicos. Este fato indica a ausência de regiões cristalinas no material e sugere um material amorfo.

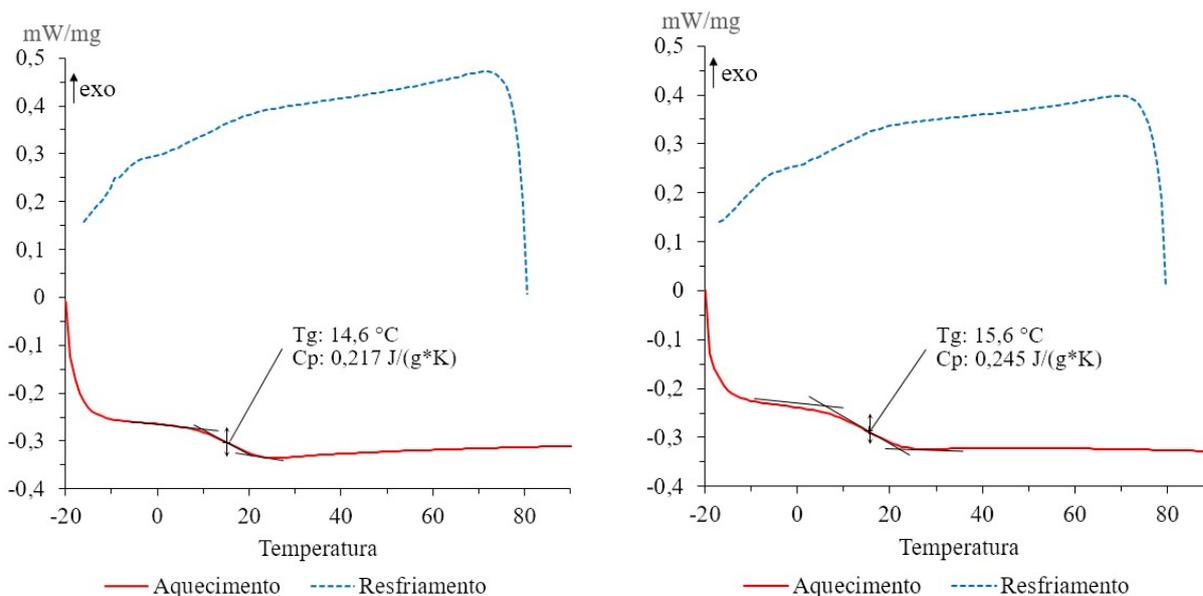


Figura 4.7 - DSC de sínteses em maior volume em duplicata

4.2 MÉTODO II - SÍNTESES COM AGITAÇÃO

As primeiras tentativas em sintetizar polímeros com agitação foram realizadas em um recipiente de silicone, posicionado sobre uma placa de aquecimento e com o agitador atuando sobre a reação. Contudo, apesar das primeiras sínteses resultarem em um polímero que atende aos requisitos de material seco de fácil manuseio (R1) e termoplaticidade (R2), experimentos, considerando novas formas de incorporação dos reagentes ou adição de novos componentes, falharam. Isto porque, a forma de aquecimento inicial (utilizando uma placa de aquecimento) operava em malha aberta, ou seja, sem realimentação de informação. Por esta técnica, na medida que os componentes eram adicionados, um comando manual (por meio de um termostato) era acionado na expectativa de que a variável de saída (fluxo de calor) atingisse a temperatura da reação próxima da desejada (180 °C) e conservasse até a próxima adição de componentes. Durante as diversas variações de sínteses testadas, observou-se grandes oscilações de temperatura (variações entre 150 °C a 230 °C), sem que a placa de aquecimento sustentasse a temperatura, próximo a um valor desejado.

Como as reações de polimerização são muito sensíveis à temperatura, este controle manual impedia obter um domínio sobre a variável temperatura, dificultando novos testes ou mesmo, repetir o procedimento. Além disso, a leitura da temperatura era realizada através de um termômetro de vidro imerso na solução. Esta forma analógica de medição era precisa, porém, como o controle de termostato era manual, não era possível manter a mesma exatidão.

Após diversas tentativas de sínteses, as instabilidades devido ao controle de temperatura prejudicavam a obtenção de melhores resultados.

Diante disto, optou-se em desenvolver um novo aparato experimental para esta pesquisa e que consiste em um sistema de banho de areia controlada por um sistema de temperatura em malha fechada, detalhado em Farias et al. (2017). A Figura 4.8 mostra a síntese do experimento GLAF (sem AE).



Figura 4.8 - Síntese de polímero GLAF - método II

A imagem foi obtida pouco antes do desligamento da agitação e do controle de temperatura. Esta reação levou três horas e quarenta minutos após o início da adição do AF, em detrimento à reação sem agitação, que durou 48 horas. Definiu-se pelo fim da reação, através da confirmação dos requisitos R1 e R2. Para tanto, foi utilizado o método descrito na seção 3.3.1, que determina as características de SSS e TP. A imagem da Figura 4.8, retrata o material ainda a 180°C. Após retirada do eixo do agitador e do transdutor de temperatura, o volume final de material obtido foi aproximadamente de 375 mL. Ainda nesta temperatura, observou-se o surgimento de bolhas sobre a superfície, indicando a continuidade da reação devido à evaporação de vapor de água (conforme indicado na reação química da Figura 2.9). Contudo, com a redução da temperatura a valores próximos de 150 °C, as bolhas não eram mais observadas, mas sim a formação de um material completamente translúcido, fluido e viscoso (aspecto similar aos materiais mostrados na Figura 4.6 – síntese em maior volume na estufa). Ao alcançar a temperatura ambiente, material demonstrou ser rígido, frágil e quebradiço, porém, termoplástico.

A Figura 4.9 mostra o diagrama de DSC para o polímero GLAF. Apesar das diferenças na metodologia adotadas para as sínteses em maior volume sem agitação (seção 4.4), a forma como as curvas de aquecimento e resfriamento do DSC se apresentam nesta reação sugerem certa analogia deste material, com o obtido na seção 4.4 no comportamento térmico. Ainda que exista certa semelhança, o ponto de inflexão da curva e aquecimento,

indica um valor de 17 °C para a T_g e de 0,273 j/(g*K) para o C_p . A diferença de 1,9°C entre esta T_g e a T_g média das duas amostras obtidas em estufa (em maior volume) pode ser atribuído às diferenças na metodologia, ou seja, devido à forma de como o aquecimento foi executado e também ao uso de agitação, que reduziu significativamente o tempo de reação. Esta diferença entre valores de T_g apontam que estas alterações na metodologia, principalmente com a inserção da agitação, possivelmente possam proporcionar um maior volume de esterificação entre os grupos funcionais, gerando cadeias poliméricas mais longas.

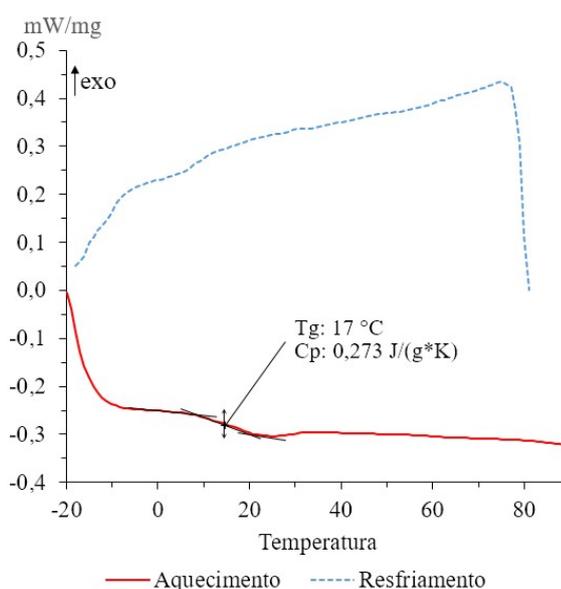


Figura 4.9 - DSC do polímero GLAF

Apesar do aumento da T_g em 1,9 °C em função da aplicação de agitação na síntese, observou-se que este valor de T_g , abaixo da temperatura ambiente (20°C). Esta característica pode tornar o polímero inapropriada para a obtenção de objetos com geometria estável, quando aplicado a um processo de AM por extrusão de material, e como confirmado na seção 4.7.3.

4.3 MÉTODO III - ADIÇÃO DE NOVO COMPONENTE

A partir destas investigações, observou-se que a sua inclusão do ácido esteárico (AE), dividido em duas parcelas (70% no início da reação e 30% ao final) resultou em um material com uma T_g acima da temperatura ambiente e mais adequadas para aplicação no processo de AM, como será visto na seção 4.7.3.

O AE é um ácido graxo monocarboxílico de cadeia longa (com 18 carbonos) e não atua como monômero. Sua adição à GL e ao catalisador CL, à 120 °C no início da reação, desencadeou a condensação de um dos três grupos de hidroxilas das moléculas de GL com a carboxila do AE e gerou um pré-monômero (PM). Após uma hora de reação, por conta deste procedimento inicial, possivelmente houve a formação de algumas moléculas polifuncionais maiores, se comparado com o tamanho da molécula de GL. Com o início da adição do AF, esse fato pode ter colaborado com o aumento do tamanho das cadeias poliméricas, pois pode ter surgido mais impedimentos estéricos, em comparação com a síntese do GLAF. Além disso, o aumento do tamanho das cadeias poliméricas pode ter auxiliado na formação de emaranhados - característica desejável para o requisito adesão e formação de um objeto tridimensional, quando resfriado durante a aplicação no processo de AM por extrusão de material. A Figura 4.10 mostra uma célula unitária do polímero com AE e denominado de GLAFAE. Na célula unitária, destacam-se o grupo éster do PM, formado na reação de condensação entre a GL e o AE e grupo éster formado pela reação de poli condensação entre o pré-monômero e o AF. Verifica-se ainda, a presença de dois pontos reativos (R), um do grupo hidroxila da GL e outro do grupo carboxílico do AF.

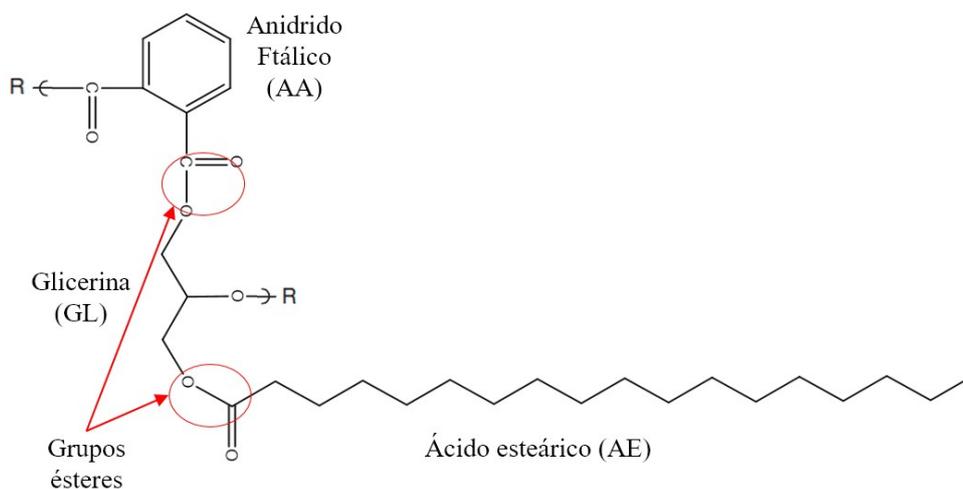


Figura 4.10 - Representação de uma célula unitária do polímero GLAFAE

Ao final da reação do polímero GLAFAE observou-se a formação de bolhas na superfície do polímero (Figura 4.11), mas em menor quantidade se comparado com o polímero GLAF (Figura 4.8).



Figura 4.11 - Síntese de polímero GLAFAE - método III

Com a gradual redução da temperatura e da viscosidade e extinguindo-se a formação de bolhas, quase que instantaneamente. A agitação foi mantida até a completa solubilização do AE (por 20 minutos), quando então foi desligada. O tempo total para obter o polímero GLAFAE foi de cinco horas. Ao final, o polímero GLAFAE se apresentou ligeiramente mais escuro que o GLAF e que aqueles obtidos em maior volume em estufa.

Notou-se também que, após retirar o agitador e o transdutor de temperatura, o volume final de material obtido ficou em aproximadamente 375 mL, volume 25% superior ao obtido na reação que originou o polímero GLAF sem agitação, quando cada uma das duas amostras (em duplicata), resultaram em volumes aproximados a 300 mL. O volume total de reagentes para as sínteses em maior volume (sem e com agitação), previamente calculado de acordo com a densidade específica dos materiais (Tabela 3.1) e quantidades dos materiais (Tabela 3.9), sugerem um volume inicial de aproximadamente 400 mL. Dessa forma, a perda em volume de material nas sínteses com agitação foi de 6,25%, em detrimento a 25% para as duas amostras em duplicata obtidas sem agitação. Esse evento pode indicar que, tanto a agitação e conseqüentemente, a redução no tempo de reação influencia em uma menor perda de reagentes durante a síntese.

A Figura 4.12 mostra o diagrama de DSC para o polímero GLAFAE. Na curva de aquecimento, o ponto de inflexão indica valores de 49 °C e 0,336 j/(g*K) para T_g e C_p respectivamente.

Este significativo e oportuno aumento da T_g pode ser atribuído à adição do AE na reação, tanto no início, como reagente para formar um PM, como ao final da reação como um aditivo lubrificante. Além disso, a curva de aquecimento não apresenta qualquer pico exotérmico ou endotérmico acentuado, que poderiam indicar T_c e T_m e a presença de retículos semicristalinos. Contudo, verifica-se na mesma curva, um evento endotérmico em uma faixa aproximada entre 100°C e 130 °C.

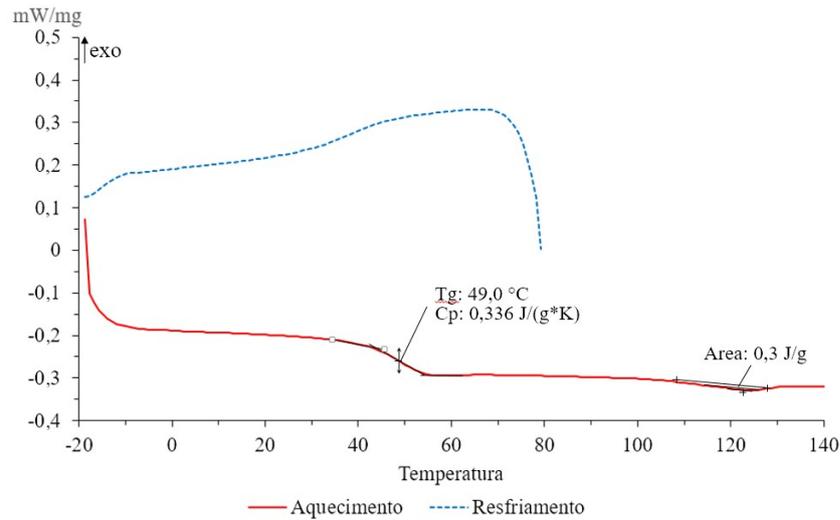


Figura 4.12 - DSC do polímero GLAFEA

A curva de resfriamento não mostra qualquer evento térmico que poderia indicar a presença de cristalinidade no material. O resultado de DRX para este polímero é apresentado na Figura 4.13. Evidenciou-se, para um ângulo de varredura entre 20 e 80 graus, um comportamento tipicamente amorfo com um halo de intensidade de energia em aproximadamente $2\theta=21$ graus. Não foram observados picos de cristalinidade ou empacotamento das cadeias poliméricas em retículos cristalinos, o que favorece um amolecimento gradual do material quando aquecido.

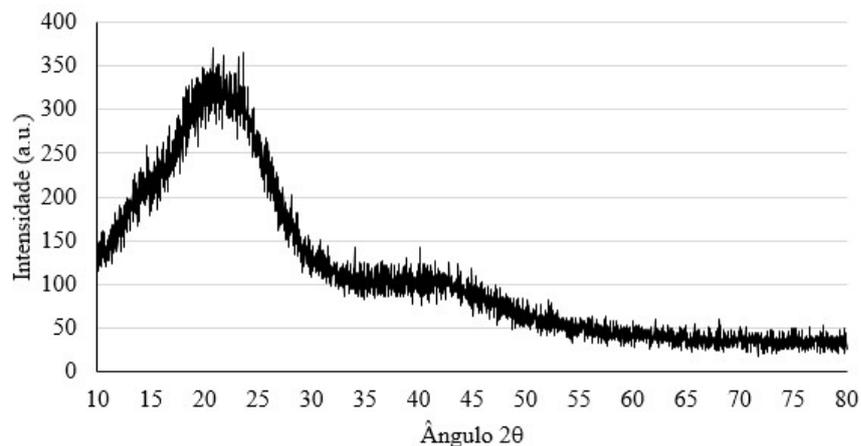


Figura 4.13 - Difratoograma do polímero GLAFEA

4.4 ENSAIOS DE TRAÇÃO

Alguns corpos de prova sofreram ruptura no momento de fixá-los nas garras do equipamento, ou então, em tensões muito abaixo da tensão de ruptura média, obtida para a

maioria dos corpos de prova. Estas fraturas prematuras possivelmente ocorreram devido à existência de microbolhas ou a excessiva rigidez da pinça durante a fixação. Assim, os resultados do ensaio de tração com valores muito diferentes da média foram descartados. As Figuras 4.14a e b apresentam as curvas de tensão/deformação para os materiais GLAF e GLAF AE respectivamente e, que demonstraram os resultados mais próximos da média.

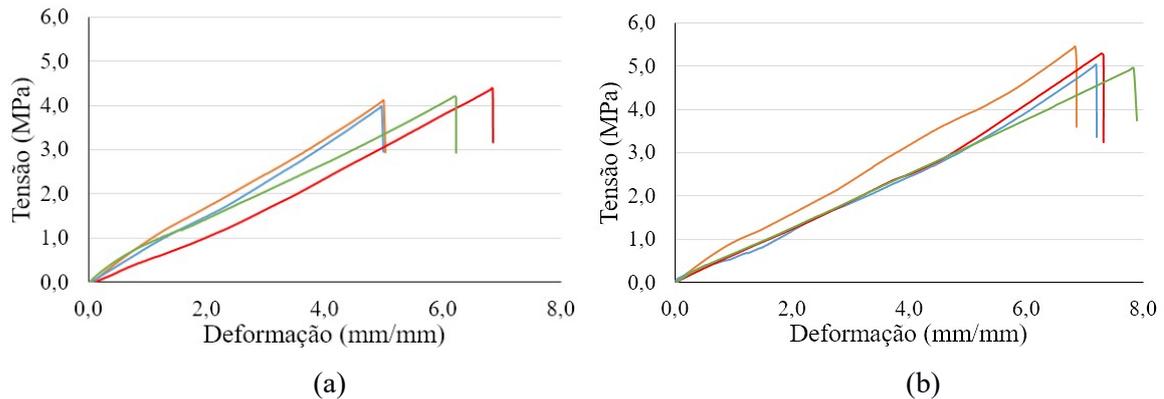


Figura 4.14 - Curvas de tensão/deformação dos polímeros (a) GLAF e (b) GLAF AE

As Figuras 4.15a, b e c apresentam, respectivamente, as médias com o desvio padrão das tensões de ruptura, deformação total antes da ruptura e módulo de elasticidade, obtidos a partir dos gráficos 4.14a e b. A tensão de ruptura do polímero GLAF apresentou um valor médio de 4,15 MPa com desvio padrão de $\pm 0,187$, enquanto que o polímero GLAF AE, 5,19 MPa $\pm 0,212$, ou seja 20% maior. Considerando o desvio padrão, é possível afirmar que o polímero GLAF AE demonstrou ter melhor resistência ao ensaio de tração que o polímero GLAF, para o número de corpos de prova ensaiados.

A deformação máxima do polímero GLAF atingiu um valor médio de 5,7 mm/mm $\pm 0,959$ enquanto que o polímero GLAF AE, um valor médio de 7,27 mm/mm $\pm 0,386$ (aumento em 21%). Considerando o desvio padrão, é possível afirmar que o polímero GLAF AE se deforma mais antes de romper. Não obstante, o módulo de elasticidade para o polímero GLAF alcançou 0,715 GPa $\pm 0,137$, enquanto que o polímero GLAF AE, 0,687 GPa $\pm 0,117$ (4%). Contudo, com base no desvio padrão, não é possível afirmar que o polímero GLAF possua maior módulo de elasticidade que o polímero GLAF AE.

Os valores de resistência a ruptura e módulo de elasticidade obtidos a partir dos ensaios de tração foram comparados com valores médios dos polímeros comerciais Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS) e Poli(ácido láctico) (PLA), frequentemente citados na literatura como matéria-prima na tecnologia AM por extrusão de material.

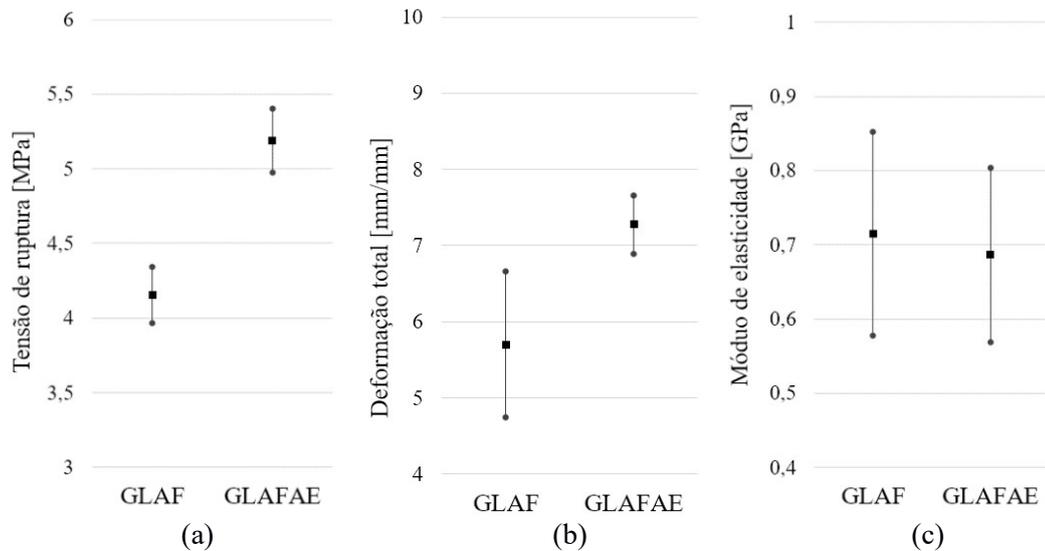


Figura 4.15 - Propriedades mecânicas para os polímeros GLAF e GLAF AE

Através da Tabela 4.6, é possível observar que estes valores situam-se aproximadamente uma ordem de grandeza acima dos valores encontrados para o polímero GLAF AE.

Tabela 4.6 - Tensões de ruptura e módulos de elasticidade para os polímeros PLA e ABS

Polímero	Tensão de ruptura [MPa]	Módulo de elasticidade [GPa]
ABS*	22 - 37	1,6 - 2,3
PLA**	70	3,5

Fonte: * Gibson, Rosen e Stucker (2015), **Torres et al., (2014).

4.5 EXTRUSÃO MANUAL, DEPOSIÇÃO E ADESÃO

Apesar de existir a extrusão de filamentos a 80 °C, nesta temperatura, não houve adesão dos polímeros ao substrato de acetato de celulose. A adesão para o polímero GLAF ocorreu apenas na temperatura de 95 °C. A Figura 4.16 mostra a imagem da vista superior e a Figura 4.17, a vista frontal de um filamento após deposição a 95°C.

Verifica-se com auxílio do MEV na Figura 4.16, uma formação contínua na direção axial, com comprimento de aproximadamente 1 mm. O comprimento total de extrusão foi de aproximadamente 10 mm. Apesar dos cuidados com relação ao manuseio das amostras, verifica-se também, um certo acúmulo de impurezas sobre a amostra, que pode estar relacionado com o número de hidroxilas não reagidas da GL, e consequente polaridade elevada do polímero GLAF.

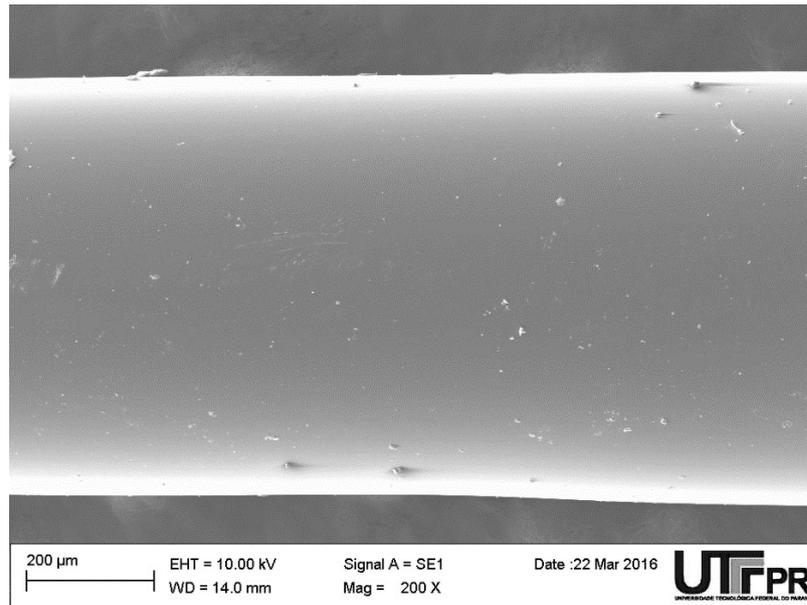


Figura 4.16 - Micrografia de MEV (vista superior) de filamento de GLAF

A Figura 4.17, obtida após uma fratura transversal proposital mostra este mesmo filamento. Através de um método próprio de medição do equipamento SEM, obteve-se uma medida aproximada de 0,9 mm de diâmetro, ou seja, aproximadamente 40% menor em relação ao diâmetro do bico da seringa (1,5 mm). Contudo, deve-se considerar que a deposição foi manual, não sendo possível inferir sobre dilatação ou retração do polímero.

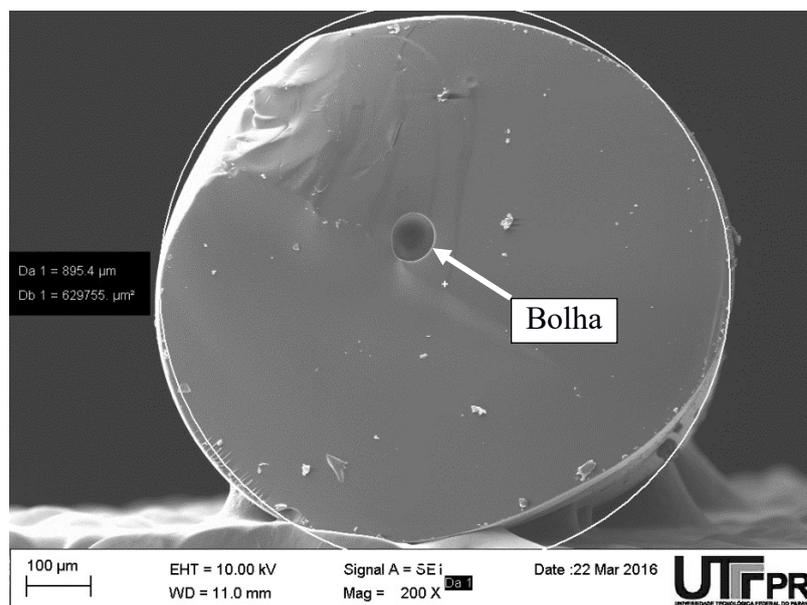


Figura 4.17 - Micrografia de MEV (vista frontal - fratura) de um filamento GLAF

O filamento mostrado na Figura 4.17, apresenta a formação de um espaço vazio (ou bolha) em seu interior, próximo ao centro da circunferência. Estes espaços, também verificados em outras amostras, provavelmente derivaram de espaços existentes entre os fragmentos do polímero utilizadas como matéria-prima e conforme detalhado na seção 3.2.7.

As presenças de espaços internos em filamentos, como bolhas, são indesejadas pois acarretam em falhas quando o corpo é submetido a esforços externos, e, portanto, reduzem a resistência do objeto.

A Figura 4.18 exibe a vista superior da região de dois filamentos depositados lado a lado, em forma de ziguezague e com uma estrutura contínua e constante. Logo após seu resfriamento, os filamentos mantiveram sua forma, demonstrando completa adesão na superfície de contato.

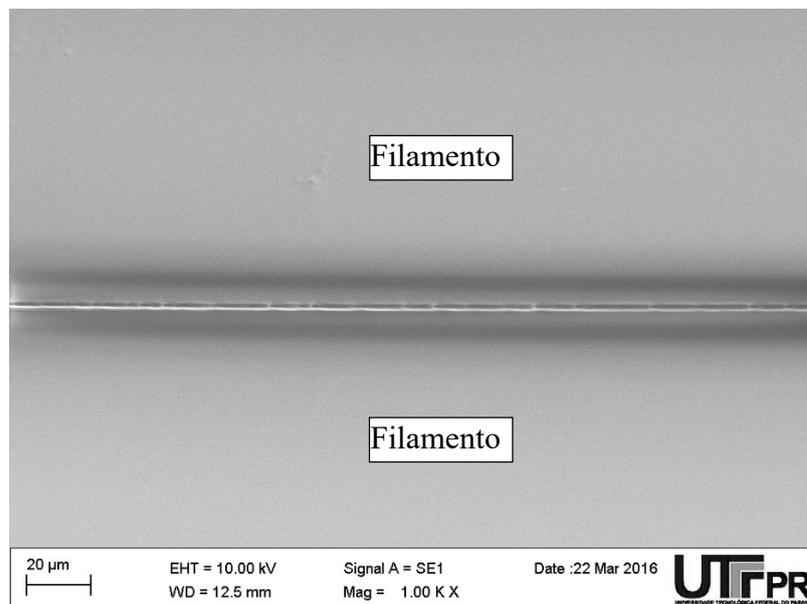


Figura 4.18 - Micrografia de MEV (vista superior) de dois filamentos GLAF

A Figura 4.19 apresenta a vista frontal, após a fratura transversal proposital, dos dois filamentos depositados lado a lado. Através desta imagem, observa-se uma fusão completa de material na região de contato superficial (entre os dois filamentos adjacentes).

Não se observa uma linha distinta entre eles, que poderia indicar a formação de linha de solda fria. Pelo contrário, a imagem indica difusão das cadeias poliméricas após a deposição e resfriamento do material (BELLEHUMEUR et al., 2004). Além disso, observa-se a formação de particularidades como *neck*, que são geralmente encontrados em objetos impressos a partir da tecnologia AM por extrusão de material (TURNER; STRONG; GOLD, 2014).

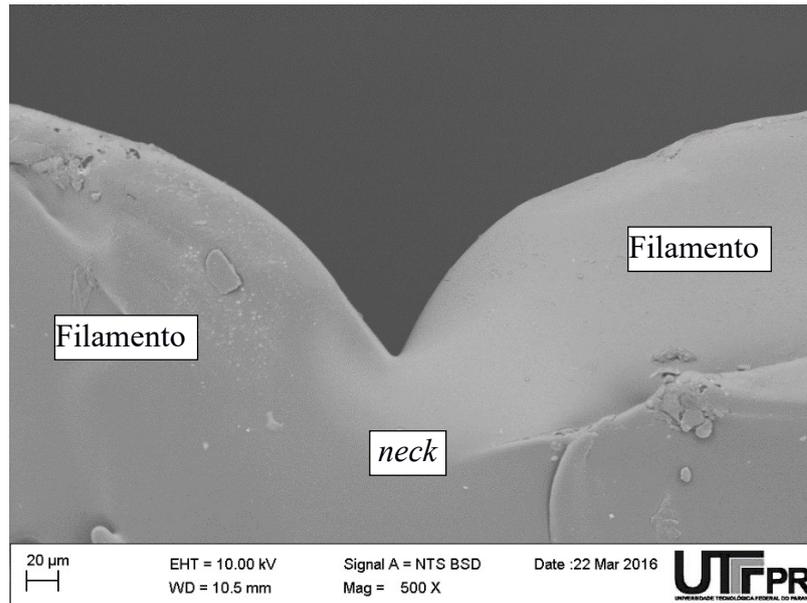


Figura 4.19 - Micrografia de MEV (vista frontal - fratura) de dois filamentos GLAF

Os experimentos realizados com o polímero GLAFAE resultaram em imagens similares com a diferença em relação à temperatura de extrusão. Para o material aderir ao substrato, a temperatura teve que ser aumentada para 100 °C. A partir destes resultados, pôde-se confirmar o requisito R3, para ambos os polímeros GLAF e GLAFAE, sintetizados a partir das sínteses em maior volume utilizando agitação mecânica.

4.6 IMPRESSÃO DOS CORPOS DE PROVA

4.6.1 Janela básica de processamento

Temperatura de extrusão (T_e)

As T_e utilizadas para iniciar estes experimentos, foram aquelas determinadas nas avaliações com seringa aquecida (seção 4.7.1). Ou seja, 95 °C para o polímero GLAF e 100 °C para polímero GLAFAE. Contudo, observou-se que a formação de um filamento contínuo para ambos os polímeros, ocorria somente após a T_e de 115 °C. Verificou-se que, na faixa entre 95 °C e 110 °C havia extrusão, porém, o material acumulava na geometria cônica do bico extrusor. Não havia saída contínua de filamento, mas sim aglomeração de polímero até a completa obstrução do orifício de extrusão. A formação de um filamento contínuo, com diâmetro médio de 0,4 mm foi observado apenas nas temperaturas entre 115 °C e 120 °C.

Acima destas, na temperatura de 125 °C, a extrusão do polímero gerava crepitações e um filamento irregular.

Taxa de alimentação de material (A_m)

A avaliação de uma A_m adequada para os polímeros GLAF e GLAF AE, pressupôs a fixação da T_e em 117,5 °C (valor médio em 115 °C e 120 °C). Nestes experimentos, apenas a A_m com valor de 70 % resultou na deposição e adesão completa do *skirt* ao substrato. Para os valores de 100 % e 130 %, não houve formação de filamento, mas sim, aglomeração de material no bico extrusor. Contudo, ambos os valores de t (0,3 mm e 0,4 mm), resultaram na formação de *skirt*.

Velocidade de impressão (V_i)

Para estes experimentos, também se definiu a T_e em 117,5°C para os dois polímeros. Como resposta, apenas a V_i de 20 mm/s resultou a deposição por toda a trajetória do *skirt*. Nas outras velocidades (de 40 mm/s e 60 mm/s) parte do filamento não aderiu ao substrato. Ambos as configurações para t (0,3 mm e 0,4 mm) também originaram o *skirt*.

4.6.2 Impressão de CDP de única camada

As variáveis utilizadas para as impressões dos CDP de única camada, são exibidas na Tabela 3.10. A Figura 4.20 (CDP1), exhibe adesão de todos os filamentos ao substrato, resultando em um CDP íntegro, apesar da imagem revelar algumas falhas superficiais. Além disso, observa-se algumas reentrâncias (ou dentes) nos pontos de mudança brusca de direção. Estas reentrâncias se apresentaram mais acentuadas nas regiões próximas aos filamentos com falhas superficiais. Tais falhas são indesejáveis, pois criam espaços vazios entre filamentos e camadas (como exemplificado na Figura 2.2). Segundo Volpato (2017), o máximo empacotamento da peça devido à mínimos espaços vazios favorecem a resistência mecânica de objetos impressos.

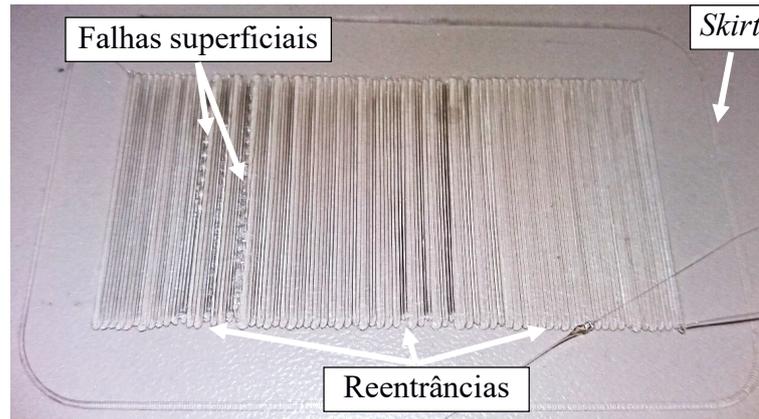


Figura 4.20 - Imagem do CDP1 com GLAF, espessura de 0,4 mm a 115 °C

Apesar disto, a imagem mostrada na Figura 4.21, obtida por um SEM, exibe boa adesão entre filamentos adjacentes. As linhas tracejadas esboçam a trajetória de deposição.

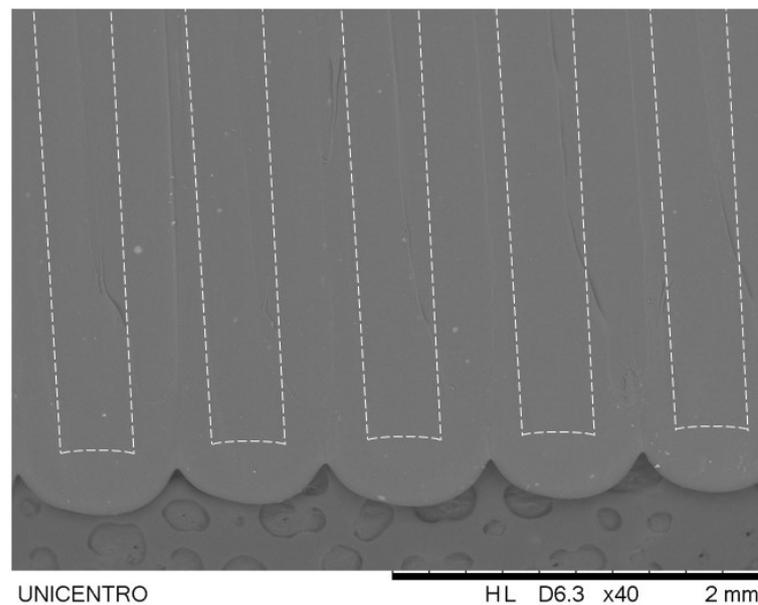


Figura 4.21 - Micrografia de MEV (vista superior) do CDP1 com GLAF

A Figura 4.22 exibe a imagem frontal (fratura) do CDP1. Assim como na vista superior, constata-se adesão entre os filamentos adjacentes e diferentemente da Figura 4.17, nenhum indício de formação de bolhas. Através da imagem, também é possível observar um achatamento dos filamentos, característica inerente à tecnologia baseada no princípio AM por extrusão de material (VOLPATO, 2017).

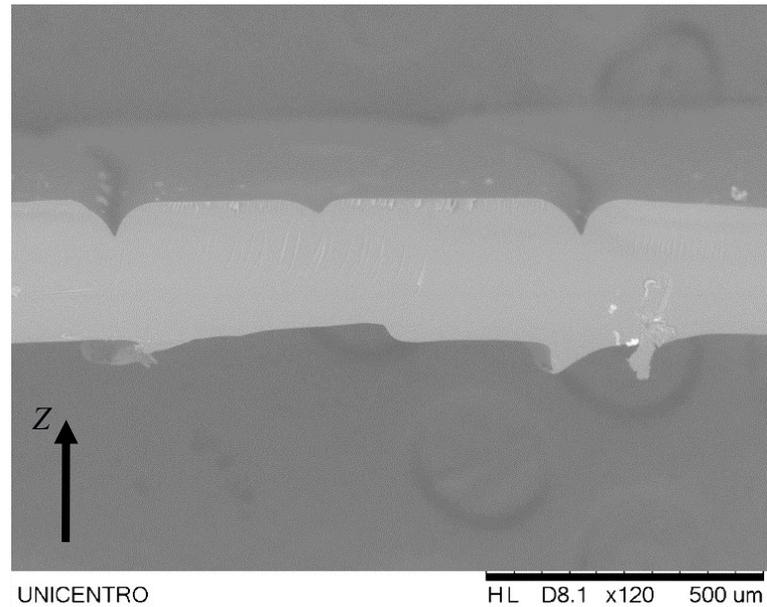


Figura 4.22 - Micrografia de MEV (vista frontal - fratura) do CDP1 com GLAF

A imagem obtida do CDP2, impresso com a T_e de 117,5 °C, é exibida na (Figura 4.23). Observa-se a intensificação nas falhas superficiais. Em comparação com a Figura 4.22, aproximadamente a metade dos filamentos depositados e exibidos na Figura 4.23, apresentaram falhas. Constata-se também que as reentrâncias, se tornaram mais acentuadas devido ao aumento de filamentos irregulares.

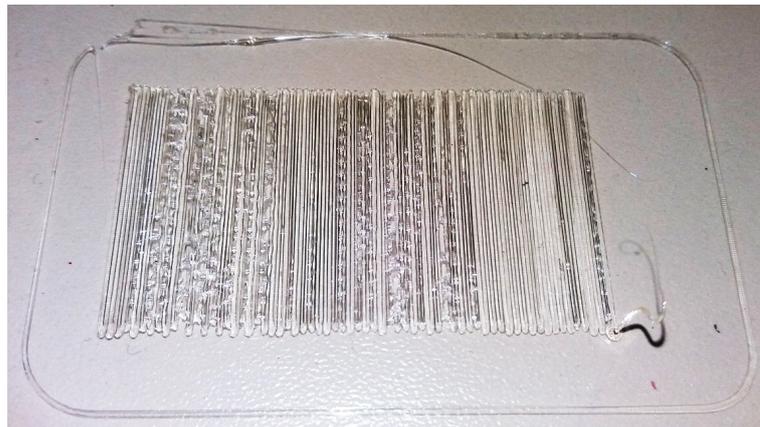


Figura 4.23 - Imagem do CDP2 com GLAF, espessura de 0,4 mm a 117,5 °C

O CDP3, impresso a 120 °C e exibido na Figura 4.24, confirma a influência da temperatura na intensificação das falhas superficiais e, conseqüentemente, na qualidade dos filamentos depositados. Conforme o material era depositado, também aglutinava sobre o orifício de extrusão, impedindo uma deposição contínua. Isto acarretou na completa obstrução

do orifício e causou a interrupção da impressão em menos da metade do comprimento programado de 50 mm.



Figura 4.24 - Imagem do CDP3 com GLAF, espessura de 0,4 mm a 120 °C

A partir da impressão dos três corpos de prova (CDP1, CDP2 e CDP3), com o polímero GLAF, foi possível inferir que, conforme a temperatura era ajustada para os valores maiores que 115°C, as falhas superficiais evoluíam em quantidade. É importante lembrar que, durante os ensaios para determinar uma faixa para T_e , não houve adesão de filamento no substrato para temperaturas abaixo de 115 °C. Por esta razão, temperaturas abaixo desta, não foram aqui investigadas. Além das falhas superficiais, com o aumento da T_e , também se observou a ampliação das reentrâncias nas extremidades. Em geral, apesar dos defeitos observados, a impressão do CDP1 e CDP2, com polímero GLAF atendeu o requisito R4 para objeto de única camada, pois conforme exhibe as Figuras 4.20 e 4.23, constatou-se a possibilidade de extrusão, deposição e adesão entre filamentos adjacentes.

Finalizadas as investigações com o polímero GLAF, iniciaram as tentativas de impressão com o polímero GLAF AE, utilizando a T_e em 115 °C. Para esta T_e , apesar de ser observada a formação de filamento, não houve adesão destes ao substrato. Deu-se, portanto, o início a um novo experimento, mas com a T_e em 117,5 °C. Esta impressão resultou no CDP4, mostrado na Figura 4.25. Este objeto assemelha-se muito com o CDP1, pois também se constatou a formação de falhas na superfície e reentrâncias nas bordas. Contudo, este resultado foi suficiente para comprovar que o polímero GLAF AE atende o requisito R4, no que diz respeito a impressão de CDP de única camada. Uma nova impressão do polímero GLAF AE, com T_e de 120 °C, resultou em um aumento das falhas superficiais e reentrâncias nas bordas, assim como observado na Figura 4.23 para o polímero GLAF.

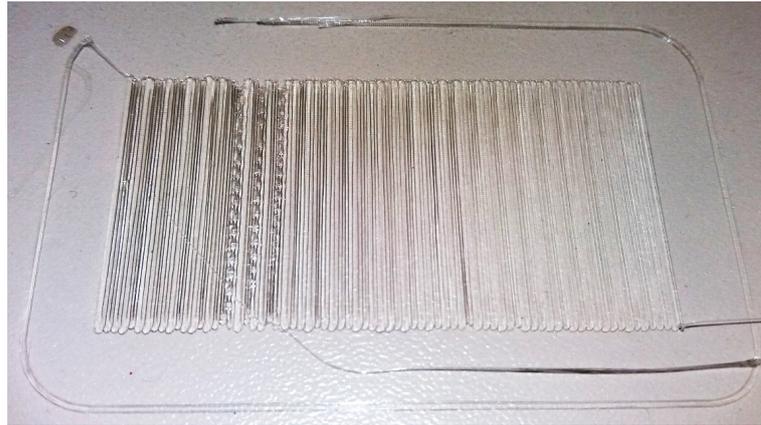


Figura 4.25 - Imagem do CDP4 com GLAF AE, espessura de 0,4 mm a 117,5 °C

Após a avaliação da espessura de camada para (t) igual a 0,4 mm, procedeu-se com a avaliação, com t igual a 0,3 mm. Para estes experimentos, os valores de T_e foram definidos como sendo 115 °C para o GLAF e 117,5 °C para o GLAF AE (conforme os resultados obtidos para o CDP1 e CDP4 respectivamente). A imagem do CDP5, impresso com GLAF é mostrada na Figura 4.26 e, do CDP6 impresso com o polímero GLAF AE, na Figura 4.27.



Figura 4.26 - Imagem do CDP5 com GLAF, espessura de 0,3 mm a 115 °C

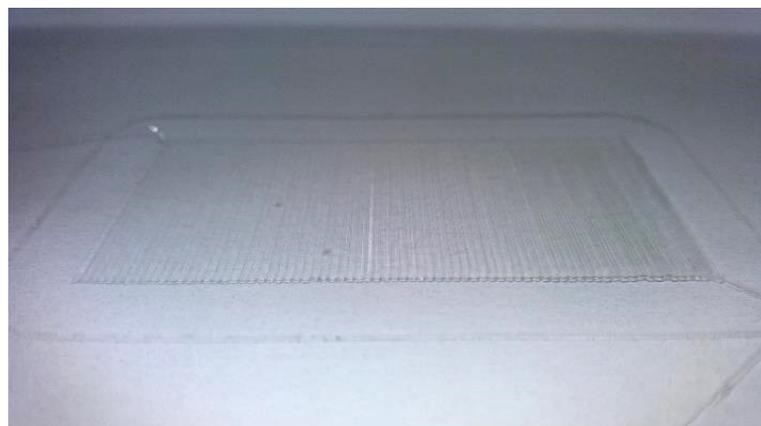


Figura 4.27 - Imagem do CDP6 com GLAF AE, espessura de 0,3 mm a 117,5 °C

Não se observa imperfeições na superfície ou reentrâncias (dentes) acentuadas como aquelas obtidas para t igual a 0,4 mm. Ou seja, a impressão com t igual a 0,3 mm apresentou o melhor resultado para impressão de CDP de única camada.

4.6.3 Impressão de CDP de múltiplas camadas

A Figura 4.28 exibe a imagem do CDP7, impresso com polímero GLAF, de acordo com os parâmetros listados na Tabela 3.9.



Figura 4.28 - Imagem do CDP7 impresso com GLAF

Apesar da execução do objeto 3D, após um período de 24 horas de repouso, na temperatura ambiente (20 °C), o CDP mostrado na Figura 4.28, sofreu deformação por ação do tempo. O material polimérico escoou nas paredes internas e externas, pela simples ação da gravidade, mesmo aparentando ser sólido com superfície seca. Houve o que parece ser, um escorregamento das cadeias poliméricas e a difusão de polímero, resultando em superfícies quase totalmente lisas. Este escoamento provavelmente foi provocado pelo escorregamento das cadeias poliméricas, uma vez que a T_g do polímero GLAF apresentou um valor de 17 °C (Figura 4.9). Este fato demonstrou a necessidade de se obter um material com T_g acima da temperatura ambiente. Além disso, os materiais comerciais utilizados com mais frequência, como matéria-prima em impressoras 3D, possuem T_g acima da temperatura ambiente¹⁴.

As Figuras 4.29 a, b e c exibem as imagens referentes ao cubo, cilindro e a semiesfera, impressos com o polímero GLAFAE. Por efeito das características translúcidas do material e devido ao uso de apenas dois perímetros de contorno externos (inferior, lateral e superior), é possível notar o preenchimento interno, principalmente no cubo e no cilindro. Por outro lado, embora a semiesfera tenha exibido um efeito de escada esperado, as duas camadas finais não apresentaram forma regular. Isso provavelmente está relacionado a um efeito da

14 O PLA apresenta T_g próximo a 60°C enquanto que o ABS, T_g próximo a 100 °C.

radiação da temperatura, quando o material depositado não resfria o suficiente para manter a forma do filamento. Este efeito também é observado nos materiais comerciais.

Após repouso destes corpos de prova por mais de um mês consecutivo à temperatura ambiente, não se observou qualquer alteração na geometria dos objetos que pudesse indicar escoamento do material polimérico. Este fato é atribuído à T_g acima da temperatura ambiente. A Figura 4.30 mostra a vista frontal do cubo demonstrando adesão entre camadas.

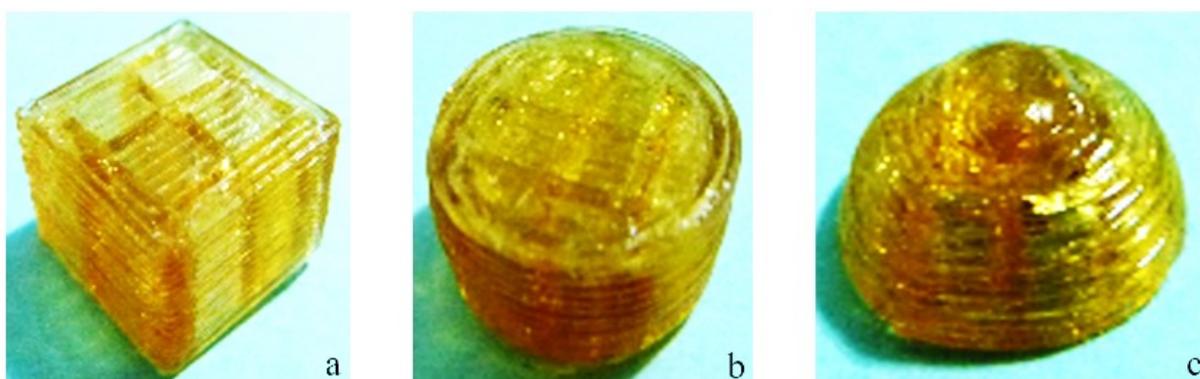


Figura 4.29 - Imagens do: (a) CDP8 cubo, (b) CDP9 cilindro e (c) CDP10 semiesfera, com GLAFAE

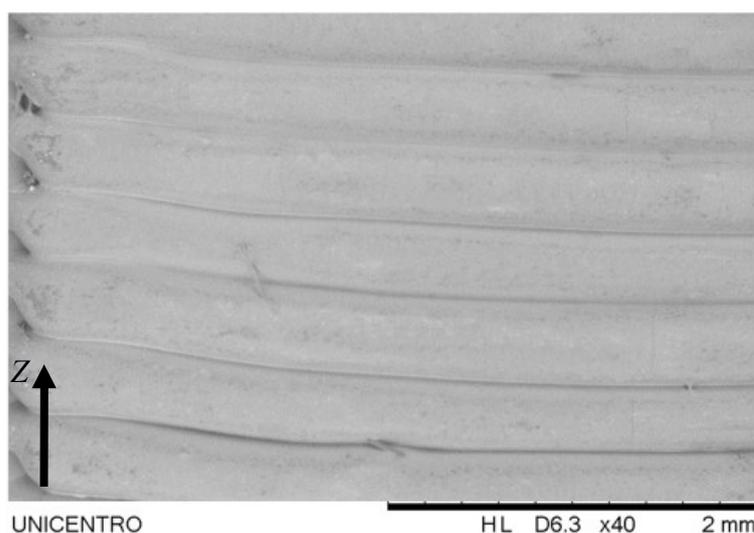


Figura 4.30 - Micrografia de MEV da parede lateral do cubo

Os resultados apresentados nestes últimos experimentos de impressão, utilizando o polímero GLAFAE indicam que o material atende aos requisitos R4 no que diz respeito a impressão de corpos de prova com múltiplas camadas.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Ao final desta pesquisa, confirmou-se a hipótese principal do trabalho, ou seja, sintetizar um polímero preliminar, com características adequadas para aplicação no processo de AM por extrusão de material. O método I permitiu identificar um polímero (A50), termoplástico e adequado para manuseio (requisitos R1 e R2). As caracterizações por meio de FTIR e TGA, demonstraram que as quantidades de catalisador e tempo de reação utilizadas para a síntese deste polímero, foram apropriadas, até mesmo para a obtenção em maiores volumes (400 mL). O uso do método II propiciou reduzir o tempo de reação de 48 horas para três horas e meia e resultou em 375 mL do polímero GLAF. No entanto, as análises por DSC indicaram valores de T_g abaixo da temperatura ambiente (17 °C). Diante destes resultados, aprimorou-se o método III, com a introdução do ácido esteárico (AE), atuando como reagente e como agente lubrificante. Esta síntese final, realizada em cinco horas, resultou em 375 mL do polímero GLAF AE, com valores de T_g , próximo de 49 °C. A caracterização com DRX não indicou presença de cristalinidade no polímero GLAF AE, o que favorece o amolecimento e a solidificação gradual do material quando aquecido e resfriado, bem como indica uma menor contração térmica, que são características desejadas para a aplicação proposta.

Ensaio de tração demonstraram que apesar dos valores de tensão de ruptura e deformação total, terem sido melhorados para o polímero GLAF AE em relação ao GLAF (20% e 21%, respectivamente), estes valores são ainda, uma ordem de grandeza abaixo daqueles encontrados para os polímeros comerciais, utilizados na tecnologia AM por extrusão de material. Isto indica claramente que o material precisa ainda ser melhorado.

Na avaliação manual de extrusão, deposição e adesão com seringa aquecida, as micrografias do SEM não mostraram qualquer presença de linha de solda fria entre filamentos adjacente, mas sim, a completa difusão das cadeias poliméricas dos dois filamentos (requisito R3). Após a determinação de uma janela de parâmetros básica, corpos de prova (CDP) de única camada, obtidos com uma impressora 3D, utilizando tanto o polímero GLAF como o GLAF AE, comprovaram a possibilidade de obter filamentos regulares, com adequada adesão entre si (requisito R4). No entanto, num período de 48 horas após a impressão de um CDP com várias camadas com o polímero GLAF, observou-se, na temperatura ambiente, o escoamento do material e deformação da geometria. Este evento confirmou que o GLAF é um

material inadequado para a aplicação como matéria-prima no processo de AM por extrusão de material.

O polímero GLAFAE permitiu a impressão de três CDP na forma de geometrias básicas de múltiplas camadas, que permaneceram íntegros e mantiveram a sua forma geométrica, após alguns meses de observação. A avaliação básica da adesão entre filamentos e entre camadas demonstrou uma forte possibilidade de aplicação deste polímero no processo de AM por extrusão de material. Embora essa primeira tentativa indique uma conquista promissora, por se tratar de uma primeira versão deste polímero, mais pesquisas são necessárias.

5.2 Considerações finais e sugestões para trabalhos futuros

Durante a realização dos trabalhos, foram identificadas lacunas ou possibilidade de realizar outras abordagens e que são apresentadas e discutidas a seguir.

A escolha dos três monômeros (anidrido ftálico, ácido adípico e ácido oxálico), respaldou-se no estado da arte das sínteses poliméricas envolvendo a glicerina (seção 2.4). Ressalta-se, porém, que tais componentes são derivados de fontes fósseis e que, por isto, não confere ao polímero GLAFAE, a total procedência de fontes renováveis. A busca por componentes de fontes renováveis que pudessem substituir estes monômeros acrescenta um maior diferencial ao polímero obtido. Assim, sugere-se realizar novas sínteses preliminares, porém, restringir os estudos a apenas monômeros oriundos de fontes renováveis.

Nas sínteses em tubo de ensaio (seção 3.3), apesar das reações envolverem as possíveis combinações ferramentas, não foram utilizadas ferramentas estatísticas, como planejamento experimental e ANOVA. Sugere-se repetir o estudo, mas considerando o uso destas ferramentas para reduzir o número de experimentos e fornecer dados estatisticamente mais relevantes.

Durante as sínteses em maior volume com agitação mecânica (seção 4.5), constatou-se excessiva sublimação de anidrido ftálico e evaporação de glicerina para o meio. Como observado nos resultados, houve redução de massa. A coleta dos vapores, separação da água dos reagentes, e retorno destes para a reação, pode ser utilizado para evitar a perda de reagentes ao meio. Além disso, uma eventual quantificação da água produzida durante a reação, pode ser um indicativo do grau de polimerização da síntese. Assim, sugere-se adequar o aparato experimental para síntese com agitação, com a implementação de um sistema de separação dos vapores gerados durante a reação e retorno de reagentes à síntese.

Além das caracterizações com FTIR, TGA, DRX e DSC (seção 3.6), que orientaram as sínteses neste trabalho, recomenda-se a realização do estudo da massa molar (MM). Muitas propriedades físicas de polímeros, são dependentes do comprimento das macromoléculas, ou da MM, e a sua determinação seria útil para o entendimento sobre a evolução do grau de polimerização. Estes estudos podem ser realizados através de análises de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) e caracterização viscosimétrica média, para determinar a evolução da MM durante e ao final da reação. Além disto, sugere-se a realização de experimentos complementares para determinar solubilização, higroscopia, índice de fluidez e temperatura de amolecimento VICAT.

Durante os ensaios de tração (seção 4.6), apesar da preparação de um número de corpos de prova acima do recomendado pela norma (8 CDP), houveram perdas antes do ensaio devido à característica frágil do material, reduzindo esta quantidade ao limite mínimo recomendado (5). Sugere-se realizar novos ensaios de tração, considerando maior número de corpos de prova. Além disso, também se recomenda a realização de novos ensaios mecânicos como flexão e impacto.

Apesar da construção de um cabeçote dedicado para execução dos experimentos de impressão, as matérias-primas utilizadas em impressoras 3D geralmente são na forma de filamentos. Seria importante trabalhar nas propriedades do material (principalmente quanto a fragilidade) para que permitisse a obtenção de filamentos a partir do polímero GLAFAE. Isto permitiria observar o seu comportamento mais próximo da sua forma final de aplicação pretendida.

O estudo realizado para a determinação de uma janela de processamento (seção 3.8.3) foi preliminar, necessitando de uma análise mais criteriosa de vários outros parâmetros, tais como, bicos de extrusão com diferentes diâmetros, o uso de ventilação sobre o bico, etc. Os estudos realizados foram suficientes para a prova de conceito, se concentrando apenas na verificação da possibilidade de extrusão, deposição e adesão entre filamentos na mesma camada e entre camadas. Com o melhoramento necessário do material, um estudo mais exaustivo sobre os parâmetros de processo será necessário.

6 REFERÊNCIAS

- AGARWALA, M. K.; JAMALABAD, V. R.; LANGRANA, N. A. PHILIP J., A. S.; DANFORTHAL. W., C. Structural quality of parts processed by fused deposition. **Rapid Prototyping Journal**, v. 2, n. 4, p. 4-19, 1996.
- ALKSNIS, A. F.; SURNA, Y. A. Processes occurring in polycondensation of oxalic acid with glycerol. **Polymer Science USSR**, v. 17, n. 8, p. 1887-1891, 1975.
- ALPHATEC. Datasheet: Ácido sulfúrico e cloreto de alumínio hexahidratado. Responsável técnico: Carlos A. Braz. CRQ: 09400602/9a. Ponta Grossa: Reatech, 2004.
- ASTM Standard. ISO/ASTM 638-02a - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2002.
- ASTM Standard. ISO/ASTM 52900:2015(E) - Standard Terminology for Additive Manufacturing - General Principles - Terminology, 2015.
- BELLEHUMEUR, C.; LI, L.; SUN, Q.; GU, P. Modeling of bond formation between polymer filaments in the fused deposition modeling process. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 6, n. 2, p. 170-178, 2004.
- BRASIL, Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Disponível em: http://www.mda.gov.br/sitemda/sites/sitemda/files/user_arquivos_64/Biodiesel_Book_final_Low_Completo.pdf. Acesso em: 26 janeiro 2016.
- BRASIL, Presidência da República, Casa civil, Sub chefia para assuntos jurídicos. Lei 13.033 de 24 de setembro de 2014. Diário Oficial da União, Brasília, 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final.
- BRIOUDE, M. M.; GUIMARÃES, D. H.; FIÚZA, R. P.; PRADO, L. A. S. A.; BOAVENTURA, J. S.; JOSÉ, N. M. Synthesis and characterization of aliphatic polyesters from glycerol, by-product of biodiesel production, and adipic acid. **Materials Research**, v. 10, n. 4, p. 335-339, 2007.
- CALLAHAN, M. J. Resinous condensation products. **US Patent** US1108330. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US1108330>, 1914.
- CANEVAROLO Jr., S. V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3 ed. Altliber, 2010.
- CARVALHO, A. L. S.; OLIVEIRA, J. C.; MIRANDA, C. S.; BOAVENTURA, J. S.; CARVALHO, R. F. Produção de poliésteres a partir da mistura de Anidrido ftálico, Tereftálico e Glicerol. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 21 a 25 de novembro de 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil.
- COSTA, A. C. A.; PEREIRA, N.; ARANDA, D. A. G. *The situation of biofuels in Brazil: New generation technologies*. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 3041-3049, 2010.

DATTA, A.; MANDAL, B. K. A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 799-821, 2016.

DOMINGOS, M.; DINUCCI, D.; COMETA, S.; ALDERIGHI, M. BARTOLO, P. J.; CHIELLINI, F. Polycaprolactone scaffolds fabricated via bioextrusion for tissue engineering applications. **International journal of biomaterials**, v. 2009, 2009.

EUROPEAN BIODIESEL BOARD, 2017. European biodiesel production statistics. Disponível em: <http://www.ebb-eu.org/stats.php>. Acesso em 04 out. 2017.

FARIAS, A. M.; VERUZ, E. G.; OLANYK, L. Z.; VOLPATO, N. Sistema de controle de temperatura de baixo custo para síntese de polímeros a base de glicerina. In: Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação - COBEF, 9. 2017. Joinville. Anais... Disponível em: https://eventos.abcm.org.br/cobef2017/content/uploads/2017/06/Caderno-de-apresenta%C3%A7%C3%B5es_COBEF-2017_V98.pdf. Acesso em 19 de Mar. 2018.

FERREIRA, I. A; ALVES, J. L. Low-cost 3D food printing. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**. v.29, p. 265-269, 2017.

FIUZA, R. A.; FIUZA, R. P; JOSE, N. M.; BOAVENTURA, J. S. Síntese e caracterização de poliésteres sulfonados obtidos a partir de glicerol. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 21 a 25 de novembro de 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil.

FOGGIATTO, J. A.; SILVA, J. V. L. Representação geométrica 3D para AM. In: VOLPATO, N. (Org.). **Manufatura aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2017. cap.4, p. 69-95.

GIBSON, I.; ROSEN, D. W.; STUCKER, B. **Additive manufacturing technologies: rapid prototyping to direct digital manufacturing**. 2ed. New York: Springer Science & Business Media, 2015.

GHOLAMI, Z.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K-T. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 327-341, 2014.

GLYCERINE PRODUCERS' ASSOCIATION. Physical Properties of Glycerine and Its Solutions. Glycerine producers' association, 1963. 32p.

GUIMARÃES, D. H.; BRIOUDE, M. M.; FIUZA, R. P.; PRADO, L. A. S. A.; BOAVENTURA, J. S.; JOSÉ, N. M. Synthesis and Characterization of Polyesters derived from Glycerol and Phthalic Acid. **Materials Research**, Vol. 10, No. 3, 257-260, 2007.

HULL, C. W. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. **US Patent** n. 4575330. 8 ago. 1984, 11 mar. 1986.

JONES, R.; HAUFE P.; SELLS E.; IRAVANI, P.; OLLIVER, V.; PALMER, C.; BOWYER, A. RepRap - the replicating rapid prototype. **Robotica**, v. 29, n. 01, p. 177-191, 2011.
KESSLER, M. Advanced topics in characterization of composites. **Victória**, BC: Trafford Publishing, 2004. 202p.

KIENLE, R. H.; HOVEY, A. G. The polyhydric alcohol-polybasic acid reaction. I. Glycerol-phthalic anhydride. **Journal of the American Chemical Society**, v. 51, n. 2, p. 509-519, 1929.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHK, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. Tradução Luiz Pereira Ramos. 3. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2011. 340p.

LAM, C. X. F.; MOA, X. M.; TEOH, S. H.; HUTMACHER, D. W. Scaffold development using 3D printing with a starch-based polymer. **Materials Science and Engineering: C**, v. 20, n. 1, p. 49-56, 2002.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LUO, X.; GE, X.; CUI, S.; LI, Y. Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers. **Bioresource Technology**, 2016.

MONZÓN, M. D.; ORTEGA Z.; MARTÍNEZ, A.; ORTEGA, F. Standardization in additive manufacturing: activities carried out by international organizations and projects. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 76, n. 5-8, p. 1111-1121, 2015.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

MOURA, C. V. R.; NUNES, A. S. L.; NETO, J. M. M.; NERES, H. L. S.; CARVALHO, L. M. G.; MOURA, E. M. Synthesis and characterization of polyesters from glycerol by-product of biodiesel production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 7, p. 1226-1231, 2012.

NATIONAL BIODIESEL BOARD, 2017. U.S. Biodiesel production statistics. Disponível em: <http://biodiesel.org/production/production-statistics>. Acesso em: 04 out. 2017.

NEON, Datasheet: Anidrido ftálico e ácido esteárico. Responsável técnico: Alexandre Oliveira. CRQ: 4264809-IV. São Paulo: Neon, 2017.

PEITER, G. C.; ALVES, H. J.; SEQUINEL, R.; BAUTITZ, I. R. Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. **Revista brasileira de energias renováveis**, v. 5, n. 4, 2016. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/rber/article/view/46501>. Acesso em 10 de Mai. 2018.

PEELMAN, N.; RAGAERT, P.; MEULENAER, B. D.; ADONS, D.; PEETERS, R.; CARDON, L.; IMPE, F. V.; .DEVLIEGHIERE, F. Application of bioplastics for food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 32, n. 2, p. 128-141, 2013.

POULTON, M. L. **Alternative Fuels for Road Vehicles**. Computational. 1994.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J.; CARVALHO Jr., J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475-493, 2013.

REATECH – Datasheet glicerina PA. Responsável Técnico: Carlos A. Braz. CRQ:09400602/9a. Ponta Grossa: Reatech (2012).

RODRIGUES, R. A. Biodiesel no BRASIL: Diversificação Energética e Inclusão Social com Sustentabilidade. In: FERREIRA, J. R.; CRISTO, C. M. P. N. (Coord.). O futuro da Indústria Biodiesel: **Coletânea de artigos**. Brasília: MDIC-STI/IEL, 2006. 145p.

SATO, K.; AOKI, M.; NOYORI, R. A "green" route to adipic acid: Direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide. **Science**, v. 281, n. 5383, p. 1646-1647, 1998.

SCHIRMER, W. N. ; GAUER, M. A. ; TOMAZ, E. ; RODRIGUES, P. R. P. ; DE SOUZA, S. N. M.; CHAVES, L. I. ; VILLETTI, L. ; OLANYK, L. Z. ; CABRAL, A. R. Power generation and gaseous emissions performance of an internal combustion engine fed with blends of soybean and beef tallow biodiesel. *Environmental Technology*, v. 37, p. 1480-1489, 2016.

SEQUINEL, R. **Caracterização físico-química da glicerina proveniente de usinas de biodiesel e determinação de metanol residual por CG com amostragem por *Headspace* estático**. 2013. 103 f. Tese (Doutorado em química). Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

SEYMOUR, R.; CARRAHER, C. *Polymer chemistry*. 7. ed. Marcel Dekker, 2006.

STUMBÉ, J-F.; BRUCHMANN, B. Hyperbranched polyesters based on adipic acid and glycerol. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 9, p. 921-924, 2004.

SUN, Q.; RIZVI, G. M.; BELLEHUMEUR, C. T. Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments. **Rapid Prototyping Journal**, v. 14, n. 2, p. 72-80, 2007.

TORRES, J.; COLE, M.; OWJI, A.; DEMASTRY, Z.; GORDON, A. P. An approach for mechanical property optimization of fused deposition modeling with polylactic acid via design of experiments. **Rapid Prototyping Journal**, v. 22, n. 2, p.387-404, 2014.

TURNER, B.; STRONG, R.; GOLD, S. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. **Rapid Prototyping Journal**, v. 20, n. 3, p. 192-204, 2014.

TURNER, B. N.; GOLD, S. A. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: II. Materials, dimensional accuracy, and surface roughness. **Rapid Prototyping Journal**, v. 21, n. 3, p. 250-261, 2015.

VETEC Datasheet: Ácido adípico e ácido oxálico. Responsável técnico: Manuel M. Beiral Jr. CRQ: 03252127 Duque de Caxias: Vetec, 2014.

VOLPATO, N. Processos de AM por extrusão de material. In: VOLPATO, N. (Org.). **Manufatura aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2017. cap.7, p. 145-179.

VOLPATO, N.; CARVALHO, J. Introdução à manufatura aditiva ou impressão 3D. In: VOLPATO, N. (Org.). **Manufatura aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2017. cap.1, p. 15-30.

VOLPATO, N.; SILVA, J. V. L. Planejamento de processo para tecnologias de AM. In: VOLPATO, N. (Org.). **Manufatura aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2017. cap.5, p. 97-127.

VOLPATO, N.; KRETSCHKEK, D.; FOGGIATTO, J. A.; CRUZ C. M. G. S. Experimental analysis of an extrusion system for additive manufacturing based on polymer pellets. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 81, n. 9-12, p. 1519-1531, 2015.

WRIGHT, J. G. E. Ester-resin composition and method of preparation. **US Patent US1634969**. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US1634969>, 1927.