



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

VIABILIZAÇÃO DA IMPRESSÃO 3D COMO MÉTODO DE RECICLAGEM PARA O PVDF INCLUINDO A FABRICAÇÃO DO FILAMENTO

Ana Carolina Pereira Soares Brandão

Projeto de Graduação apresentado ao curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadores: Marysilvia Ferreira Da Costa

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Rio de Janeiro

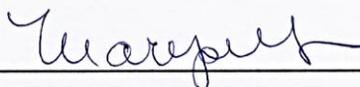
Março de 2019

VIABILIZAÇÃO DA IMPRESSÃO 3D COMO MÉTODO DE RECICLAGEM PARA
O PVDF INCLUINDO A FABRICAÇÃO DO FILAMENTO

Ana Carolina Pereira Soares Brandão

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO
DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
ENGENHEIRO DE MATERIAIS

Aprovada por:



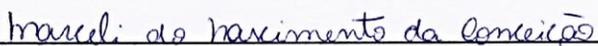
Prof.ª Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.



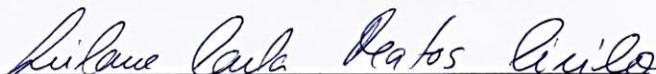
Prof.ª Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.



Prof.ª Renata Antoun Simão, D.Sc.



Marceli do Nascimento da Conceição, M.Sc.



Leilane Carla Matos Cirilo, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2019

Brandão, Ana Carolina Pereira Soares

Viabilização da impressão 3D como método de reciclagem para o PVDF incluindo a fabricação do filamento/Ana Carolina Pereira Soares Brandão. – Rio de Janeiro: UFRJ/Escola Politécnica, 2019.

xii, 58 p.: il.; 29; 7cm.

Orientadores: Marysilvia Ferreira da Costa

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Engenharia de Materiais, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 54 – 56.

1. PVDF. 2. Impressão 3D. 3. Reciclagem. I. Costa, Marysilvia Ferreira da *et al.*; II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Curso de Engenharia de Materiais. III. Viabilização da impressão 3D como método de reciclagem para o PVDF incluindo a fabricação do

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer toda a minha família, em especial a minha mãe, Marcia, pelo apoio incondicional durante todos os anos da minha vida. A minha madrinha Andrea, meu pai Antonio, meu irmão Guilherme, meu padrasto Luis e meu namorado Pedro, que estiveram sempre ao meu lado nos bastidores da realização deste trabalho.

Também gostaria de agradecer as minhas amigas “desde sempre” Michelle, Vanessa, Caroline e Bruna pelos momentos de descontração muito necessários. Sem vocês as conquistas da vida teriam menos propósito.

Minha gratidão as minhas orientadoras Rossana e Marysilvia pela oportunidade de realizar este projeto, pelos momentos de mentoria e por terem aberto as portas de seus laboratórios para mim.

Agradeço a todos que me auxiliaram com a realização de ensaios. Antonio e Leilane do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM), Flavia, Aline, Agnes, Javier e Marceli do Laboratório de Biopolímeros, em especial a Marceli que muito contribuiu na realização deste trabalho.

Não posso deixar de agradecer meus colegas do Laboratório de Ensaios Não Destrutivos (END-LNDC) que, mesmo com o desenvolvimento de outro projeto, me apoiaram na confecção do meu projeto de graduação e permitiram que eu me dedicasse a este nos momentos mais cruciais.

Por fim gostaria de prestar meus sinceros agradecimentos aos meus colegas da Metalmat que compartilharam comigo esta jornada e que hoje considero meus amigos para a vida toda: Vitória, Isabela, Caroline, Paloma, Ana Carolina, Renan, Bruno e Natasha.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

VIABILIZAÇÃO DA IMPRESSÃO 3D COMO MÉTODO DE RECICLAGEM PARA O PVDF INCLUINDO A FABRICAÇÃO DO FILAMENTO

Ana Carolina Pereira Soares Brandão

Março/2019

Orientadores: Marysilvia Ferreira Da Costa

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Curso: Engenharia de Materiais

A reciclagem de plásticos teve início no século XX como uma solução para o consumo desenfreado de matérias-primas e o grande acúmulo de lixo em áreas urbanas, em sua maioria de polímeros *commodities*. Os polímeros de engenharia são aqueles que desempenham funções mais nobres, atreladas à tecnologia. O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero de engenharia com ótimas propriedades mecânicas e de resistência a corrosão química. Em sua utilização para a fabricação de linhas flexíveis para a extração de petróleo são geradas grandes quantidades de resíduos pós-processamento que, a princípio, tem seu destino em aterros sanitários e lixões. Este trabalho busca a reciclagem desses resíduos de PVDF por meio da fabricação de filamentos para a impressão 3D. Algumas limitações cercam o mercado de filamentos, como a oferta restrita de materiais, a limitação quanto ao tamanho das peças impressas e o empenamento. A introdução do PVDF oriundo de resíduo pós-processamento como filamento para a impressão 3D não só possibilitaria a oferta de filamentos com propriedades especiais, como traria uma solução para o descarte de resíduos de PVDF. Foi possível imprimir peças com o filamento oriundo de PVDF de resíduo com reprodutibilidade e boa exatidão dimensional. Concluiu-se que o PVDF tem potencial para a reciclagem pela fabricação de filamentos e perspectiva de competitividade dentre os materiais comercializados para impressão 3D.

Palavras-chave: Polifluoreto de vinilideno (PVDF), Impressão 3D, Reciclagem.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Materials Engineer.

VIABILITY OF 3D PRINTING AS A RECYCLING METHOD FOR PVDF
INCLUDING FILAMENT MANUFACTURE

Ana Carolina Pereira Soares Brandão

March/2019

Advisors: Marysilvia Ferreira Da Costa

Rossana Mara S. M. Thiré

Course: Materials Engineering

The recycling of plastics began in the 20th century as a solution for the uncontrolled consumption of feedstock and the large accumulation of waste in urban areas, mostly of commodity polymers. Engineering polymers are those known for performing noble functions and linked to technology. Polyvinylidene fluoride (PVDF) is an engineering polymer with excellent mechanical properties and resistance to chemical corrosion. In its use for the manufacture of risers in the petroleum industry, large amounts of post-processing waste are generated, which, at first, has its destination in landfills and dumps. This work seeks the recycling of the PVDF residues through the manufacture of 3D printing filaments. Some limitations surround the 3D printing filament market, such as restricted supply of materials, limited size of printed parts and warping. The introduction of post-processing PVDF as filaments for 3D printing would not only make it possible to offer filaments with special properties but would also provide a solution for the disposal of PVDF waste. It was possible to print parts with filament from waste PVDF with reproducibility and good dimensional accuracy. It was concluded that PVDF has the potential for recycling by the 3D printing filament manufacture and has perspective of competitiveness among the materials commercialized for 3D printing.

Keywords: Polyvinylidene fluoride (PVDF), 3D printing, Recycling.

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xii
Introdução	1
Revisão Bibliográfica	3
Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)	3
Reciclagem de plásticos	6
Manufatura aditiva - Impressão 3D	9
<i>Fused Deposition Modeling</i> (FDM)	11
Filamentos para impressão 3D	12
Extrusão	13
Materiais e Métodos	16
Material	16
Métodos de Processamento	17
Preparação do material	17
Fabricação do filamento - Extrusão	17
Fabricação dos corpos de prova - Impressão 3D	18
Métodos de caracterização	22
Índice de Fluidéz (MFI)	22
Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	23
Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	24
Densidade de Arquimedes	25
Ensaio de Tração	26
Resultados	29
Processamento do material	29

Índice de Fluidez (MFI)	33
Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	35
Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	36
Densidade de Arquimedes	39
Ensaio de Tração	40
Conclusão	51
Sugestões para trabalhos futuros.....	53
Referências Bibliográficas	54
Apêndice	57

Lista de Figuras

Figura 1: Representação da unidade de repetição da estrutura polimérica do PVDF. Adaptada de (SPECIALCHEM, S.D.)	3
Figura 2: Estrutura cristalina do PVDF na conformação da fase α . Adaptada de (SPECIALCHEM, S.D.).....	4
Figura 3: Estrutura cristalina do PVDF na conformação da fase β . (SPECIALCHEM, S.D.).....	5
Figura 4: Representação esquemática de uma impressora 3D FDM e seus componentes. Adaptado de (SIDAMBE, 2014).	11
Figura 5: Representação esquemática de uma extrusora e seus componentes. Adaptado de (CENSA INDUSTRIAL, 2018).....	14
Figura 6: PVDF de resíduo pós-industrial como recebido.	16
Figura 7: Extrusora do Laboratório de Biopolímeros e Bioengenharia PEMM/UFRJ ..	18
Figura 8: Imagem da peça 3D fatiada para ser impressa individualmente. Imagem feita com o software IdeaMaker.	20
Figura 9: Imagem de peças 3D fatiadas para serem impressas simultaneamente. Imagem feita com o software IdeaMaker.	20
Figura 10: Balança hidrostática (esquerda) e aparato específico para medição de densidade (direita).	26
Figura 11: Modelo do corpo de prova segundo a norma ASTM D638.....	27
Figura 12: Posicionamento da câmera digital em relação a máquina de ensaio de tração no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM/UFRJ).	28
Figura 13: Material como recebido (esquerda) e depois de cominuído (direita).....	29
Figura 14: Amostra do filamento de PVDF de resíduo obtido por extrusão.	30
Figura 15: Corpo de prova tipo V impresso individualmente (I-05).....	31

Figura 16: Corpos de prova tipo V impressos simultaneamente (S-05).....	31
Figura 17: Corpos de prova com impressão interrompida com espessura de camada 0,2mm e velocidade de impressão a) 30mm/s e b) 15mm/s.....	33
Figura 18: Gráfico agregado das curvas de DSC do 2º ciclo de aquecimento das amostras de “PVDF cominuído” em vermelho e “PVDF impresso” em azul.....	35
Figura 19: Espectrograma no infravermelho da 1ª e da última camada do corpo de prova impresso com PVDF de resíduo pós-processamento.	37
Figura 20: Gráfico Tensão x Deformação das amostras S-05 e S-10, de corpos de prova de tipo V, evidenciando a diferença provocada pelo tamanho da espessura de camada.	41
Figura 21: Gráfico Tensão x Deformação das amostras I-10 e S-10, de corpo de prova de tipo V, em comparação.	42
Figura 22: Gráficos de barra comparando valores de a) tensão no limite de escoamento, b) deformação no limite de escoamento e c) módulo de elasticidade para corpos de prova tipo V de PVDF reciclado, PLA e ABS	43
Figura 23: Corpos de prova tipo V do grupo de amostras “S-05” após o ensaio de tração.	44
Figura 24: Corpos de prova tipo V do grupo de amostras “S-10” após o ensaio de tração.	44
Figura 25: Corpos de prova tipo V fraturados “a”, “b” e “c” do grupo de amostra “I-05”.	45
Figura 26: Gráfico Tensão x Deformação dos corpos de prova da amostra “I-05”.	45
Figura 27: Mapa de deformação em diferentes momentos do ensaio, a cronologia seguindo a ordem de aparição “a”, “b”, “c” e “d”.....	47
Figura 28: Dois corpos de prova tipo V da amostra “I-05” com descolamento das laterais durante ensaio de tração.	48

Figura 29: Gráficos de barra comparando valores de a) tensão no limite de escoamento, b) deformação no limite de escoamento e c) módulo de elasticidade para corpos de prova tipo I de PVDF de resíduo fabricados por Impressão 3D, Moldagem e Extrusão.	49
Figura 30: Gráfico tensão x deformação de corpos de prova Tipo V do grupos de amostras "S-05".	57
Figura 31: Gráfico tensão x deformação de corpos de prova Tipo V do grupos de amostras "S-10".	57
Figura 32: Gráfico tensão x deformação de corpos de prova Tipo V do grupo de amostras "I-10".	58
Figura 33: Gráfico tensão x deformação de corpos de prova Tipo I.	58

Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades mecânicas pertinentes do PVDF virgem e do PVDF de resíduo pós-processamento industrial adaptadas de (DROBNY, 2005), (SCHEIRS, 1997) E (CIRILO, 2017).	5
Tabela 2: Informações sobre as propriedades térmicas do PVDF de resíduo pós-processamento industrial “como recebido” obtidas por termogravimetria adaptadas de EBNEAJJAD (2015) e CIRILO (2017).	6
Tabela 3: Resultados de ensaio de tração (ASTM D638) de corpos de prova impressos com os materiais mais utilizados (3D LAB, 2017).	13
Tabela 4: Ensaios realizados em relação as variáveis utilizadas.	21
Tabela 5: Valores de acurácia e precisão referentes as peças impressas discriminadas pelo método de impressão e pelos parâmetros utilizados.	32
Tabela 6: Resultados dos ensaios de índice de fluidez para o “PVDF cominuído”, “PVDF impresso” e “PLA filamento comercial”.	34
Tabela 7: Dados de Temperatura de fusão (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_m) obtidas das curvas de DSC do 2º ciclo de aquecimento e da cristalinidade calculada das amostras “PVDF cominuído” e “PVDF impresso”	36
Tabela 8: Relação dos picos de intensidade das bandas vibracionais das fases cristalinas (KOBAYASHI, et al., 1975) (CORTILI & ZERBI, 1967).	38
Tabela 9: Fração relativa de fase beta calculada por meio dos espectros de FTIR.	39
Tabela 10: Valores de densidade aparente (ρ_A) e porosidade aparente (PA) para os corpos de prova de diferentes espessuras de camada.	39
Tabela 11: Propriedades mecânicas obtidas através dos ensaios de tração realizados nos corpos de prova de tipo V impressos com os diferentes parâmetros propostos.	40

Introdução

A manufatura aditiva, comumente conhecida como impressão 3D, é uma tecnologia revolucionária e alternativa para a produção, com enorme potencial de crescimento no atendimento a nichos específicos de mercado, às tendências de customização de produtos e a prototipagem rápida. A impressão 3D é considerada uma das tecnologias fundamentais da quarta revolução industrial, também denominada de Indústria 4.0.

Os fatores pelos quais a impressão 3D é considerada uma tecnologia disruptiva e abrangida no conceito da Indústria 4.0 é, dentre muitos outros, o fato da manufatura aditiva ser uma tecnologia relativamente recente, totalmente digital, poder produzir componentes complexos e otimizados em forma e estrutura, propiciar a produção de estruturas multimateriais e a utilização de materiais inteligentes e, finalmente, poder ser vista como um elemento chave para a produção descentralizada e a customização, atendendo mercados locais ou mesmo na facilitação e redução da logística (SILVA, 2018).

Com o crescente mercado da manufatura aditiva novas vertentes de produtos feitos através desta tecnologia são criadas a cada ano. A comercialização de filamentos utilizados como matéria-prima para a impressão 3D vem abrangendo a sua oferta de produtos e aumentando a sua variedade de materiais. Atualmente estes materiais são procurados por propriedades como facilidade de impressão e a aderência de camadas, ou pela aparência, visando características como cor e brilho. As propriedades dos materiais usados na manufatura aditiva, que em sua maioria são plásticos, podem, entretanto, variar com a finalidade da peça a ser impressa.

O polímero de engenharia polifluoreto de vinilideno (PVDF) é conhecido pelas suas ótimas propriedades mecânicas, de resistência a corrosão química e sua piezeletricidade, sendo muito utilizado na indústria química, de petróleo e gás e na fabricação de eletrônicos. Este material vem sendo amplamente utilizado no cenário mundial e, espera-se que no ano de 2020 o mercado global de PVDF valha cerca de 2 bilhões de dólares (ZION RESEARCH, 2016).

O polifluoreto de vinilideno é o foco deste trabalho por ser um polímero de engenharia pouco estudado em impressão 3D e tendo em vista a necessidade de inclusão de novos polímeros como matéria prima da manufatura aditiva, se faz importante o estudo.

Como a maioria dos polímeros de engenharia, o PVDF possui alto valor agregado e não é biodegradável, existindo, dentre seus fabricantes, a responsabilidade para com o descarte e disposição final deste material. Devido ao aumento da exploração de petróleo no Brasil nos últimos anos, com a descoberta do pré-sal, houve o aumento do descarte de PVDF como resíduo de processamento da fabricação de dutos flexíveis, evidenciando assim a necessidade da busca por alternativas ao descarte, através do reuso e da reciclagem.

Neste trabalho, foi proposto, através da impressão 3D, uma alternativa de reciclagem para este material. Uma vez que a impressão 3D possa ser estabelecida como um meio de utilizar o resíduo de PVDF como matéria prima, a manufatura aditiva poderá ser indicada como método de reciclagem primária, podendo, futuramente, o filamento de PVDF reciclado ser um subproduto produzido pelas fábricas que, atualmente, fazem o descarte deste material em aterros, gerando um impacto negativo no meio ambiente.

Os objetivos a serem atingidos neste trabalho são a fabricação de um filamento para impressão 3D de qualidade, tornando a impressão com PVDF viável, a obtenção de peças impressas 3D com características equivalentes ou superiores aos materiais comumente usados para impressão 3D e assim estabelecer um método para a fabricação de subprodutos utilizando resíduos industriais de PVDF.

Revisão Bibliográfica

Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)

O PVDF é um polímero de engenharia com aplicação em indústrias de processamento químico, automotiva e aeroespacial, em dispositivos médicos, isolamento de fios e cabos, fabricação de semicondutores e microeletrônicos, revestimentos industriais e etc (EBNESAJJAD, 2015), destacando seu uso específico em tubulações e equipamentos de processo fluido para indústrias químicas e petrolíferas *offshore* onde ele é utilizado como barreira de pressão em tubos flexíveis.

Essas aplicações exigem a alta performance do PVDF, que possui resistência a produtos químicos fortemente agressivos e temperaturas extremas. Outras características desses polímeros são a boa resistência a intempéries, excelente isolamento térmico e elétrico, alta pureza e baixo coeficiente de atrito (EBNESAJJAD, 2015).

Suas propriedades únicas advêm, em sua maioria, da classe de polímeros a qual pertence, fluoropolímeros que, em geral, possuem altas forças intermoleculares geradas pela presença de ligações covalentes carbono-flúor (C-F). Os átomos de flúor, por serem maiores que os átomos de carbono, envolvem a cadeia dando proteção contra reações químicas de degradação e rigidez à macromolécula, dificultando mudanças de conformação. Portanto, essas ligações conferem ao polímero características como alta estabilidade térmica, baixo coeficiente de atrito e inércia química (CANEVAROLO, 2006). Sua estrutura atômica permite a existência de forte interação entre os dipolos CH₂ e CF₂ ao longo da cadeia, a unidade de repetição que dá origem a sua estrutura é demonstrada na Figura 1.

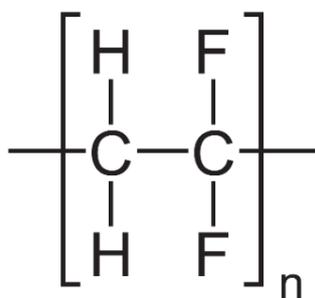


Figura 1: Representação da unidade de repetição da estrutura polimérica do PVDF. Adaptada de (SPECIALCHEM, S.D.)

A cristalinidade do PVDF varia entre 35-70%, dependendo do método de polimerização e do histórico termomecânico, variando também as suas características dependendo do peso molecular, da distribuição do peso molecular, na quantidade de irregularidades na cadeia, nos grupos laterais, e no regime cristalino (EBNESAJJAD, 2015).

Um motivo pelo qual o processamento térmico possui influência sobre as propriedades do PVDF é pelo fato do material ser polimorfo, ou seja, possui diferentes estruturas cristalinas, obtidas a partir de diferentes condições térmicas e mecânicas. As conformações de cadeia mais pertinentes, no que diz respeito às propriedades físicas do PVDF, são as fases α (alfa) e β (beta). Cada uma dessas fases possui características que conferem ao polímero propriedades diferentes.

A fase α é mais termodinamicamente estável e formada pelo processo de resfriamento a partir do polímero fundido. Ela possui uma conformação *trans-gauche* e assim resulta em um momento dipolo global nulo, pois os átomos de flúor e hidrogênio estão localizados alternadamente em cada lado da cadeia, como mostra a Figura 2 (EBNESAJJAD, 2015).

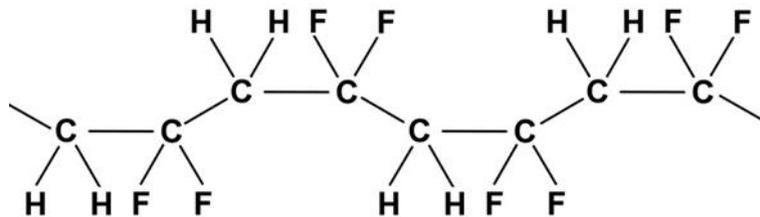


Figura 2: Estrutura cristalina do PVDF na conformação da fase α . Adaptada de (SPECIALCHEM, S.D.)

Já a fase β é a responsável pelas propriedades piezelétricas do PVDF, podendo ser formada por estiramento mecânico a uma temperatura próxima ao seu ponto de fusão. Esta possui uma conformação *trans*, em *zig-zag*, de forma que os átomos de flúor estão dispostos todos de um mesmo lado da cadeia polimérica, resultando em um momento dipolo na direção normal em relação à direção ao eixo da cadeia. A cadeia na conformação da fase β pode ser vista na Figura 3 (DROBNY, 2005) (CHANDA & ROY, 2006).

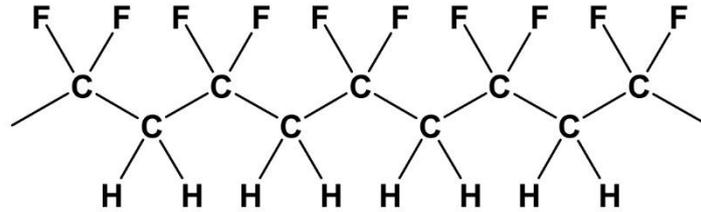


Figura 3: Estrutura cristalina do PVDF na conformação da fase β . (SPECIALCHEM, S.D.)

Um conjunto das margens de variação das propriedades mecânicas do PVDF virgem pode ser visto na Tabela 1 em comparação as propriedades do *grade* de PVDF de resíduo pós-processamento industrial, foco do estudo deste trabalho, após processo de reciclagem.

Tabela 1: Propriedades mecânicas pertinentes do PVDF virgem e do PVDF de resíduo pós-processamento industrial adaptadas de (DROBANY, 2005), (SCHEIRS, 1997) E (CIRILO, 2017).

Propriedades	PVDF virgem	PVDF resíduo pós-processamento (CIRILO, 2017)
Resistência a tração no limite de escoamento	31 – 57 MPa	36 – 37 MPa
Resistência a tração na ruptura	27 – 52 MPa	24 – 25 MPa
Modulo de elasticidade	1030 – 2410 MPa	1200 \pm 75 MPa
Elongação na fratura	50 – 250 %	52 – 144 %

Os fluoropolímeros possuem, dentre suas propriedades, uma boa estabilidade térmica. Eles, no entanto, começam a se decompor lentamente quando aquecidos a temperaturas além de seu ponto de fusão, mesmo durante o processamento. É importante lembrar que o tipo de degradação e a extensão da decomposição dependem de vários fatores e é preciso considerar variáveis como temperatura de processamento do polímero e temperatura usada em serviço (EBNESAJJAD, 2015). Informações pertinentes quanto a temperaturas de uso e/ou processamento necessárias para a degradação do PVDF encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Informações sobre as propriedades térmicas do PVDF de resíduo pós-processamento industrial “como recebido” obtidas por termogravimetria adaptadas de EBNESAJJAD (2015) e CIRILO (2017).

Propriedades	PVDF vigem (EBNESAJJAD, 2015)	PVDF reciclado (CIRILO, 2017)
Temperatura de fusão cristalina	160 – 178 °C	(173,2 ± 0,9)°C
Temperatura de início de degradação	440 °C	461,3 °C
Temperatura de máxima perda de massa	490 °C	476,7 °C

As propriedades e aplicações do PVDF justificam a procura de uma maneira de reciclagem viável para este material. O PVDF é um termoplástico, ou seja, um polímero processável por fusão, isso significa que ele reage à aplicação de temperatura de forma que amolece quando esquentado, fluindo com a aplicação de tensão, e quando resfriado retorna a sua forma sólida original. Essa propriedade confere a este tipo de polímero a possibilidade de ser conformado e, conseqüentemente, reciclado. Portanto, na sua fabricação, estes polímeros são tipicamente feitos em *pellets* depois da polimerização, e então são extrusados ou moldados em seu formato final, podendo este ciclo ser repetido em eventual reciclagem (BRAZEL & ROSEN, 2012).

Reciclagem de plásticos

Dentre os objetivos da reciclagem tem-se, principalmente, a diminuição do consumo de matérias-primas e a redução da necessidade de tratamento do lixo convencional, contendo-se aos aterros apenas aqueles materiais que forem biodegradáveis. A reciclagem de plásticos é uma alternativa que precisa ser melhor aproveitada, os chamados polímeros termoplásticos têm propriedades que viabilizam o seu reprocessamento, facilitando esta finalidade.

A reciclagem e reutilização de plásticos é importante por razões ambientais e monetárias. No que diz respeito ao descarte e reciclagem de polímeros *commodities* podemos ressaltar as rigorosas regras originadas na Europa para que fabricantes e fornecedores de produtos tenham planos de descarte para as embalagens e resíduos produzidos. Também houve o aumento do preço do petróleo que estimulou a reciclagem

de recipientes de polietileno (PE) tornando-a mais comum e relevante (EBNESAJJAD, 2015).

Estes pontos dizem respeito a reciclagem secundária de plásticos, que retornam ao mercado assumindo funções diferentes das de origem, o termo reciclagem secundária é determinado pelo processamento por fusão do material pós-uso, podendo este ser obtido pela coleta de lixo urbano e coleta seletiva.

Para a realização deste processo de reciclagem é feita previamente a limpeza e separação dos tipos de plásticos diferentes e, normalmente, envolve várias etapas de corte, moagem e fusão para formar *pellets* semelhantes aos usados na alimentação original de máquinas para processamento de termoplásticos (BRAZEL & ROSEN, 2012). Este tipo de reciclagem pode levar a um produto com propriedades inferiores ao do material que o originou, isto ocorre devido a possível degradação recorrente de sua vida útil e dos reprocessamentos.

No processamento por fusão são mais conhecidos os métodos como injeção, extrusão e termoformação, dentre estes métodos é gerado um grande volume de resíduos e descartes durante o processo. Um exemplo é o processo de termoformação que gera cerca de 50% do peso de sua alimentação em resíduos (BAIRD & COLLIAS, 2000).

Os resíduos oriundos de processos industriais pulam as etapas de limpeza e separação, uma vez que saem direto da linha de produção para a reciclagem. Nestes casos se trata de reciclagem primária. Os polímeros originados de resíduos não sofreram degradação por uso, de forma que o produto reciclado obtém características e propriedades equivalentes ao polímero de origem.

Os aditivos podem alterar significativamente as propriedades de um material e estão presentes nos polímeros por razões como facilidade de processamento, agregar propriedades específicas ou por estética. Alguns aditivos dificultam a reciclagem, pois são geralmente bem misturados ao polímero e termodinamicamente difíceis de remover, também existem plásticos copolímeros ou misturas de polímeros que também podem ser difíceis de reciclar (BRAZEL & ROSEN, 2012).

Assim, os plásticos *commodities* reciclados não encontram muito uso em produtos que exigem alta resistência mecânica ou que possuem uma faixa estreita de propriedades aceitáveis, como na indústria de alimentos. Plásticos *commodities* reciclados são mais

frequentemente usados em produtos mais baratos, como sacos de lixo, de mercado e embalagens de produtos não comestíveis. (BRAZEL E ROSEN, 2012)

Quando abordamos a reciclagem de polímeros de engenharia não estamos falando de plásticos pós-consumo, pois os polímeros de engenharia possuem aplicações nobres e não possuem a rotatividade de descarte que possui a indústria de polímeros *commodities*. A reciclagem de polímeros de engenharia como o PVDF é realizada com resíduos industriais descartados durante a fabricação de seus produtos, como rebarbas de processamento.

É sabido sobre o processo de produção de linhas flexíveis para a indústria do petróleo e gás, que, a barreira de pressão polimérica, que tem o PVDF como um dos materiais preferíveis para utilização, é feita no modelo *unbond*, este modelo de tubos sem costura é fabricado por extrusão (COUTINHO, 2015).

Os fluoropolímeros, como o PVDF, são termicamente estáveis e, em sua maioria, suportam os processos necessários para converter o material reciclado em *pellets*. Pode ocorrer degradação (redução do peso molecular) devido às altas temperaturas requeridas nos processos, porém, a maioria das propriedades únicas dos fluoropolímeros não é afetada pelo peso molecular (EBNESAJJAD, 2015).

Tratando especificamente do PVDF, segundo uma análise de mercado realizada pela Zion Research em 2016, no ano de 2014 foram produzidos cerca de 48,4 kton de PVDF no mundo (ZION RESEARCH, 2016). Pode-se apenas imaginar qual a porcentagem desta quantidade foi descartada e enviada a aterros, pois como o PVDF não é considerado *commodity*, não há dados registrados sobre seus resíduos e descarte. Ainda assim, esta quantidade de produção anual é suficiente para gerar danos ao meio ambiente.

A *Solvay*, uma das maiores fabricantes de PVDF do mundo, faz a comercialização de um *grade* reciclado do PVDF, no formato *pellets*, fabricada a partir de resíduos da linha de produção do PVDF assim como de resíduos pós-produção de clientes da *Solvay*. Esse material em sua venda é indicado para o uso em extrusão, injeção e moldagem por compressão, porém, seu método de fabricação assim como a sua composição são protegidos por patente (SOLVAY, 2013).

A dissertação de mestrado realizada por CIRILO (2017) estudou a possibilidade de reinserção do PVDF de resíduo pós-industrial na indústria de fabricação de linhas flexíveis para a extração de petróleo. Neste trabalho foram feitas análises térmicas e mecânicas antes e após o envelhecimento térmico das amostras analisadas, chegando a conclusão de que o resíduo pós-industrial de PVDF apresenta potencial para ser reinserido na indústria, tanto para ser utilizado em sua forma pura quanto em mistura por reciclagem primária (CIRILO, 2017).

Da procura de outras linhas de pesquisa que tenham a reciclagem do PVDF como tema foi encontrada uma pesquisa portuguesa que realizou o reprocessamento de PVDF, em forma de extrusão com *stretching* a 80°C (com o objetivo de formar fase β), para avaliação de eventual degradação. Este método foi realizado nove vezes e, com os resultados obtidos de análises térmicas e de espectroscopia, foi concluído que a quantidade de fase β presente não foi alterada pelo número de reprocessamentos e que não foi detectado degradação considerável. Este trabalho dá embasamento para a reciclagem primária de PVDF uma vez que um dos riscos da reciclagem é a possível degradação do polímero e consequente perda de propriedades, e este viés para o PVDF foi inicialmente descartado (SILVA *et al.*, 2013).

O PVDF se mostrou um importante polímero de engenharia com capacidade para reprocessamento, assim como a manufatura aditiva tem crescido com os adventos da Indústria 4.0. A busca por novos filamentos poliméricos para impressão 3D não explorou, até agora, o PVDF como uma possibilidade. A utilização de resíduos pós-processamento industrial de PVDF para a fabricação de filamentos para a impressão 3D é uma inovação, não apenas para a reciclagem de PVDF mas, para a busca por materiais que atendam as demandas da manufatura aditiva.

Das pesquisas feitas para a revisão da bibliografia sobre o assunto, e nas buscas por artigos na área de reciclagem de PVDF, não foi encontrada linha de pesquisa que utilize a impressão 3D como alternativa.

Manufatura aditiva - Impressão 3D

A manufatura aditiva, mais conhecida como impressão 3D, foi nomeada como um dos pilares da Indústria 4.0. A impressão 3D, porém, vem revolucionando a pesquisa nas

áreas da medicina e da engenharia desde os anos 80. Ela foi desenvolvida de modo a solucionar problemas na fabricação de protótipos plásticos tais como a demora para a confecção, a alta probabilidade de imperfeições e a necessidade da utilização de diferentes métodos de fabricação e usinagem.

Atualmente a Impressão 3D tem a prototipagem como maior aplicação, mas também já atinge indústrias como automotiva e aeroespacial, na impressão de peças com funções estruturas para partes de carros e aeronaves, e na indústria de bens de consumo como na fabricação de figuras de ação personalizadas e de colecionadores. As aplicações na medicina vêm desde o início dos anos 2000, na produção de implantes dentários e próteses, e vem crescendo assim como as aplicações da impressão 3D no mundo da moda (GROSS *et al.*, 2014).

Suas vantagens estão na rapidez entre idealização e execução, economizando tempo, custo e material, na capacidade de customização que não são alcançados na produção em massa, na sua diversidade de geometrias possíveis, tendo alto nível de detalhamento, dentre outros.

Há uma variedade de técnicas de manufatura aditiva que vão desde métodos já bem estabelecidos, que têm sido empregados em ambientes industriais por anos, até técnicas mais recentes em desenvolvimento por laboratórios de pesquisa que são usados para aplicações mais específicas. O funcionamento base de todas essas variedades está da fabricação de uma peça tridimensional pela adição de material camada por camada, através de um arquivo digital. As técnicas variam pela matéria prima utilizada e pelo método de deposição das camadas.

O processo de impressão a partir de um arquivo digital funciona de forma que: é feita a modelagem de um objeto em um *software* de *Computer-Aided Design* (CAD) no formato “STL” (derivado da estereolitografia), que descreve apenas a superfície da geometria tridimensional de um objeto sem a representação de cores, texturas ou outros atributos comuns no modelo CAD. Este objeto tridimensional é então “fatiado” em camadas através de um *software* fatiador, gerando um código de programação que define o preenchimento deste objeto e os comandos para a sua impressão, camada por camada, onde também são definidos todos os parâmetros de impressão. O código com a programação para a impressão da peça é chamado de *G-CODE*.

Fused Deposition Modeling (FDM)

O método mais comum hoje em dia é *Fused Deposition Modeling* (FDM), ou processo por extrusão de material, que se utiliza de filamentos poliméricos como matéria prima e a deposição é feita por extrusão, exemplificado pela fusão do polímero e a deposição do mesmo, camada a camada, moldando o formato desejado.

Na impressora de FDM, o filamento de polímero termoplástico é movido por engrenagens até o bico de extrusão, onde há uma zona de aquecimento para que o material chegue a uma fase semifundida. O material é então depositado na mesa de impressão (base de extrusão) e solidificado enquanto o bico de extrusão traça o desenho de cada camada horizontalmente (orientações X e Y) seguindo coordenadas programadas (*G-CODE*) para o desenho da peça selecionada. Após cada camada horizontal depositada, a mesa de impressão é deslocada para baixo, verticalmente (orientação Z) e outra camada é depositada da mesma maneira. Essas etapas são repetidas, camada por camada, até que a peça esteja completamente formada. Uma representação esquemática do funcionamento da impressora 3D por FDM e seus componentes pode ser visualizada na Figura 4 (GROSS *et al.*, 2014).

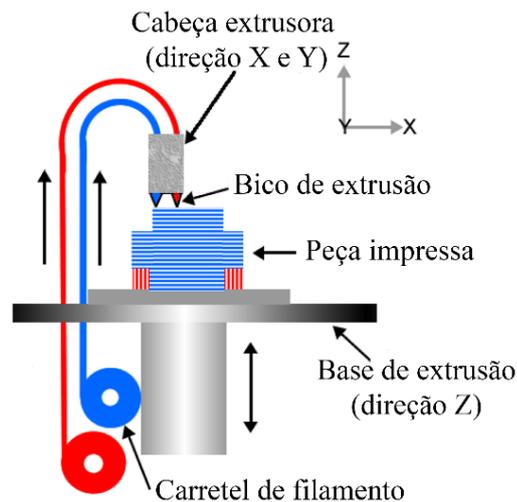


Figura 4: Representação esquemática de uma impressora 3D FDM e seus componentes. Adaptado de (SIDAMBE, 2014).

Problemas ao decorrer dos anos em que a impressão 3D vem sendo amplamente utilizada levaram ao surgimento de mecanismos que auxiliam de alguma forma a uma melhor impressão. Podemos citar os artifícios e suas vantagens: base aquecida que auxilia na aderência do material a base de impressão e na aderência das camadas em si, o isolamento do ambiente de impressão, pela adição de uma cúpula (redoma), de forma a melhorar o controle dos parâmetros de impressão e a utilização de fitas adesivas e colas também no auxílio da aderência do material a base de impressão.

Os defeitos de superfície deste processo incluem defeitos de escala, devido à expansão que o material sofre após sair do bico de extrusão, e a aparência das camadas, indicando a orientação de impressão, resultantes da natureza do *software* de fatiamento e do formato de arquivo “STL”. Os defeitos internos podem resultar de heterogeneidades no diâmetro e densidade de alimentação do filamento, podendo afetar a extrusão do material a partir do bico da impressora (GROSS *et al.*, 2014).

Filamentos para impressão 3D

A variabilidade de filamentos, utilizados como matéria prima para a impressão 3D, vem crescendo com a evolução da técnica. Os filamentos de polímeros termoplásticos mais bem estabelecidos no mercado foram desenvolvidos inicialmente para atender a um padrão geral das peças a serem impressas. Atualmente, porém, com a difusão de técnicas mais específicas de cada nicho, há a demanda por filamentos que atendam requisitos específicos dos mais diversos projetos como temperatura, resistência mecânica, resistência química e estética visual, por exemplo.

Os filamentos mais comumente comercializados são PLA (ácido polilático) e o ABS (acrilonitrila butadieno estireno) que, juntos, apresentam um conjunto de características em que, geralmente, uma destas opções encaixa nos requisitos da maioria dos projetos. Alguns valores referentes a propriedades mecânicas de peças impressas com estes filamentos comerciais, encontram-se na Tabela 3 para fins de exemplificação (3D LAB, 2017).

Tabela 3: Resultados de ensaio de tração (ASTM D638) de corpos de prova impressos com os materiais mais utilizados (3D LAB, 2017).

Propriedades	PLA	ABS
Tensão no limite de escoamento [MPa]	24,8	14,7
Módulo de elasticidade [MPa]	1896	1335,9
Tensão na ruptura [MPa]	46	29
Deformação [%]	3,69	7,08

Outra preocupação é com a tonalidade do filamento que deve ser constante por toda a sua extensão. Este, assim como a uniformidade do diâmetro, são definidos na fabricação do filamento, que é feita através do processo de extrusão. A uniformidade de diâmetro pode ser considerada a característica mais importante do filamento, uma vez que os parâmetros de impressão, descritos no G-CODE, como espessura de camada, deslocamento da base no eixo “Z”, distância entre a deposição dos filamentos, taxa de extrusão, entre outras, dependem diretamente do diâmetro do filamento. A variação do diâmetro no meio da impressão da peça pode levar a geração de *gaps*, ou vazios, e induzir falhas na peça formada.

Extrusão

A técnica de processamento tal como a extrusão trata de moldar polímeros termoplásticos em peças com uma seção transversal uniforme, tais como vigas, placas, tubulações e filamentos. O processo consiste em fundir o material granulado, em *pellets* ou em pó, dentro de uma câmara com aquecimento, por meio de uma rosca “sem fim”, que transporta, mistura e compacta o material, fundindo-o. O material é, então, comprimido por meio de uma matriz onde se obtém o formato com seção transversal uniforme e em seguida adentra um banho de resfriamento.

A uniformidade do material extrusado se dá pela velocidade com a qual ele é expelido combinada com a velocidade de puxadores auxiliares. O extrusado pode posteriormente ser cortado ou enrolado, dependendo da aplicação final (BRAZEL & ROSEN, 2012).

Esse conjunto de etapas é realizado pela máquina extrusora, cujos componentes básicos são mostrados na Figura 5.

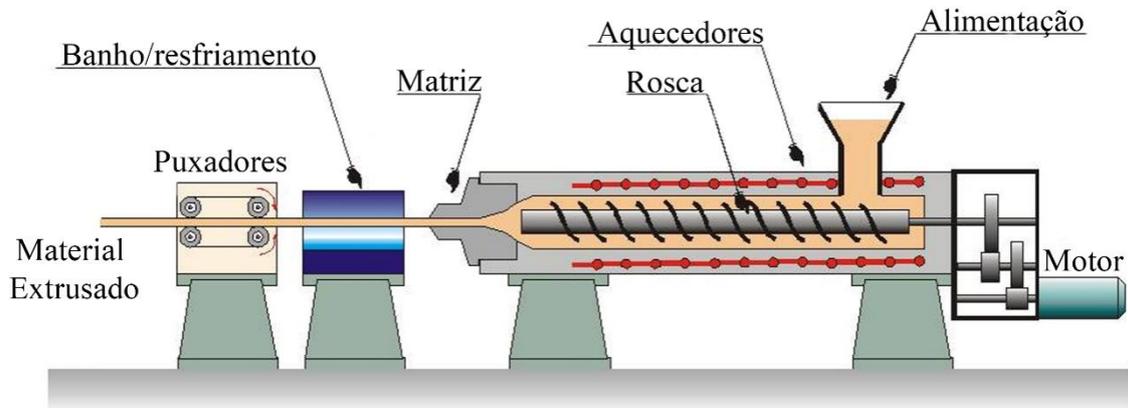


Figura 5: Representação esquemática de uma extrusora e seus componentes. Adaptado de (CENSA INDUSTRIAL, 2018).

A câmara da extrusora é geralmente dividida em zonas e o número de zonas varia com o porte da extrusora, assim como o número e formato das roscas. Basicamente, a rosca consiste em três seções: alimentação, mistura e compressão. Na zona de alimentação é onde é feita a alimentação da matéria prima, possui a temperatura mais baixa dentre as zonas. A função da zona de mistura é transportar os *pellets* e provocar a fusão e homogeneização do material. A zona de compressão possui a menor profundidade, a rosca é projetada de forma a fazer pressão na massa fundida para que esta seja forçada através da matriz, para fora.

As extrusoras bombeiam o polímero com base no fluxo de arraste do material entre a rosca e a parede da câmara, o tempo de residência do polímero na extrusora aumenta com o porte da extrusora e com a velocidade da rosca. As extrusoras de rosca dupla com rotação contrária são verdadeiras bombas de deslocamento positivo, capazes de gerar as altas pressões necessárias em certas aplicações de extrusão de perfis, diminuindo tempo de residência dos polímeros, comparado a monorosca.

Na saída do extrusado pela matriz concentram-se alguns problemas, visto que o polímero viscoelástico incha (expande) ao emergir da matriz, sendo o grau de variação do perfil transversal difícil de ser previsto. Além do inchamento, à medida que a taxa de

extrusão é aumentada, o extrusado começou a exibir rugosidade e, em seguida, um perfil irregular e distorcido.

As extrusoras são normalmente especificadas pelo diâmetro do parafuso e relação comprimento-diâmetro (L/D). Os diâmetros variam de 2,5 cm, em laboratório ou pequenas máquinas de produção, a 30 cm, para máquinas industriais. Razões típicas de L/D possuem valores na faixa de 20/1 a 36/1 (BRAZEL & ROSEN, 2012).

Materiais e Métodos

Material

Uma quantidade de PVDF de resíduo pós-processamento industrial foi doada pela empresa *Flextel Indústria e Comércio LTDA* para a realização deste estudo. O resíduo de PVDF foi gerado pela extrusão da barreira de pressão interna de dutos flexíveis para plataformas de extração de petróleo, tendo sido processado pelo menos duas vezes previamente ao recebimento do material, uma para a geração dos *pellets* e a segunda na fabricação por extrusão da camada polimérica dos dutos flexíveis. Uma amostra deste material como recebido pode ser visualizada na Figura 6.



Figura 6: PVDF de resíduo pós-industrial como recebido.

Trabalhos anteriores abrangeram o estudo da composição deste material e de suas diferentes fases cristalinas. Assume-se, a partir desses trabalhos e de informações do fabricante, que há a presença de polietileno de alta densidade (PEAD) atuando como plastificante na composição do *grade* do PVDF utilizado na fabricação das linhas flexíveis que geraram os resíduos utilizados neste trabalho (CIRILO, 2017).

Métodos de Processamento

O método de reciclagem proposto neste trabalho consiste na fabricação por extrusão de um filamento próprio e impressão 3D a partir deste filamento. Para a execução destes passos, o material foi primeiramente cominuído, depois extrusado em filamento e por fim este filamento alimentou a impressora 3D para a confecção dos corpos de prova. O material havia sido processado previamente ao recebimento do mesmo, sendo processado mais três vezes ao longo deste trabalho, sendo cominuído, extrusado e impresso.

Preparação do material

Sendo o material utilizado nos experimentos resíduo pós-processamento de PVDF, proveniente de material de descarte, este foi, conseqüentemente, recebido como rebarbas grosseiramente picotadas. Foi então realizada a moagem deste, com o objetivo de se obter uma granulometria mais fina e homogênea, necessária para a obtenção de uma alimentação contínua na extrusão, próxima etapa do processamento deste trabalho, para que esta se dê de forma uniforme. O processo de moagem foi realizado com um moinho de facas *Marconi* de 6 lâminas localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA/UFRJ).

Fabricação do filamento - Extrusão

A etapa de extrusão do filamento é necessária, pois a alimentação da impressão 3D é feita por estes. A escolha do padrão da matriz segue, então, as especificações de diâmetro do filamento padrão para a impressora utilizada.

Para a produção do filamento de PVDF reciclado foi utilizada uma extrusora de pequeno porte *Ax Plásticos AX 16*, com três zonas de aquecimento, uma rosca simples e um perfil de filamento de diâmetro 3mm, no Laboratório de Biopolímeros e Bioengenharia PEMM/UFRJ. A extrusora utilizada pode ser visualizada na Figura 7.

Antes do processo de extrusão o material moído foi mantido em estufa a 90°C por duas horas. As condições ideais encontradas para a obtenção de um filamento de diâmetro

médio de 1,75mm (exigência da impressora 3D utilizada), sob alimentação contínua, são as descritas a seguir:

- Temperatura:
 - Zona 1: 225°C
 - Zona 2: 240°C
 - Zona 3: 245°C
- Velocidade da rosca: 18 RPM
- Velocidade do puxador: 15 Hz
- Torque: 45 NM



Figura 7: Extrusora do Laboratório de Biopolímeros e Bioengenharia PEMM/UFRJ

Os parâmetros para extrusão do material foram escolhidos previamente utilizando os parâmetros de extrusão para o PVDF virgem como base (CIRILO, 2017). Estes foram então ajustados para o PVDF reciclado durante a extrusão. O critério para eleger os melhores parâmetros foram aqueles com o qual o filamento obteve diâmetro perto de 1,75mm.

Fabricação dos corpos de prova - Impressão 3D

O método de fabricação dos corpos de prova levou em conta a influência dos parâmetros de impressão nas propriedades mecânicas das peças impressas. Foram

avaliadas as variações de espessura de camada e de quantidade de peças impressas por vez.

A escolha dos parâmetros de impressão com o filamento de PVDF de resíduos pós-processamento foi feita por tentativa e erro devido ao fato de que este trabalho é o pioneiro na utilização deste material para impressão 3D. Neste processo para estabelecer os parâmetros mais adequados a impressão, foram descartadas a utilização de espessuras de camada superiores a 0,1mm, por dificuldades encontradas na impressão. Sendo esta uma situação particular do PVDF de resíduo, foi escolhido o parâmetro de espessura de camada para variação na avaliação da influência dos parâmetros nas propriedades da peça impressa. A espessura de camada foi variada em 0.1mm e 0.05mm, espera-se uma mudança nas propriedades mecânicas da peça uma vez que esse parâmetro influencia diretamente na quantidade de vazios da peça impressa.

Partindo do princípio que a impressão de peças grandes ainda é uma limitação existente na impressão 3D, pensou-se na variação da quantidade de corpos de prova por vez, com o objetivo de aumentar o tempo de impressão e o tamanho da peça em contato com a base aquecida. Assim, a impressão de cinco corpos de prova em uma só impressão simularia a impressão de uma peça com dimensões grandes. Assim, foram impressos cinco corpos de prova de tração simultaneamente e cinco corpos de prova impressos individualmente.

Na Figura 8 pode ser vista uma peça a ser impressa, individualmente, com a utilização de 2,1g de material e durando cerca de 34 minutos, enquanto na Figura 9 pode ser visualizada a impressão de 5 peças, simultaneamente, totalizando 10,4g e durando cerca de 2 horas e 52 minutos.

Para uma melhor compreensão da análise dos dados a seguir utilizaremos a nomenclatura “I” para as amostras impressas individualmente, “S” para as amostras impressas simultaneamente, “05” para as amostras com espessura de camada 0,05mm e “10” para as amostras com espessura de camada 0,1mm. Assim temos os conjuntos de amostras “I-05”, “I-10”, “S-05” e “S-10” como exemplificado na Tabela 4.

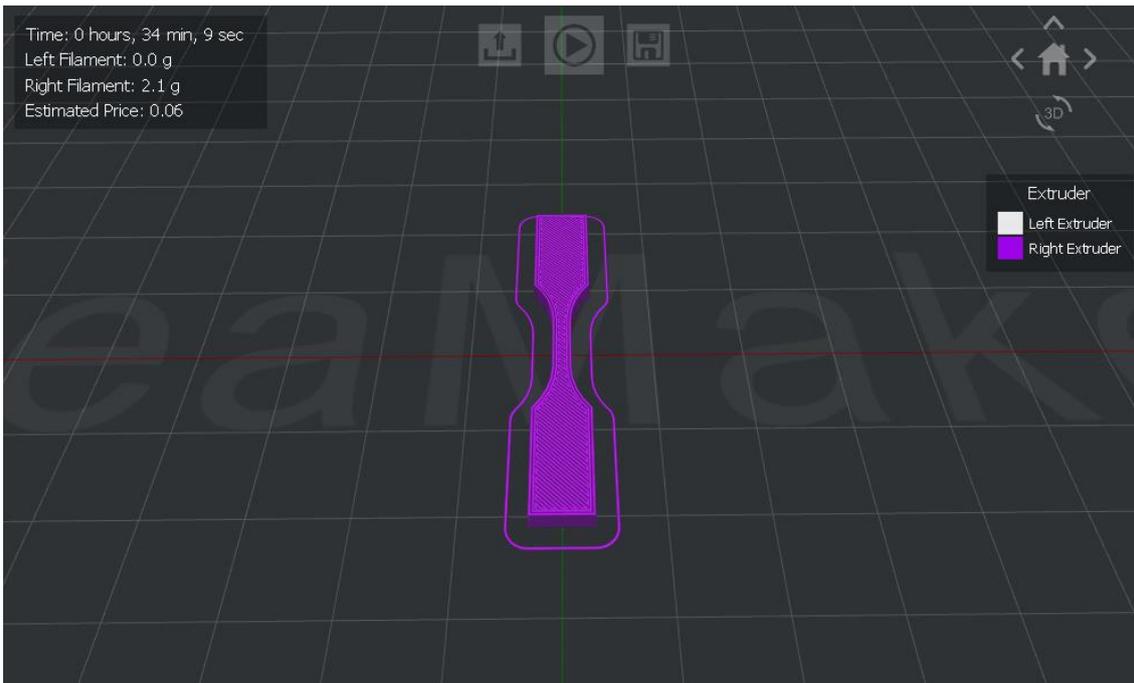


Figura 8: Imagem da peça 3D fatiada para ser impressa individualmente. Imagem feita com o software IdeaMaker.

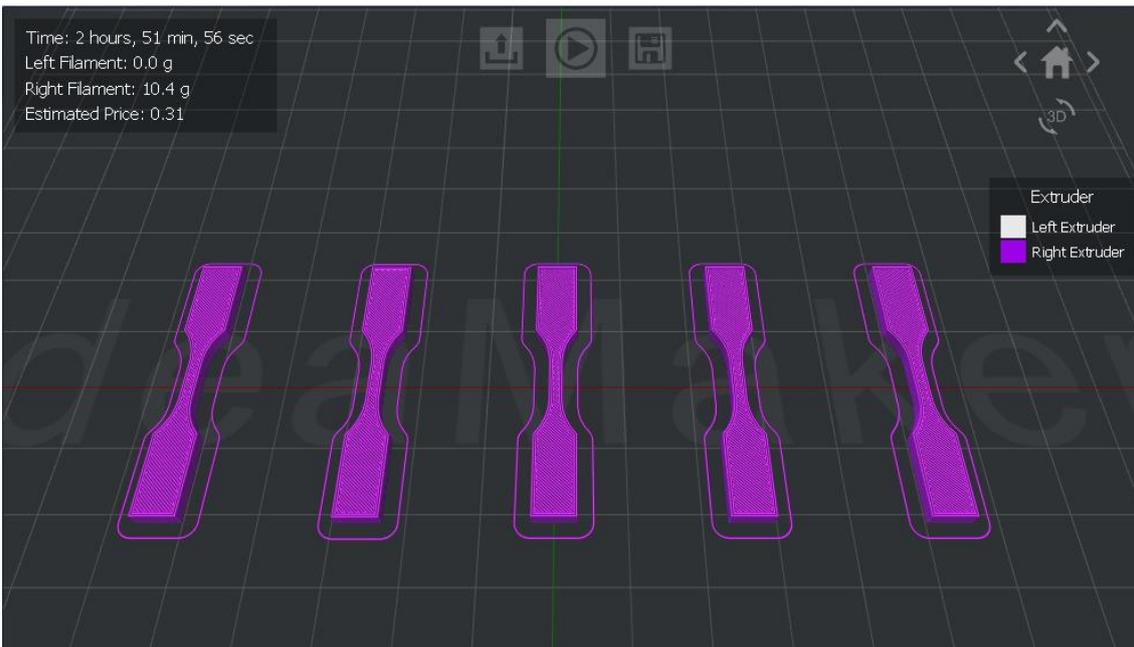


Figura 9: Imagem de peças 3D fatiadas para serem impressas simultaneamente. Imagem feita com o software IdeaMaker.

Tabela 4: Ensaios realizados em relação as variáveis utilizadas.

Grupos de parâmetros	Variáveis	
	Metodologia de impressão	Espessura de camada (mm)
I-05	Individual	0,05
I-10	Individual	0,1
S-05	Simultâneo	0,05
S-10	Simultâneo	0,1

A confecção dos corpos de prova foi feita através da técnica de *Fused Deposition Modeling* (FDM) pela impressora *Raise 3D N2* no Laboratório de Biopolímeros e Bioengenharia PEMM/UFRJ. As peças foram modeladas digitalmente e o arquivo *GCode* foi gerado pelo *software* fatiador *IdeaMaker*. Foi utilizado o recurso externo de passar cola bastão, a base de Polivinilpirrolidona (PVP) e água, sobre a superfície de vidro, ainda fria, de forma a aumentar a aderência da peça impressa à base de impressão.

Os parâmetros de impressão utilizados na fabricação das peças estão descritos a seguir:

- Temperatura do bico: 265°C
- Temperatura da mesa: 80°C
- Velocidade: 60mm/s
- Espessura de camada: 0,05mm e 1mm
- Ângulo de impressão: 45°
- Preenchimento: 100%
- Padrão de preenchimento: Grid
- Auxílios de impressão utilizados: Skirt

A impressão 3D foi utilizada na confecção de corpos de prova para os ensaios de tração, análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e cálculo de densidade. As especificações geométricas de cada corpo de prova estão descritas nas seções correspondentes a cada método em Métodos de caracterização.

Métodos de caracterização

Os métodos de caracterização envolvem técnicas como Índice de Fluidez (MFI), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Densidade de Arquimedes e Ensaio de Tração.

As técnicas de MFI e DSC foram realizadas com o objetivo de avaliar possível degradação ocorrida durante o processamento. FTIR foi realizada com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes. A Densidade de Arquimedes foi calculada com o objetivo de fazer diferenciação entre os parâmetros de impressão. E o Ensaio de Tração foi feito para medir as propriedades mecânicas entre os diferentes parâmetros de impressão.

Índice de Fluidez (MFI)

Este ensaio tem como objetivo determinar um índice de processabilidade, ou seja, a facilidade com que um termoplástico é processado. Com essa finalidade, é medida a taxa de fluxo de um polímero através de um orifício de dimensões especificadas, sob condições pré-estipuladas de carga, temperatura e posição de um pistão no plastômetro.

O índice de fluidez também pode ser considerado um parâmetro para avaliar o grau de degradação das cadeias poliméricas, podendo ser classificado como uma pequena extensão de quebra de cadeia. Uma vez que o índice de fluidez é inversamente proporcional à viscosidade do material no estado fundido, ele está relacionado a características moleculares da cadeia (CANEVAROLO, 2006).

O ensaio foi realizado em amostras de antes e de depois do processo de reciclagem, em triplicata, no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM/UFRJ) utilizando equipamento *MFlow BMF-2002 (Zwick Roll)*, segundo a norma técnica ASTM D 1238-13 e as condições de análise das amostras foram:

- Temperatura: 230°C
- Pré-aquecimento: 300 s
- Carga aplicada: 10 kg
- Tempo de corte: 60 s

- Número de extrusados: 6
- Tamanho de amostra: 4g

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O ensaio foi realizado como intuito de determinar as temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) assim como a cristalização do material através da entalpia de fusão, em amostras do material antes e depois dos processamentos realizados.

Para tal, foram realizados dois ciclos de aquecimento e resfriamento da amostra. O primeiro aquecimento é realizado para apagar o histórico térmico do material, aquecendo a amostra lentamente e deixando-a a 30°C acima de sua temperatura de fusão por 5 minutos. O resfriamento ocorre a mesma taxa lenta o que leva a uma cristalização maior e a um consequente pico de fusão maior no segundo ciclo de aquecimento.

Do segundo ciclo é, então, plotada a curva de DSC. Para as informações sobre as transições de primeira ordem são observados os picos de variação de entalpia exotérmica (T_c) e endotérmica (T_m). A largura do pico indica se o material é altamente cristalino (estreito) ou possui uma certa distribuição de regiões cristalinas (largo). As temperaturas correspondentes esses fenômenos de transição são equivalentes, aproximadamente, ao máximo do pico de fusão e de cristalização na curva de DSC.

O cálculo da cristalinidade do material foi realizado pela equação (ZHISHEN *et al.*, 1994):

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H}{\Delta H_{c,100}} 100$$

Onde ΔH é a variação da entalpia de fusão, determinada pela área sob o pico endotérmico em razão da massa de amostra utilizada, e $\Delta H_{c,100}$ é a entalpia do material 100% cristalino que no caso do PVDF é 104,5 J/g.

Os ensaios foram realizados em um calorímetro diferencial *DSC 204 F1 Phoenix Netzsch* no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM/UFRJ) seguindo a norma ASTM D3418-12 com os seguintes parâmetros:

- Gás de purga: N2

- Vazão do gás de purga: 20ml/min
- Faixa de aquecimento/resfriamento: 25-210°C
- Taxa de aquecimento/resfriamento: 10°C/min
- Tamanho de amostra: ~10mg
- Vazão do gás protetivo: 70ml/min

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foram analisadas amostras por FTIR com o objetivo de identificar as estruturas cristalinas presentes no PVDF reciclado impresso e calcular as frações de fase β presentes. Uma vez que a formação de cada uma dessas fases exige uma faixa de temperatura específica e a impressão 3D é um processo que não tem um controle de temperatura muito bom, essa é uma informação importante.

O princípio da espectroscopia é a avaliação da composição química de uma amostra pelos níveis vibracionais de suas ligações químicas. Cada ligação química é distinta e possui uma frequência vibracional específica correspondendo ao nível de energia da molécula. Assim, de forma a detectar as presentes fases do PVDF, procuramos no espectrograma os picos de absorção correspondentes ao número de onda característico do vibracional das fases α e β , que são, respectivamente, 766 cm^{-1} e 840 cm^{-1} .

Para o cálculo da porcentagem de fase presente na amostra foram utilizadas as equações a seguir, onde “T” é a transmitância de cada fase (α e β), “A” é a absorbância de cada fase (α e β), A_α e A_β são a absorbância de cada fase em 766 e 840 cm^{-1} , respectivamente e K_α e K_β são os coeficientes de absorção em 766 e 840 cm^{-1} , que são $6,1 \times 10^4$ e $7,7 \times 10^4\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ (MARTINS *et al.*, 2014).

$$A = 2 - \log(T)$$

$$F_\beta = \frac{A_\beta}{\frac{K_\beta}{K_\alpha} \times A_\alpha + A_\beta}$$

As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM/UFRJ) operando com célula de refletância atenuada total (ATR) no modo de transmitância com varredura em uma faixa de 4000 a 550 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras analisadas por FTIR foram obtidas a partir de impressão 3D de uma peça em formato de paralelepípedo com dimensões 20x20x3mm.

Densidade de Arquimedes

A técnica de medição de densidade pelo método de Arquimedes se baseia no princípio do empuxo, onde um corpo imerso em um fluido em equilíbrio sofre ação de uma força ascendente aplicada pelo fluido. Sendo conhecido a densidade do fluido pode-se determinar a densidade do material imerso conhecendo apenas sua massa nas condições “seco” e “imerso” no fluido.

Além da densidade, este método foi utilizado para medir porosidade, com o objetivo de avaliar a qualidade do preenchimento da impressão 3D feita com o PVDF reciclado. Foram impressas 5 peças cúbicas de 8x8x8mm, simultaneamente, com espessura de camada 0,1mm e outras 5 com espessura de camada de 0,05mm.

Para este ensaio foi utilizada uma balança analítica de precisão da marca *BEL Engineering* com aparato próprio específico para a análise hidrostática, demonstrado pela Figura 10. O fluido utilizado foi etanol, com densidade de 0,79 g/cm^3 .

Para o cálculo da densidade aparente (ρ_A) foi utilizada a equação a seguir, onde M_{seca} e M_{imersa} representam, respectivamente, as massas das amostras secas e depois imersas em etanol e ρ_{etanol} representa a densidade do etanol.

$$\rho_A = \frac{M_{seca} \times \rho_{etanol}}{M_{imersa} - M_{seca}}$$

Utilizando o cálculo da densidade aparente podemos calcular a porosidade aparente (P_A). Primeiramente realizamos o cálculo do volume de poros (V_p) presentes com o valor do volume real (V_{real}) da amostra, assim se pode calcular a porosidade aparente, com a utilização das equações a seguir (ASTM, 2010):

$$V_p = V_{real} - \frac{M_{seca}}{\rho_A}$$

$$P_A = \frac{V_p}{V_{real}} \times 100$$



Figura 10: Balança hidrostática (esquerda) e aparato específico para medição de densidade (direita).

Ensaio de Tração

O objetivo da avaliação mecânica dos corpos de prova impressos é de caracterização das propriedades mecânicas assim como também realizar uma comparação com polímeros mais comumente utilizados na impressão 3D. O ensaio de tração foi realizado a fim de se obter a tensão suportada pelo material enquanto peça 3D, assim como a deformação máxima que o corpo de prova atinge e seu módulo de elasticidade.

Para tal foram impressos corpos de prova com os conjuntos de parâmetros identificados anteriormente como “I-05”, “I-10”, “S-05” e “S-10” com o fim de, também, analisar diferentes parâmetros relacionados à influência da impressão 3D na resistência a tração do PVDF reciclado.

Os corpos de prova (CP) seguiram as especificações da norma ASTM D638 de Tipos I e V. O ensaio em CPs de tipo I teve como objetivo a comparação com os resultados do PVDF confeccionado por outras técnicas de processamento, e o ensaio em CPs de tipo

V teve como objetivo a comparação com os resultados de outros materiais confeccionados por impressão 3D. As proporções dos corpos de prova seguiram o esquema da Figura 11 sendo as dimensões para tipo I: $LO=165\text{mm}$, $WO=19\text{mm}$, $W=13\text{mm}$ e $T=3,2\text{mm}$. E as dimensões para tipo V: $LO=63,5\text{mm}$, $WO=9,5\text{mm}$, $W=3,2\text{mm}$ e $T=3,4\text{mm}$.

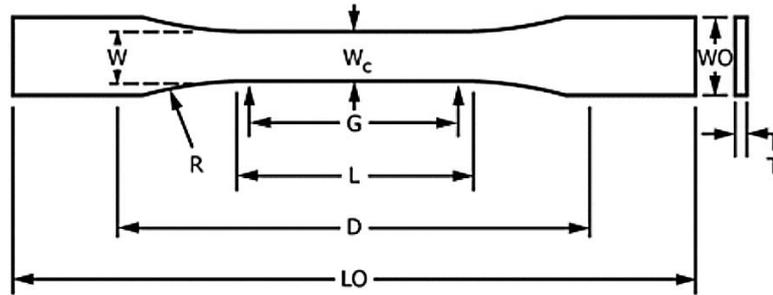


Figura 11: Modelo do corpo de prova segundo a norma ASTM D638

A utilização do corpo de prova tipo I é a mais comum, já a escolha do corpo de prova tipo V, em norma, é justificada pela limitação de material disponível e do tempo de confecção das peças. As dimensões do corpo de prova de tipo I, por serem maiores, levaram a um tempo de impressão e a um gasto de material elevados. Por este motivo foram impressos três corpos de prova tipo I com os parâmetros “I-10” (individualmente com espessura de camada de 0,1mm) apenas, enquanto para os corpos de prova de tipo V foram utilizadas as quatro variações de parâmetros (Tabela 4) com cinco corpos de prova por conjunto de amostras, totalizando 20 corpos de prova.

Os corpos de prova foram testados em uma máquina *Instron 5567* no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM/UFRJ) sob velocidade de travessão de 1 mm/min para tipo V e 10mm/min para tipo I e célula de carga de 10kN. O corpo de prova de tipo I foi ensaiado com um extensômetro Instron de 25mm.

Foi realizado, em conjunto ao ensaio de tração convencional, para os corpos de prova tipo V, a análise da deformação por *Digital Image Correlation (DIC)*, uma técnica óptica para medição de deformação e deslocamento de alta precisão. O DIC trabalha comparando fotografias digitais de um corpo de prova em diferentes estágios de deformação, ao rastrear blocos de pixels, o sistema pode medir o deslocamento de superfície e construir campos de vetores de deformação e mapas de deformação 2D ou 3D (MCCORMICK & LORD, 2010).

Para que o DIC funcione efetivamente, os blocos de pixels precisam ser aleatórios e únicos, com uma gama de níveis de contraste e intensidade. Por isso, o corpo de prova foi pintado utilizando tinta spray para criar os blocos aleatórios. Simultâneo ao ensaio de tração foram tiradas 2 fotos por segundo, utilizando uma câmera digital posicionada da melhor forma para a visualização do corpo de prova, como pode ser visto na Figura 12. O *software* utilizado na aquisição e processamento das imagens foi o *E Corr*.

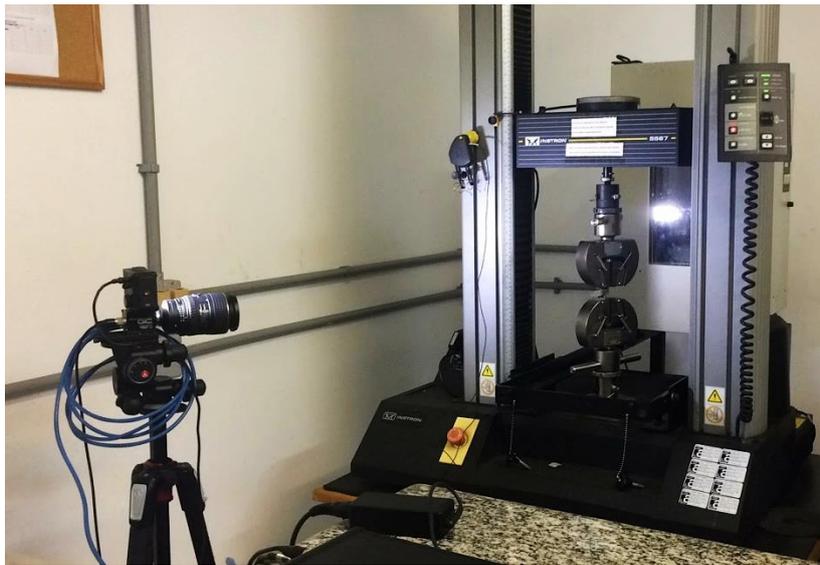


Figura 12: Posicionamento da câmera digital em relação a máquina de ensaio de tração no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM/UFRJ).

Resultados

Processamento do material

Para viabilizar a impressão 3D com o material PVDF de resíduo pós-industrial, foi necessária a fabricação do filamento nas proporções necessárias para servir de alimentação a impressora 3D. Assim, o material recebido para este trabalho foi primeiramente cominuído (o material foi peneirado garantindo a uniformidade das partículas e o resultado pode ser visualizado na Figura 13) e então extrusado para a fabricação de um filamento com aproximadamente 1,75mm de diâmetro médio.



Figura 13: Material como recebido (esquerda) e depois de cominuído (direita).

Inspeção, com o auxílio de um paquímetro digital, do filamento produzido mostrou uniformidade de diâmetro, com uma média de $(1,77 \pm 0,04)$ mm, sem defeitos aparentes como bolhas ou heterogeneidades, parte desse filamento pode ser visualizada na Figura 14.

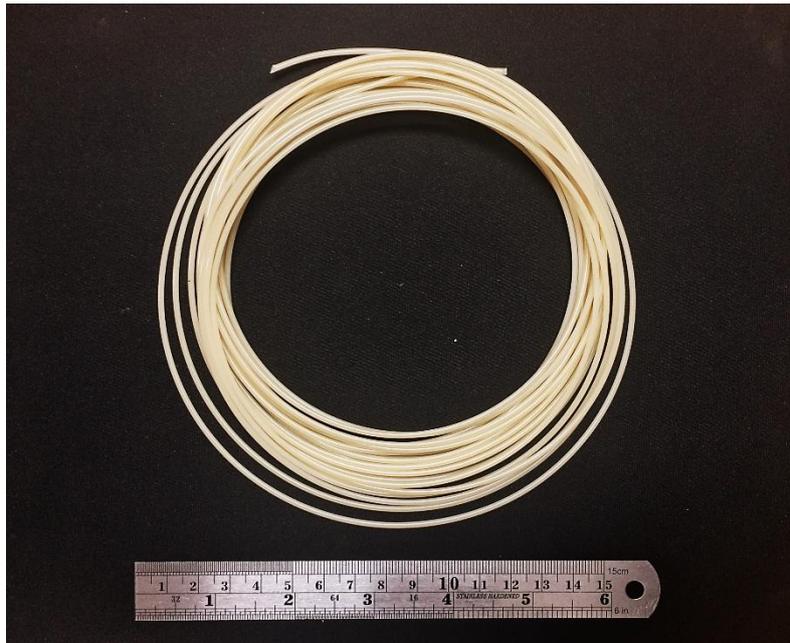


Figura 14: Amostra do filamento de PVDF de resíduo obtido por extrusão.

Porém, a obtenção de um filamento com diâmetro contínuo é uma dificuldade que depende de vários fatores. Uma vez que se tem um puxador tracionando o filamento na saída da extrusora, este atua ativamente na conformação do diâmetro do filamento. A conformação do diâmetro também está atrelada a taxa de extrusão do filamento através da matriz, que por sua vez está atrelada a homogeneização do material no interior da máquina, que depende da granulometria e da continuidade da alimentação.

A uniformidade de diâmetro alcançada foi possibilitada pela granulometria fina e homogênea do PVDF de resíduo após ser cominuído. A alimentação contínua da extrusora também contribuiu para a uniformidade na extensão do filamento.

Com o filamento produzido e a utilização dos parâmetros escolhidos foi realizada a impressão das peças em 3D. Estas consistiram em corpos de prova para análises de caracterização, imagens dos corpos de prova de tipo V impressos com os grupos de parâmetros “I-05” e “S-05” podem ser visualizados nas Figura 15 e Figura 16.



Figura 15: Corpo de prova tipo V impresso individualmente (I-05).

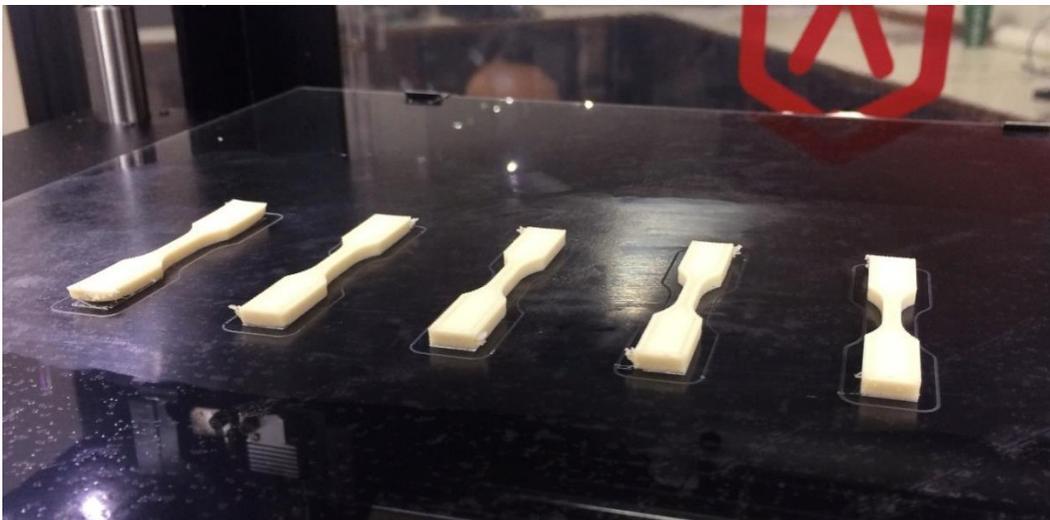


Figura 16: Corpos de prova tipo V impressos simultaneamente (S-05).

A precisão da impressão, feita com o filamento de PVDF reciclado, foi avaliada pela média entre as dimensões dos corpos de prova impressos com incerteza calculada pelo desvio padrão dessas mesmas medidas. Já a porcentagem de expansão da impressão foi calculada pela variância que as dimensões apresentaram a partir das estabelecidas no modelo digital.

Estes resultados estão dispostos para análise na Tabela 5 discriminados pelo grupo de amostras de diferentes parâmetros de impressão. Podemos observar quanto a precisão que as amostras do grupo “I-05” mostram um maior desvio padrão quanto as medidas tomadas, este grupo representa as amostras impressas individualmente com a menor espessura de camada. O grupo “S-10” foi o que mostrou maior semelhança entre suas

peças, este grupo representa as amostras impressas simultaneamente com a maior espessura de camada.

Avaliando expansão do material, que ocorre durante a impressão, nota-se que não houve diferença expressiva entre os grupos de amostras de diferentes parâmetros de impressão. Indicando que uma expansão média de $(5,0 \pm 0,6)\%$ é uma característica inerente da impressão 3D com o filamento de PVDF reciclado.

Tabela 5: Valores de acurácia e precisão referentes as peças impressas discriminadas pelo método de impressão e pelos parâmetros utilizados.

Amostras	Precisão (mm)	Expansão (%)
I-05	$3,32 \pm 0,06$	4 ± 2
S-05	$3,35 \pm 0,03$	5 ± 1
I-10	$3,39 \pm 0,02$	5 ± 1
S-10	$3,37 \pm 0,01$	$5,9 \pm 0,6$

Outras ressalvas também foram levantadas da impressão com o filamento de PVDF reciclado. Houve, com recorrência, o entupimento do cabeçote de extrusão antes da chegada do mesmo ao bico de extrusão, onde deve ocorrer a fusão do material. Este fenômeno foi identificado como um erro de projeto da impressora em questão. Os trocadores de calor presentes na região do cabeçote de extrusão não eram o suficiente quando era utilizada uma temperatura elevada do bico.

Foi notada uma limitação quanto ao tamanho de espessura de camada. Espessuras maiores que 0,1mm não foram possíveis de imprimir, estima-se que a viscosidade do material proporcionou uma baixa taxa de extrusão (a ser confirmado por MFI). Não foi possível o preenchimento total das camadas, ocorrendo o fenômeno de fratura do fundido, aonde o filamento se rompia durante deposição. Foi estudada a diminuição da velocidade de impressão para evitar a fratura do filamento, esta reduziu, porém não cessou o fenômeno.

Na Figura 17, para exemplificação do fenômeno ocorrido, podem ser vistas a) a impressão interrompida de um corpo de prova com espessura de camada 0,2mm e velocidade 30mm/s e b) a impressão interrompida de um corpo de prova com espessura de camada 0,2mm e velocidade 15mm/s.

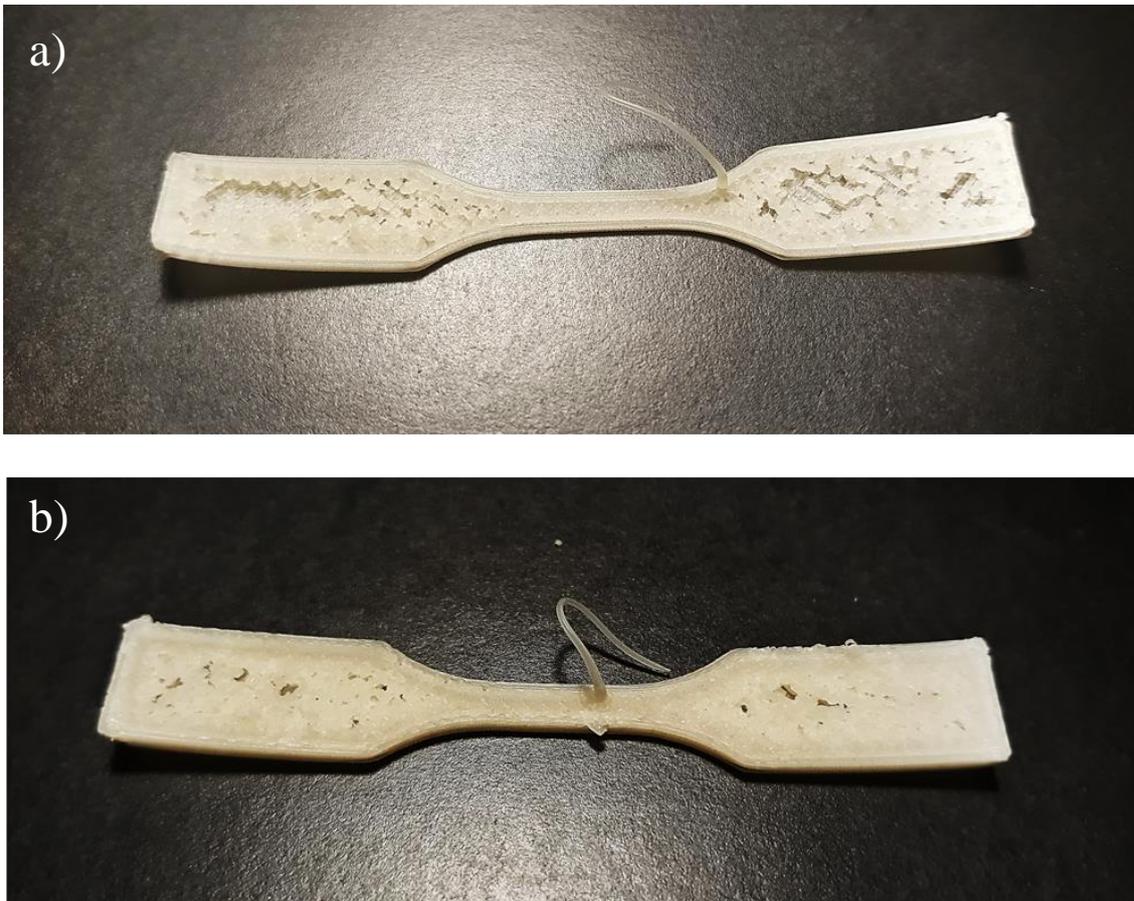


Figura 17: Corpos de prova com impressão interrompida com espessura de camada 0,2mm e velocidade de impressão a) 30mm/s e b) 15mm/s

Índice de Fluidez (MFI)

A análise do índice de fluidez foi realizada nas amostras de PVDF de resíduo pós-industrial antes e depois do processo realizado neste trabalho. A amostra nomeada como “PVDF cominuído” foi submetida apenas a cominuição prévia à extrusão do filamento, a amostra nomeada como “PVDF impresso” foi submetida a todos os processos e após impresso, como corpo de prova de tração, foi desbastado no tamanho necessário para ser submetido a análise.

O índice de fluidez e a viscosidade aparente para as amostras estão explicitados na Tabela 6. Também estão dispostos na tabela os dados obtidos de análises de MFI com filamentos de PLA comercial (eSun) pelo Laboratório de Biopolímeros e Bioengenharia do PEMM/UFRJ.

Tabela 6: Resultados dos ensaios de índice de fluidez para o “PVDF cominuído”, “PVDF impresso” e “PLA filamento comercial”.

Amostras	Índice de fluidez [g/10min]	Viscosidade aparente [Pa.s]
PVDFcominuído	4,41 ± 0,09	117 ± 6
PVDFimpresso	4,41 ± 0,03	116,8 ± 0,7
PLA filamento comercial	16,56	–

Este ensaio foi importante na determinação da temperatura a ser utilizada nas etapas do processamento do material, uma vez que seu índice de fluidez, ou seja, a facilidade com que o material flui quando fundido, indica uma alta viscosidade em comparação com os dados de índice de fluidez do PLA, um material com parâmetros de impressão bem estabelecidos.

Considerando a viscosidade de um material inversamente proporcional ao seu índice de fluidez podemos concluir que a viscosidade do PVDF de resíduo é cerca de quatro vezes maior que a viscosidade do PLA. Confirmando as teorias de que a taxa de extrusão de filamento pelo bico da impressora estava sendo prejudicada pela alta viscosidade que o material apresenta para impressão 3D.

Essa comparação nos indicou que uma temperatura mais alta do que a realizada na análise, 230°C, precisava ser utilizada para a impressa do filamento fabricado com PVDF reciclado.

Ainda analisando os dados da Tabela 6, nota-se que não há diferença quando comparados os índices de “PVDF cominuído” e de “PVDF impresso” do processo de reciclagem realizado. Sendo conhecido que o processamento mecânico pode causar a cisão de cadeias e a diminuição da quantidade de nós físicos na cadeia polimérica, era

esperado que o índice de fluidez da amostra de “PVDF impresso” sofresse um aumento comparado ao de “PVDF cominuído”

O resultado obtido do MFI leva a crer que o processamento pelo qual o material foi submetido não foi suficiente para resultar na degradação significativa das cadeias poliméricas do PVDF de resíduo. Conclusão semelhante foi obtida por CIRILO (2017), em análise ao mesmo material.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Foram analisadas amostras em duplicata de antes (amostra “PVDF cominuído”) e depois (amostra “PVDF impresso”) do processamento termomecânico realizado neste trabalho seguindo a mesma metodologia apresentada nos resultados do MFI. O objetivo deste ensaio foi determinar uma possível degradação do material, devido ao processo de reciclagem, a partir de transições de primeira ordem da curva de DSC. As curvas obtidas, de cada uma das amostras, são expostas na Figura 18.

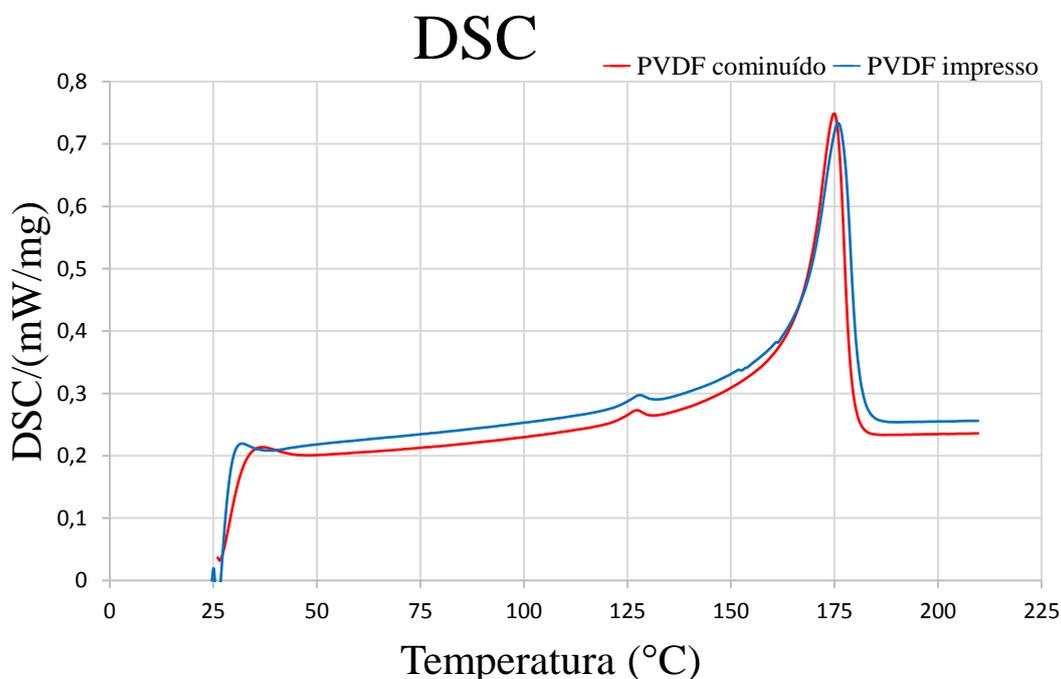


Figura 18: Gráfico agregado das curvas de DSC do 2º ciclo de aquecimento das amostras de “PVDF cominuído” em vermelho e “PVDF impresso” em azul.

A partir das curvas de DSC do 2º ciclo de aquecimento, foram extraídas as temperaturas de fusão, correspondentes às máximas dos picos de fusão, assim como as entalpias de fusão ou calor de fusão, correspondentes a derivação da área sob os picos. A partir da entalpia de fusão pode-se calcular a cristalinidade do material pela razão entre entalpia de fusão experimental com a entalpia de fusão do material 100% cristalino. Estes dados foram expostos na Tabela 7 a seguir.

Dos resultados apresentados na Tabela 7 é evidenciado que as amostras de antes e de depois dos processamentos realizados são semelhantes em temperaturas de fusão, em entalpia de fusão e em grau de cristalinidade, não sendo possível identificar degradação significativa nos resultados obtidos por meio de calorimetria.

Tabela 7: Dados de Temperatura de fusão (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_m) obtidas das curvas de DSC do 2º ciclo de aquecimento e da cristalinidade calculada das amostras “PVDF cominuído” e “PVDF impresso”

Amostra	T_{m1} (°C) (PEAD)	T_{m2} (°C) (PVDF)	ΔH_m /área do pico (J/g)	X_c (%)
“PVDF cominuído”	127,2 ± 0,1	174,8 ± 0,3	45,2 ± 0,5	43,7 ± 0,5
“PVDF impresso”	127,25 ± 0,05	175,3 ± 0,3	44,7 ± 0,8	43 ± 1

Assim como no MFI, os resultados de DSC podem revelar uma possível degradação decorrente do processamento do material, levando a uma redução da cristalinidade pela quebra de cadeias e diminuição dos nós físicos. Os resultados de DSC, porém, assim como o MFI, não demonstraram alterações significativas, concluindo que o processamento pelo qual o material foi submetido não foi suficiente para alterar a temperatura de fusão e nem para alterar a estrutura cristalina do PVDF de resíduo pós-industrial.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio foi realizado em uma peça fabricada por impressão 3D com objetivo de identificar as fases cristalinas presentes no PVDF reciclado impresso. A impressão se

deu em câmara fechada, sem controle interno de temperatura, utilizando-se de uma base aquecida a 80°C. Pelo fato da peça impressa possuir faces expostas a condições diferentes, foi feito o ensaio em duas faces de uma mesma peça, correspondendo a primeira camada impressa e a última camada impressa.

A espectroscopia oriunda deste ensaio é apresentada na Figura 19, onde podemos identificar os picos característicos das bandas vibracionais das fases α e β , estes estão dispostos na Tabela 8. No trabalho de CIRILO (2017) foram identificadas as bandas vibracionais para o PVDF reciclado, estas são apresentadas em 614 cm^{-1} , 763 cm^{-1} , 796 cm^{-1} e 975 cm^{-1} para a fase α e 840 cm^{-1} , 1276 cm^{-1} e 1431 cm^{-1} para a fase β . Não foram identificados picos referentes a outras fases cristalinas do PVDF além das fases α e β .

Na Figura 19 é visível a diferença entre as intensidades dos picos entre a primeira e a última camada impressa do corpo de prova. Pode-se dizer que a face em contato com a base de impressão aquecida, a primeira camada, manteve maior mobilidade de cadeias e assim parte da fase β foi dissolvida.

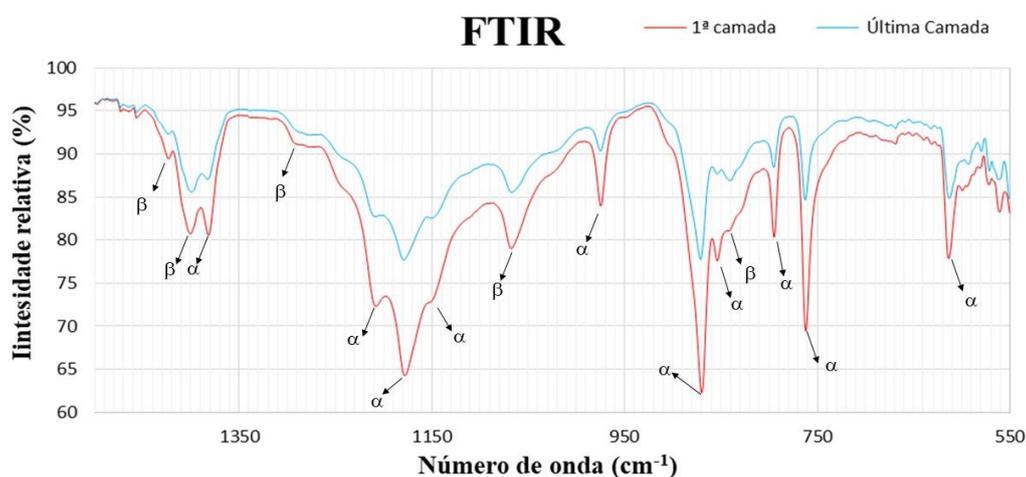


Figura 19: Espectrograma no infravermelho da 1ª e da última camada do corpo de prova impresso com PVDF de resíduo pós-processamento.

Na Tabela 8 estão presentes as bandas de vibração características identificadas na análise e a comparação com a literatura, além da identificação das fases e os tipos de vibrações associadas.

Tabela 8: Relação dos picos de intensidade das bandas vibracionais das fases cristalinas (KOBAYASHI, et al., 1975) (CORTILI & ZERBI, 1967).

Vibrações	Fase	Banda de referência (cm ⁻¹)	Pico do FTIR (cm ⁻¹)
Deformação CF ₂ e na cadeia	α	615	614
Deformação CF ₂ e na cadeia	α	766	762
Balanço CH ₂	α	795	795
Balanço CH ₂	β	840	840
Balanço CH ₂	α	855	853
Estiramento CC e deformação na cadeia	α	873	870
Torção CH ₂	α	976	975
Estiramento CC	β	1073	1068
Estiramento CC e CF ₂	α	1149	1154
Estiramento CF ₂	α	1182	1179
Estiramento CF ₂	α	1211	1209
Estiramento CF ₂ e na cadeia	β	1279	1289
Deformação CH ₂ e sacudida CH ₂	α	1383	1382
Sacudida CH ₂ e estiramento CF ₂	β	1401	1401
Deformação CH ₂	β	1429	1423

A partir do espectro FTIR foram calculadas a fração de fase beta na estrutura cristalina do PVDF reciclado impresso para a primeira e a última camada, pela equação exposta no capítulo de Materiais e Métodos, os valores de fase β são apresentados na Tabela 9. Vale também ressaltar que a rugosidade superficial da peça impressa 3D pode comprometer a precisão dos valores de transmitância mostrados.

O método utilizado para o cálculo da porcentagem de fase β é mais utilizado para o cálculo em filmes, podendo existir imprecisão para cálculo com espessuras maiores, como foi o caso neste trabalho, logo o seu cálculo é apenas uma estimativa para fins comparativos. O cálculo alternativo para a diferenciação das fases cristalinas seria por Difração de Raio-X (DRX), este, porém não faz uma boa distinção das diferentes fases do PVDF, não sendo eficaz.

Tabela 9: Fração relativa de fase beta calculada por meio dos espectros de FTIR.

Face	Fase β [%]
1ª camada	43,17
Última camada	48,00

Estes valores são menores do que os encontrados na literatura para o PVDF reciclado. A porcentagem de fase β encontrada por CIRILO (2017) foi de 56,90% após o material (o mesmo utilizado neste trabalho) ter sido extrusado uma vez. Originalmente o material teria, pelo método de FTIR, segundo CIRILO (2017), apresentado 67,25% de fase β .

Neste trabalho foram realizados a extrusão do material em filamento e a impressão 3D, a redução da porcentagem de fase β representada por FTIR pode corresponder a quantidade de processamento pela qual o material foi submetido.

Densidade de Arquimedes

Através da metodologia explicitada no capítulo de Materiais e Métodos foram determinadas, para cada grupo de amostras, a densidade relativa (ρ_A) e a porosidade relativa (P_A) para cada conjunto de amostras. Estes resultados estão dispostos na Tabela 10 para análise.

Tabela 10: Valores de densidade aparente (ρ_A) e porosidade aparente (P_A) para os corpos de prova de diferentes espessuras de camada.

Espessura de camada	ρ_A (g/cm ³)	P_A (%)
0,05mm	1,54 ± 0,01	15,0 ± 0,5
0,1mm	1,57 ± 0,01	15 ± 1

A porosidade aparente entre as amostras de 0,05mm e 0,1mm de espessura é a mesma. Quando comparamos os valores de densidade, vimos que as amostras impressas com 0,1mm de espessura possuem maior densidade. Podemos relacionar estes valores ao fato de que quando aumentamos a espessura de camada para uma mesma peça (mantem-se a geometria e o volume) diminuimos o número de camadas necessárias. Assim, com

menos camadas, temos menos interfaces de contato e menor ocorrência de *gap*, que em impressão 3D é o termo utilizado para o número de vazios entre os filamentos.

Os valores de densidade citados por NATARELLI (2016) são de $1,743 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$ para o PVDF virgem e de $1,747 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$ para o PVDF de resíduo pós-industrial. Os valores encontrados nesse trabalho, em comparação com os encontrados por NATARELLI (2016), são menores.

Ensaio de Tração

Os resultados dos ensaios de tração serão dispostos em duas etapas: na primeira serão mostrados os dados dos corpos de prova de tipo V, utilizando DIC para obter a deformação, na qual será feita a comparação entre os conjuntos de parâmetros de impressão propostos “I-05”, “I-10”, “S-05” e “S-10”. Estes dados serão comparados entre si e com os materiais comumente utilizados para a impressão 3D. Depois serão apresentados os resultados do ensaio dos corpos de prova de tipo I que serão comparados com as propriedades mecânicas de PVDF reciclado de corpos de prova confeccionados por outros meios de processamento.

Utilizando-se dos dados obtidos do ensaio de tração com o auxílio do *software* DIC, para os corpos de prova de tipo V, foram reunidos na Tabela 11 os valores correspondentes a módulo de elasticidades, tensão e deformação no limite de escoamento, determinados pela norma ASTM D638, dos respectivos conjuntos de parâmetros.

Tabela 11: Propriedades mecânicas obtidas através dos ensaios de tração realizados nos corpos de prova de tipo V impressos com os diferentes parâmetros propostos.

Propriedades	I-05	I-10	S-05	S-10
Módulo de elasticidade [MPa]	729 ± 42	631 ± 48	769 ± 58	577 ± 21
Deformação no limite de escoamento [%]	6 ± 2	6 ± 1	7 ± 1	$6,4 \pm 0,2$
Tensão no limite de escoamento [MPa]	19 ± 2	16 ± 2	$20,8 \pm 0,9$	$15,1 \pm 0,8$

Primeiramente, em comparação entre as diferentes espessuras de camada, temos o contraste dos dados “I-05” e “I-10”, impressos individualmente. O módulo de elasticidade e a tensão no limite de escoamento são maiores para os corpos de prova do grupo “I-05”, no qual os corpos de prova possuem a menor espessura de camada.

Ainda comparando a diferença entre as espessuras de camada, para os dados de corpos de prova impressos simultaneamente, no contraste entre “S-05” e “S-10” observamos o mesmo comportamento, no qual a espessura de camada menor (0,05mm) possui maiores módulo de elasticidade e tensão no limite de escoamento. Nesta comparação, entre os grupos de corpos de prova impressos simultaneamente, tem-se uma diferença maior entre os valores que pode ser vista na Figura 20 na curva tensão *versus* deformação. As curvas correspondentes aos corpos de prova do grupo “S-05”, em vermelho, possuem maior inclinação da região elástica e atingem maiores valores no eixo “y”, correspondente a tensão.

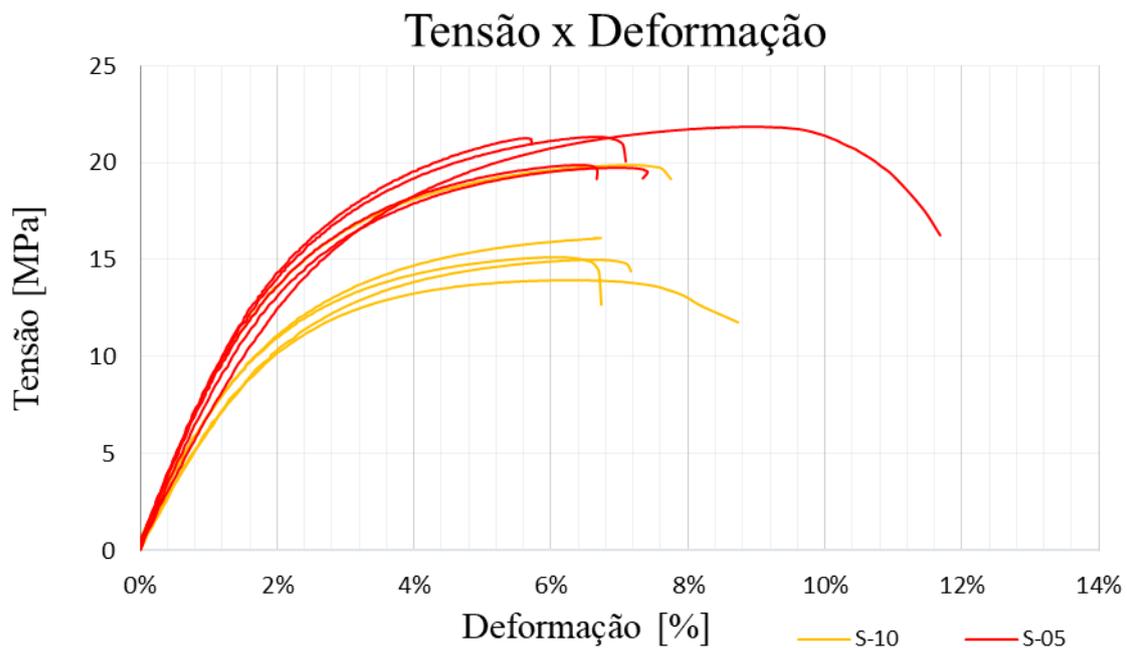


Figura 20: Gráfico Tensão x Deformação das amostras S-05 e S-10, de corpos de prova de tipo V, evidenciando a diferença provocada pelo tamanho da espessura de camada.

Ainda analisando os dados da Tabela 11, podemos comparar as propriedades mecânicas entre os diferentes métodos de impressão, quando os corpos de prova foram impressos individualmente e quando os corpos de prova foram impressos simultaneamente. Vemos

que, de forma geral, os valores são semelhantes entre os grupos de amostras “I-05” e “S-05”, e entre os grupos “I-10” e “S-10”.

A Figura 21 mostra a curva tensão *versus* deformação, onde a comparação entre as amostras dos grupos “I-10” e “S-10” é ilustrada. Não havendo diferença significativa nas propriedades mecânicas entre corpos de prova impressos individualmente e simultaneamente podemos dizer que as propriedades de peças de PVDF reciclado fabricado por impressão 3D não sofreriam alterações dependentes de seu tamanho.

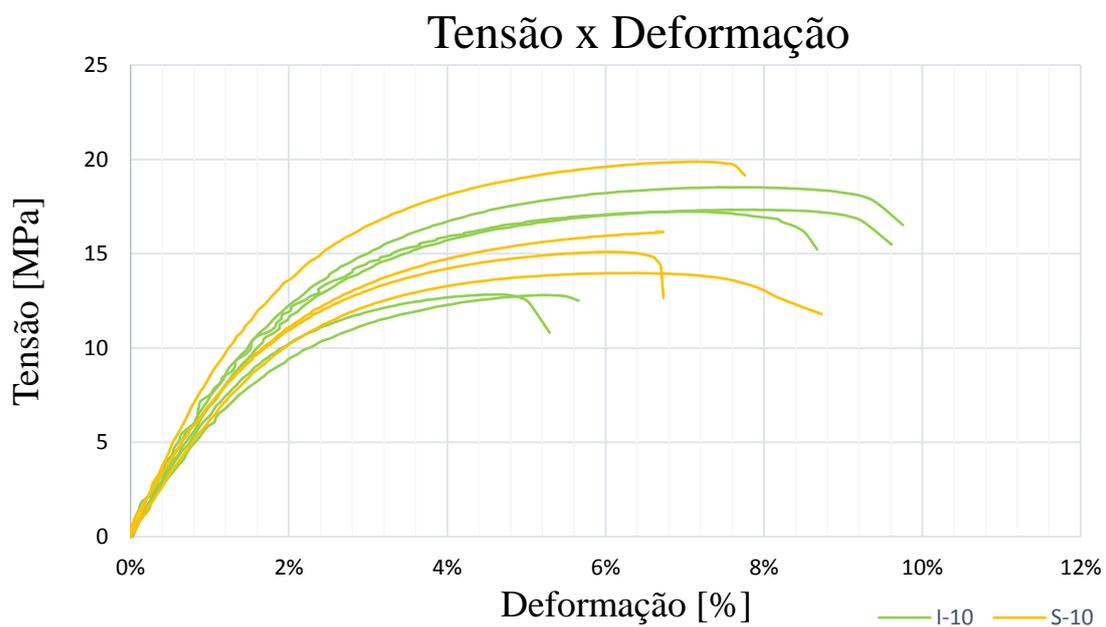


Figura 21: Gráfico Tensão x Deformação das amostras I-10 e S-10, de corpo de prova de tipo V, em comparação.

Fazendo agora a análise da deformação no limite de escoamento, pela Tabela 11, não se vê diferença entre as amostras, sendo a média de deformação total de $(6,3 \pm 0,6)\%$. Isto se deve as propriedades advindas da impressão 3D, uma vez que há a indução de fratura prematura proveniente de falhas de impressão.

Na comparação com materiais comumente usados na impressão 3D, nos dados do PVDF de resíduo pós-processamento foram abrangidos os valores dos corpos de prova do grupo “S-05”, pelo fato da menor espessura de camada ter obtido melhores resultados. Estes foram comparados com dados de ensaios de tração realizados segundo a norma ASTM D638 com peças impressas com filamentos comerciais de PLA e ABS

(3D LAB, 2017). As comparações estão dispostas na Figura 22 em a) Tensão no limite de escoamento, b) Deformação no limite de escoamento e c) Módulo de elasticidade.

Os gráficos da Figura 22 mostram que o PVDF reciclado possui deformação semelhante a do ABS e tensão 16% menor que a do PLA. Já o módulo de elasticidade do PVDF reciclado é bem menor quando comparado aos demais.

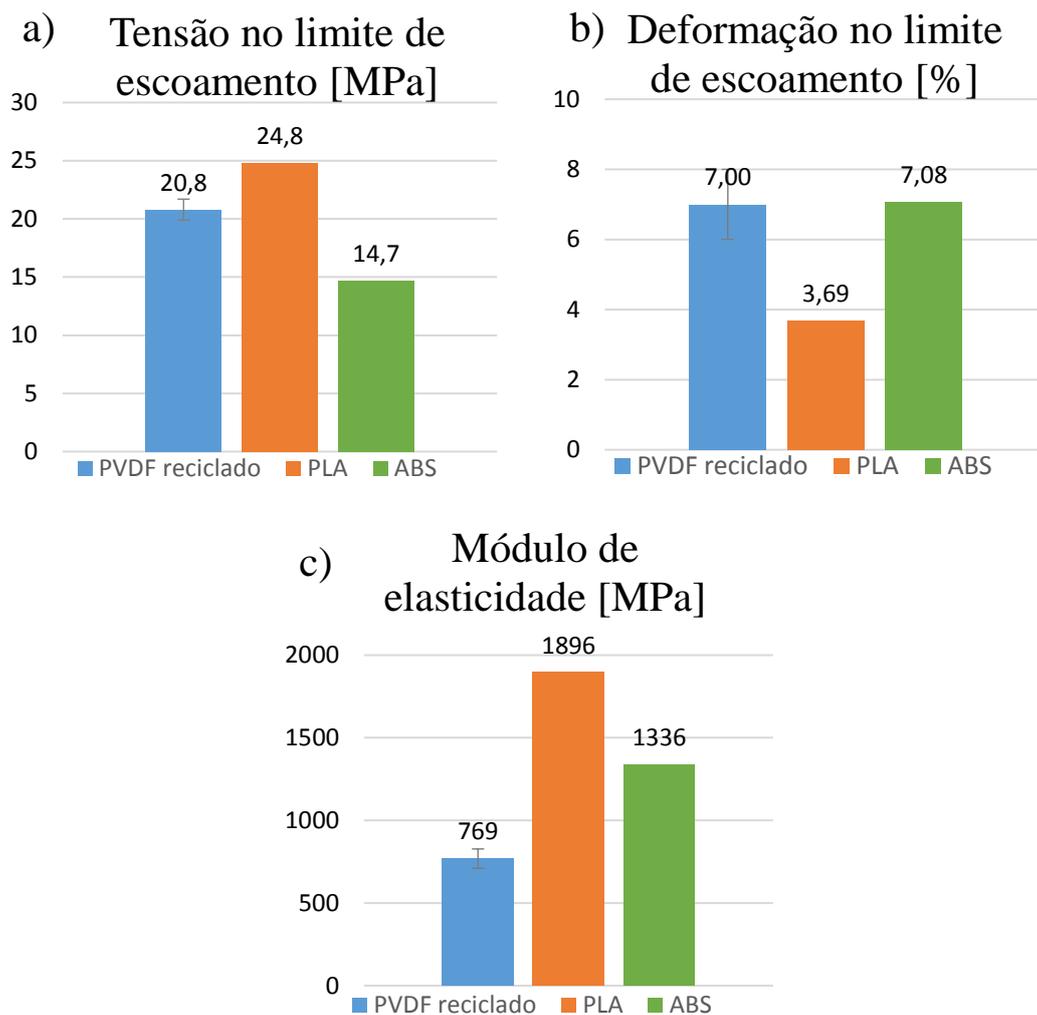


Figura 22: Gráficos de barra comparando valores de a) tensão no limite de escoamento, b) deformação no limite de escoamento e c) módulo de elasticidade para corpos de prova tipo V de PVDF reciclado, PLA e ABS

Na análise visual dos corpos de prova testados podemos ver que alguns corpos romperam na extremidade da área útil, em vez de no meio da seção mais estreita como o indicado na norma ASTM D638. Este fenômeno ocorreu em todos os grupos de amostras, independente de seus parâmetros de impressão. Na Figura 23, correspondente

as amostras “S-05”, e na Figura 24, correspondente as amostras “S-10”, observamos que o fenômeno ocorreu em 4/5 das amostras.

Nota-se pelas imagens dos corpos de prova fraturados que a área aonde ocorreu a fratura é bem semelhante de um grupo de amostras para o outro, isto pode ocorrer devido ao fato de que há uma mudança de angulação na geometria da peça somada a angulação do preenchimento interno da peça a 45°, concentrando falhas nesta região.

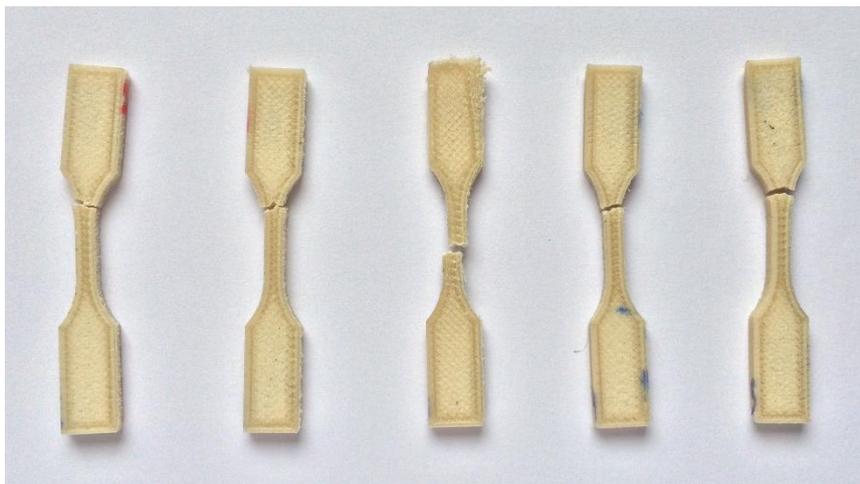


Figura 23: Corpos de prova tipo V do grupo de amostras “S-05” após o ensaio de tração.

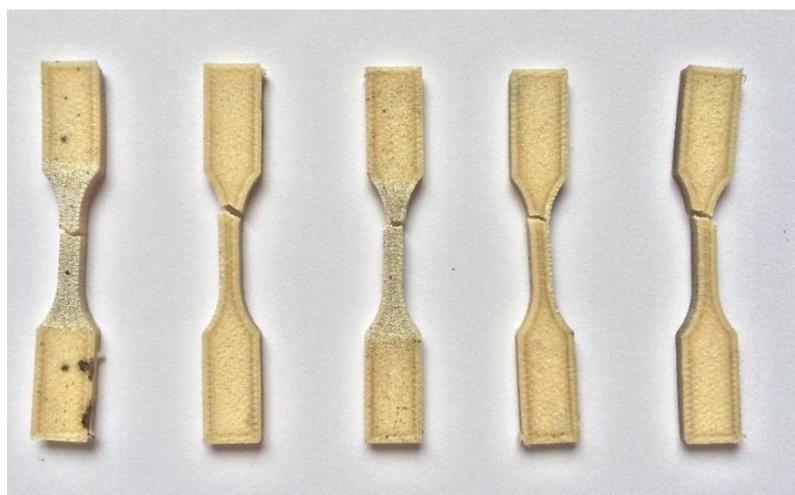


Figura 24: Corpos de prova tipo V do grupo de amostras “S-10” após o ensaio de tração.

O impacto que este fenômeno causa nos resultados do ensaio de tração pode ser visto quando comparamos os resultados de corpos de prova com rompimento em diferentes

pontos do corpo de prova. Na Figura 25 temos três corpos de prova do grupo de amostras “I-05” identificadas como “a”, “b” e “c” e na Figura 26 temos a curva tensão *versus* deformação dos respectivos corpos de prova.

Podemos ver que a amostra “a”, que teve a fratura localizada na área útil, teve sua tensão máxima e sua deformação mais elevadas que os demais, que romperam na região da geometria do corpo de prova onde há uma mudança de angulação.

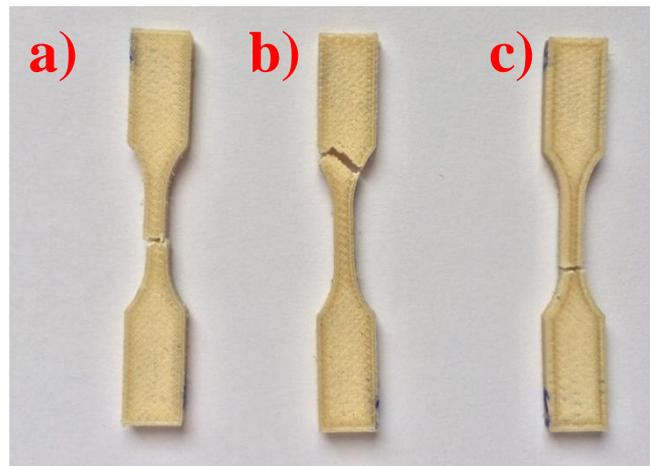


Figura 25: Corpos de prova tipo V fraturados “a”, “b” e “c” do grupo de amostra “I-05”.

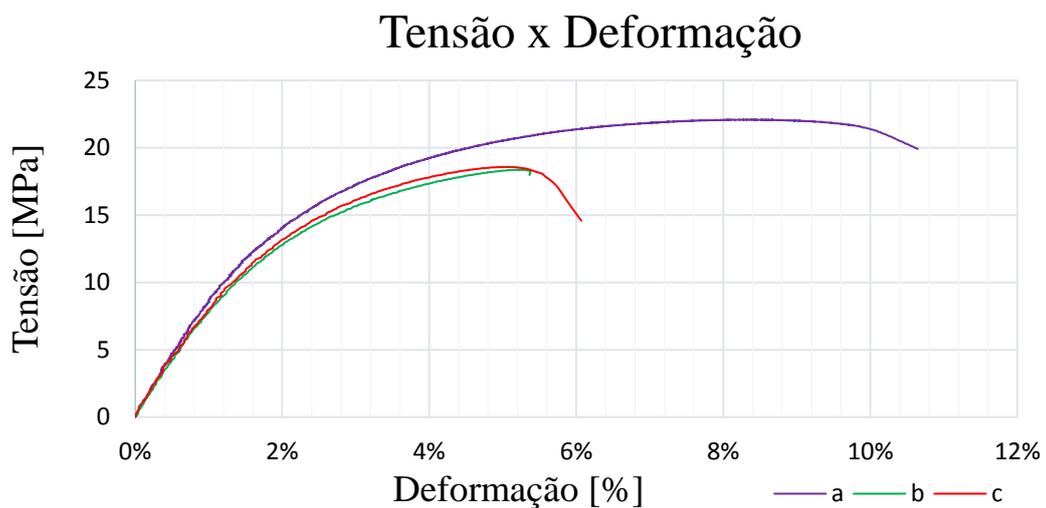


Figura 26: Gráfico Tensão x Deformação dos corpos de prova da amostra “I-05”.

Um mapa de deformação 2D das amostras foi obtido pelo *software* DIC de forma que podemos ver aonde está ocorrendo a deformação ao longo do ensaio. Nas imagens obtidas por DIC, Figura 27, pode-se perceber que a deformação na peça se concentra no local de falha mencionado acima, no caso da Figura 27 temos o exemplo de um corpo de prova do grupo de amostras “S-10”, mas o evento ocorreu da mesma forma nos corpos de prova com ruptura semelhante.

Na sequência de imagens da Figura 27, a evolução da deformação na área útil do corpo de prova pode ser observada. Na Figura 27 a), observa-se que a deformação está ocorrendo em toda a área útil, com alguns pontos de concentração espalhados. Já nas Figura 27 b) e c), as imagens mostram que a deformação se concentra em um ponto que leva a ruptura, demonstrada na Figura 27 d).

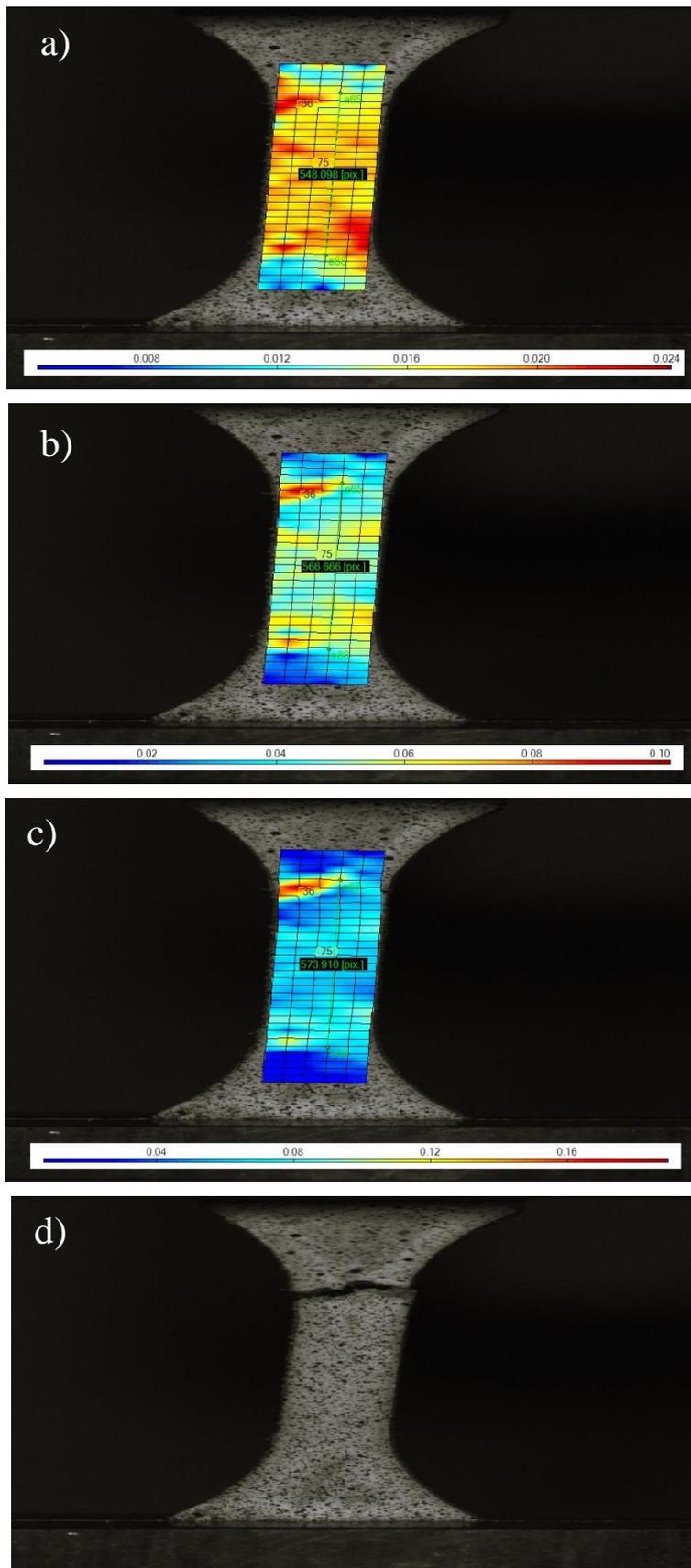


Figura 27: Mapa de deformação em diferentes momentos do ensaio, a cronologia seguindo a ordem de aparição “a”, “b”, “c” e “d”.

Alguns autores já estudaram a alteração do modelo de corpo de prova, que é indicado pela norma ASTM D638, de forma a minimizar a concentração de tensão induzida pela variação da curvatura, induzindo a falha do corpo de prova em sua seção mais estreita (LANZOTTI, *et al.*, 2015).

Outro advento ocasionado dos ensaios de tração executados para este trabalho foi o descolamento do contorno de impressão, provavelmente causado por uma má aderência entre as camadas. Este fenômeno, exibido na Figura 28, ocorreu apenas entre corpos de prova do grupo de amostras “I-05” e foi considerado um erro de impressão e não relacionado ao material nem as suas propriedades como peça impressa 3D. Os dados resultantes do ensaio desses corpos de prova, ilustrados na Figura 28, não foram utilizados no cálculo das propriedades presentes na Tabela 11.

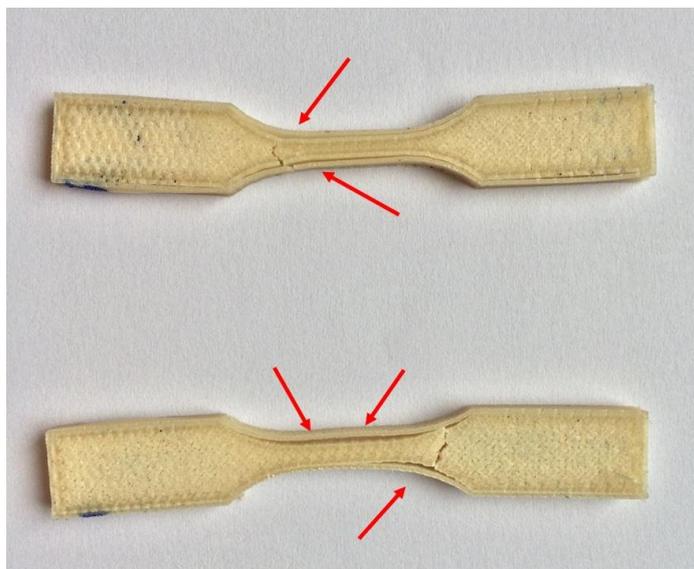


Figura 28: Dois corpos de prova tipo V da amostra “I-05” com descolamento das laterais durante ensaio de tração.

O ensaio de tração com os corpos de prova tipo I foi realizado apenas no conjunto de parâmetros “I-10”, ou seja, os corpos de prova foram impressos individualmente com espessura de camada de 0,1mm, esta escolha se deu com o propósito de diminuir o tempo da impressão, os resultados poderiam ser melhorados com a menor espessura de camada.

Na Figura 29 vemos gráficos de barras que comparam a) tensão no limite de escoamento, b) deformação no limite de escoamento e c) módulo de elasticidade, de

ensaios realizados com corpos de prova de tipo I utilizando os mesmos parâmetros e com o mesmo material (PVDF de resíduo pós-processamento industrial), porém com corpos de prova confeccionados por métodos diferentes.

Nos gráficos da Figura 29, os resultados deste trabalho são discriminados como “Impressão 3D”, os resultados de NATARELLI (2016), que obteve seus corpos de prova por moldagem por compressão, são identificados por “Moldagem” e os dados de CIRILO (2017), que obteve seus corpos de prova por extrusão em fita e usinagem, são denominados por como “Extrusão”.

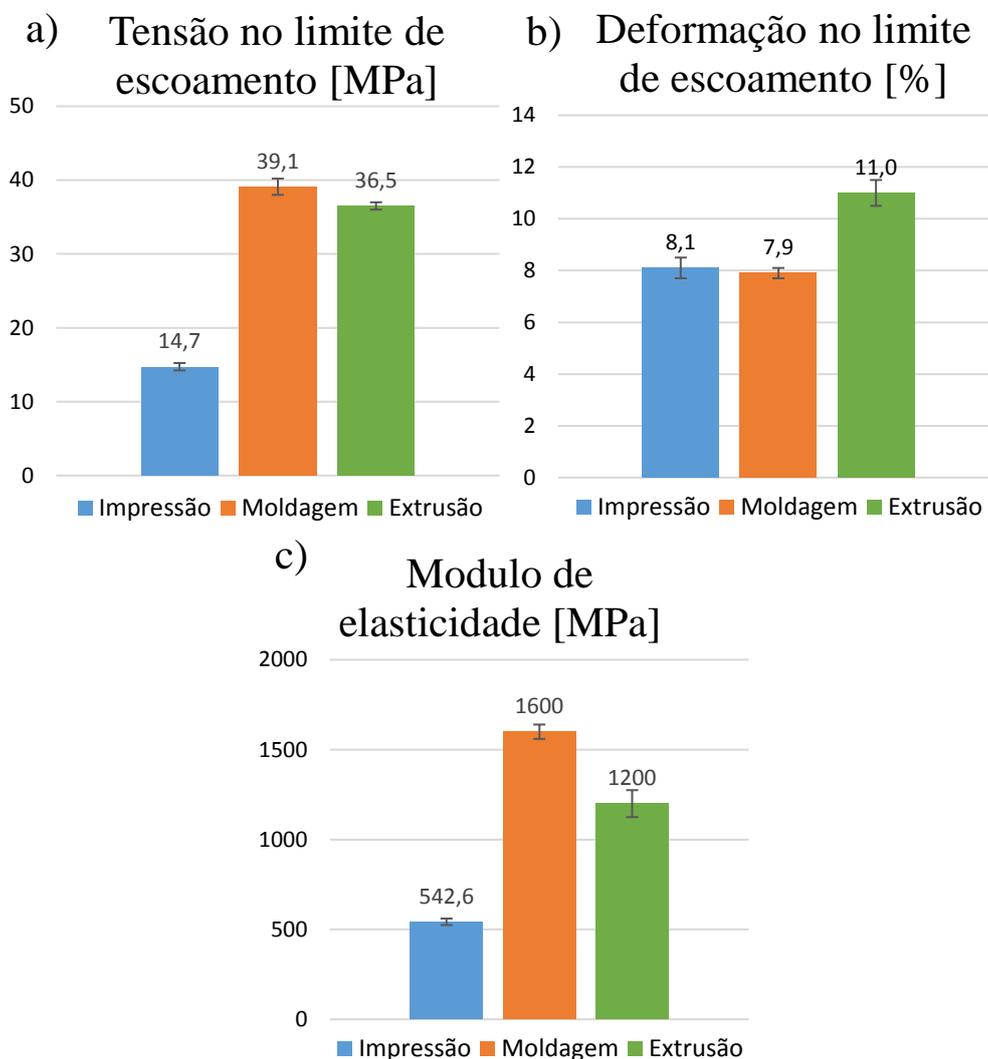


Figura 29: Gráficos de barra comparando valores de a) tensão no limite de escoamento, b) deformação no limite de escoamento e c) módulo de elasticidade para corpos de prova tipo I de PVDF de resíduo fabricados por Impressão 3D, Moldagem e Extrusão.

O módulo de elasticidade especificado como “Extrusão” foi calculado através do módulo secante em 1,5%, justificado pela autora (CIRILO, 2017).

Os resultados referentes a impressão 3D mostraram ser inferiores aos demais métodos em tensão no limite de escoamento e módulo de elasticidade. Esta é uma conclusão esperada, uma vez que a impressão 3D não consegue produzir peças realmente maciças (mesmo com o parâmetro de 100% de preenchimento, como foi o caso neste trabalho). A porosidade média dos corpos de prova impressos neste trabalho é de 15%, como exposto anteriormente, acredita-se que esses vazios sejam concentradores de tensões levando a uma fratura prematura do corpo de prova.

Conclusão

O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de utilização do polímero Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) proveniente de resíduo pós-industrial como material de alimentação para a fabricação de peças por impressão 3D, visando um método de reciclagem para o mesmo. O PVDF sendo um polímero de engenharia caro e de aplicações nobres, como na indústria de petróleo e gás e eletrônica, justifica essa busca por um método de reciclagem viável.

Foi obtido filamento de PVDF oriundo de resíduo pós-processamento, com diâmetro uniforme ao longo de seu comprimento, sem bolhas ou defeitos aparentes. Foram impressos corpos de prova para ensaios de tração, com a variação de parâmetros de impressão, assim como para medida de densidade e FTIR.

Foi calculada em $(5,0 \pm 0,6)$ % a porcentagem de expansão das medidas obtidas dos corpos de prova impressos, em comparação à medida estabelecida no modelo digital. Entre os grupos de amostras de diferentes parâmetros, aqueles com espessura de camada 0,1 mm mostraram menores variações de medidas entre os corpos de prova.

A análise de MFI indicou que a viscosidade do PVDF de resíduo é alta em relação a do PLA, comumente usado na impressão 3D. Esta alta viscosidade foi relacionada provavelmente a causa de problemas na impressão como entupimento recorrente do cabeçote de impressão. Na comparação por MFI do material antes e depois da reciclagem foi constatado que o processo realizado neste trabalho não foi suficiente para degradar a cadeia polimérica do PVDF reciclado. Os resultados por DSC também indicaram que não houve degradação considerável no polímero, sendo complementar aos resultados de MFI.

Uma análise da composição cristalina do material impresso feita por FTIR demonstrou diferença de cristalinidade nas diferentes faces do corpo de prova. Também foi constatado, na comparação com dados da literatura, que a extrusão e a impressão 3D reduziram a quantidade de fase β presente no PVDF de resíduo.

A medida de densidade das amostras impressas, com 0,05 mm e 0,1mm de espessura de camada, mostrou que as peças com maior espessura de camada possuem maior

densidade. Isso foi atribuído a probabilidade deste grupo de amostras de possuir uma menor quantidade de vazios.

Na análise por tração dos corpos de prova de tipo V, entretanto, foi concluído que o grupo de amostras com menor espessura de camada (0,05 mm) possui melhores propriedades mecânicas e que estas não variam de acordo com a geometria da peça. A deformação sob tração das peças, porém, manteve-se a uma média de $(6,4 \pm 0,6)\%$ em todos os grupos, sendo considerada independente dos parâmetros de impressão.

Foi identificado um padrão no rompimento dos corpos de prova por tração indicando que a angulação da geometria do corpo de prova induz falhas localizadas. Há a necessidade de estudar variações dos corpos de prova que amenizem este fenômeno.

Na comparação com materiais usualmente utilizados na impressão 3D, o PVDF reciclado tem seus prós e contras, sendo ainda necessário um aprimoramento dos seus parâmetros de impressão de forma a preencher essas lacunas. As peças de PVDF de resíduo possuem tensão no limite de escoamento cerca de 16% menor que o PLA. A deformação no limite de escoamento é similar à do ABS e superior à do PLA.

Na análise por tração dos corpos de prova de tipo I, foi concluído que o método de fabricação de corpos de prova por impressão 3D reduz as propriedades mecânicas do material.

Foi concluído que o PVDF de resíduo pós-processamento industrial tem potencial para a reciclagem, mantendo suas propriedades ao longo do processamento térmico e mecânico. Acredita-se também que com maiores estudos a respeito dos parâmetros de impressão ideais para o PVDF e a sua influência nas propriedades mecânicas de tração das peças, possam ser alcançados melhores resultados.

Julga-se que o objetivo deste trabalho foi cumprido como uma pesquisa inicial para a reciclagem de PVDF por meio de impressão 3D. Necessita-se porém, de uma abordagem mais aprofundada no tema, em trabalhos futuros, na busca pelos parâmetros de impressão que maximizem as propriedades mecânicas do PVDF reciclado.

Sugestões para trabalhos futuros

- Caracterizar o filamento, incluindo medida de densidade, para a melhor avaliação da presença de bolhas e defeitos internos.
- Utilizar análises térmicas de DSC e TGA, além de MFI do filamento para avaliar as possíveis mudanças ocorridas durante o processo de extrusão, já que este foi o processamento mais agressivo dentre os utilizados.
- Modificar outros parâmetros experimentais, assim como fator de extrusão e velocidade, durante a impressão das peças, de forma a viabilizar a utilização de temperaturas mais baixas para evitar problemas relacionados ao entupimento do bico de extrusão.
- Realizar a impressão de peças funcionais como engrenagens que exerçam esforços mecânicos, em escala laboratorial, para testar aplicabilidade do filamento de PVDF de resíduo reciclado.

Referências Bibliográficas

- 3D LAB, 2017, *As propriedades técnicas dos materiais para impressora 3D*.
Disponível em: <https://3dlab.com.br/propriedades-dos-materiais-para-impressora-3d>. Acesso em: 9 de dezembro de 2018.
- ARKEMA INC, 2011, *Melt processable composition from recycled multi-layer articles containing a fluoropolymer layer*, Patente WO 2011/043932.
- ARKEMA, 2014, *Polyvinylidene Fluoride Performance Characteristics & Data*.
Disponível em: <https://espanol.kynar.com/export/sites/kynar-latam/.content/medias/downloads/literature/kynar-kynar-flex-pvdf-performance.pdf>. Acesso em: 9 de dezembro de 2018.
- ASTM, 2010, *ASTM F2450 - 10 Standard Guide for Assessing Microstructure of Polymeric Scaffolds for Use in Tissue Engineered Medical Products*, ASTM INTERNATIONAL.
- BAIRD, D. G. & COLLIAS, D. I., 2000, *Polymer Processing: Principles and Design*, John Wiley & Sons.
- BRAZEL, C. S. & ROSEN, S. L., 2012, *Fundamental principles of polymeric materials*, John Wiley & Sons.
- CANEVAROLO, S. V., 2006, *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, Artliber.
- CENSA INDUSTRIAL, 2018, *Proceso de extrusión*. Disponível em: <https://www.censaindustrial.com/blogpost.php?id=298>. Acesso em: 14 de outubro de 2018.
- CHANDA, M. & ROY, S. K., 2006, *Plastics technology handbook*, CRC Press.
- CIRILO, L. C. M., 2017, *Caracterização do resíduo pós-industrial de PVDF visando potencial utilização via reciclagem primária*, Dissertação de Mestrado COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CORTILI, G. & ZERBI, G., 1967, “Chain conformations of polyvinylidene fluoride as derived from its vibrational spectrum”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, v. 23, n. 2, p. 285–299.
- COUTINHO, P. P., 2015, *Análise de Sensitividade de Temperatura e Envelhecimento do PA-12*, Dissertação de Mestrado em Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil.

- COUTINHO, F. M. B. *et al.*, 2003, “Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, p. 1-13.
- DROBNY, J. G., 2005, *Rapra Review Reports - Fluoroplastics*, Shropshire, Rapra Technology.
- EBNESAJJAD, S., 2015, *Fluoroplastics, Volume 2: Melt Processible Fluoropolymers-The Definitive User's Guide and Data Book*, William Andrew.
- GROSS, B. C. *et al.*, 2014, “Evaluation of 3D Printing and Its Potential Impact on Biotechnology and the Chemical Sciences”, *Analytical Chemistry*, v.86, p. 3240–3253.
- KOBAYASHI, M. *et al.*, 1975, “Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride)”, *Macromolecules*, v. 8, n. 2, p. 158–171.
- LANZOTTI, A. *et al.*, 2015, “The impact of process parameters on mechanical properties of parts fabricated in PLA with an open-source 3-D printer”, *Rapid Prototyping Journal*, v. 21 n. 5, p. 604 - 617.
- LEÃO, A. G., 2017, *Compósitos à base de pvdf pós-industrial e cargas condutoras*, Dissertação de Mestrado COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- LINETEC, 2009, *70% PVDF - A Highly Weatherable and Sustainable Co-ating*. Disponível em: http://www.linetec.com/Finishing_Facts/PVDF-promotessustainability.html. Acesso em: 10 de junho de 2018.
- MARTINS, P. *et al.*, 2014, “Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications”, *Progress in Polymer Science*, v. 39, n. 4, p. 683–706.
- MCCORMICK, N. & LORD, J., 2010, “Digital Image Correlation (DIC)”, *Materials Today*, v. 3, n. 12.
- NATARELLI, C. V. L., 2016, *Reinserção de PVDF proveniente de reciclagem primária na indústria*, Projeto de graduação POLI/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- OLIVEIRA, G. L., 2014, *Quimiomecânica de pvdf: indentação instrumentada e carregamento cíclico*. Dissertação de Doutorado COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SCHEIRS, J., 1997, *Modern Fluoropolymers High Performance Polymers for Diverse Applications*, John Wiley & Sons.
- SIDAMBE, A. T., 2014, “Biocompatibility of Advanced Manufactured Titanium Implants—A Review”, *Materials*, v. 7, p. 8168-8188.

- SILVA, J. V. L., 2018, *A manufatura aditiva (impressão 3D) e o caminho para a Indústria 4.0*. Disponível em: <https://medium.com/hist%C3%B3rias-weme/a-manufatura-aditiva-impress%C3%A3o-3d-e-o-caminho-para-a-ind%C3%A9stria-4-0-c13f22d29e1f>. Acesso em: 9 de dezembro de 2018.
- SILVA, M. D. C., 2014, *Geração do efeito de whitening em polifluoreto de vinilideno (PVDF) sob carregamento cíclico*. Dissertação de Mestrado COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SILVA, M. *et al.*, 2013, “Extrusion of poly(vinylidene fluoride) recycled filaments: Effect of the processing cycles on the degree of crystallinity and electroactive phase content”, *Polymer Testing*, v. 32, p. 1041–1044.
- SOLVAY, 2013, *Solvay Specialty Polymers Partners With Agiplast on New Recycled Solef PVDF Resins - Solvay Press Release*. Disponível em: http://www.agiplast-compounding.com/Download/Fluorloop_PressRelease.pdf. Acesso em: 9 de dezembro de 2018.
- SPECIALCHEM, s.d., *Polyvinylidene Fluoride (PVDF): Complete Guide*. Disponível em: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyvinylidene-fluoride-pvdf-plastic>. Acesso em 09 de dezembro de 2018.
- ZHISHEN, M. O. *et al.*, 1994, “The degree of crystallinity of multicomponent polymers by WAXD”, *Chiese Journal of Polymer Science*, v. 12, p. 296–301.
- ZION RESEARCH, 2016, *Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Market for Chemical Processing Industry, Construction Industrial, Oil & Gas, New Energies and Other Applications, 2014 – 2020*. Disponível em: <https://www.marketresearchstore.com/report/polyvinylidene-fluoride-market-z46154>. Acesso em 9 de dezembro de 2018.

Apêndice

Gráficos tensão *versus* deformação oriundos dos ensaios de tração realizados.

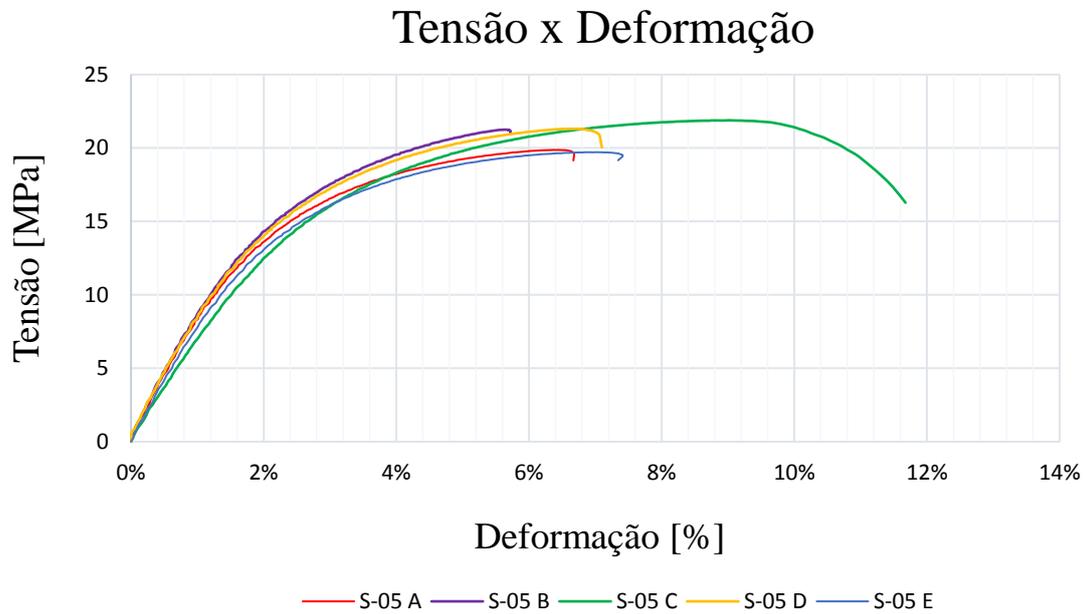


Figura 30: Gráfico tensão x deformação de corpos de prova Tipo V do grupos de amostras "S-05".

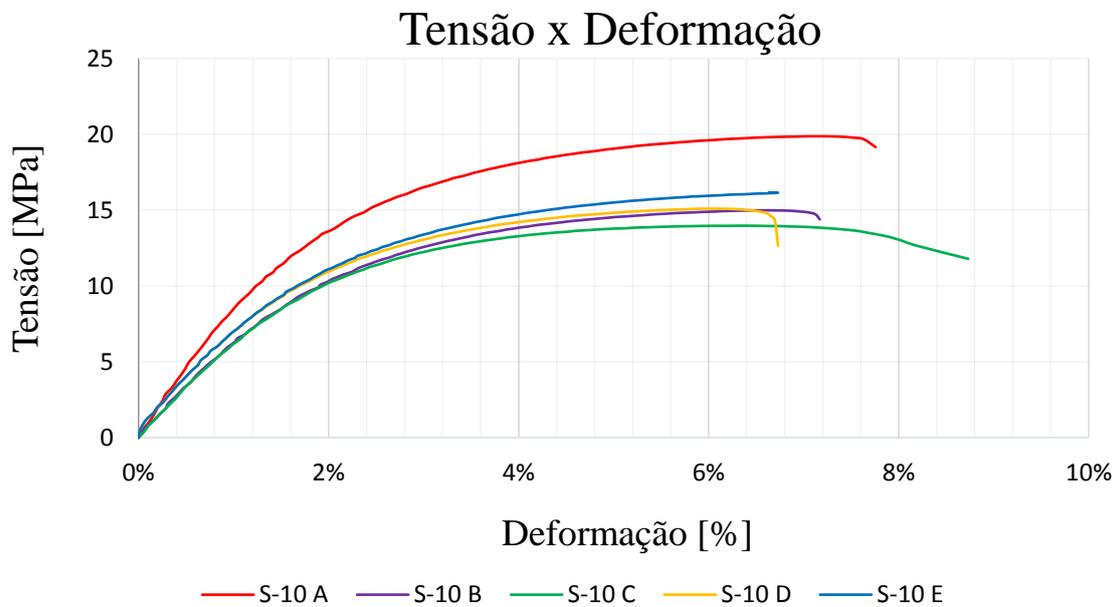


Figura 31: Gráfico tensão x deformação de corpos de prova Tipo V do grupos de amostras "S-10".

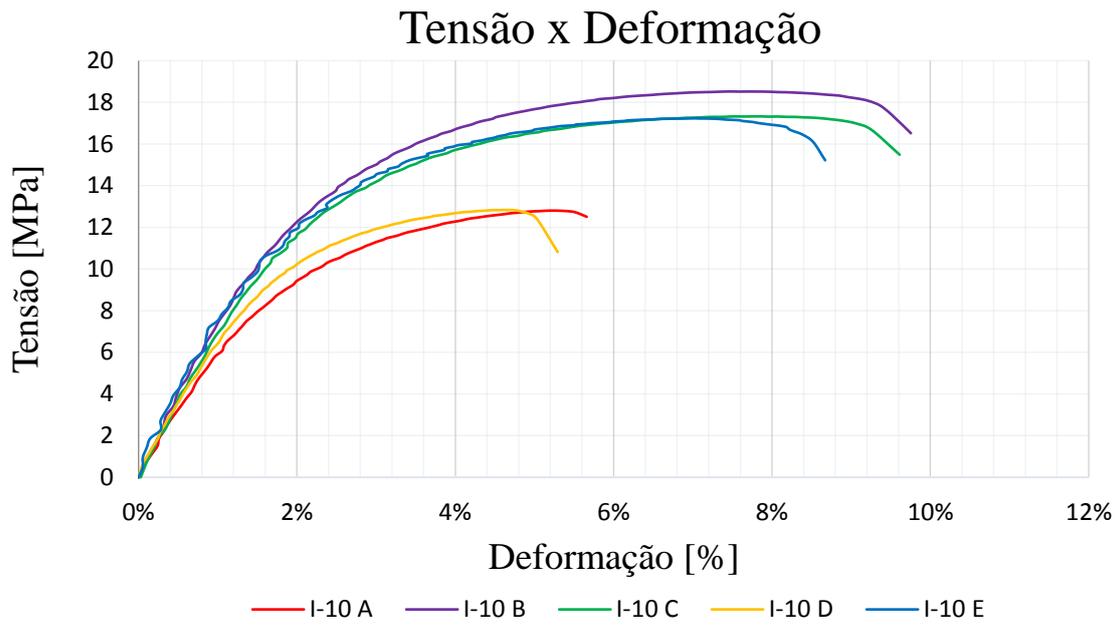


Figura 32: Gráfico tensão x deformação de corpos de prova Tipo V do grupo de amostras "I-10".

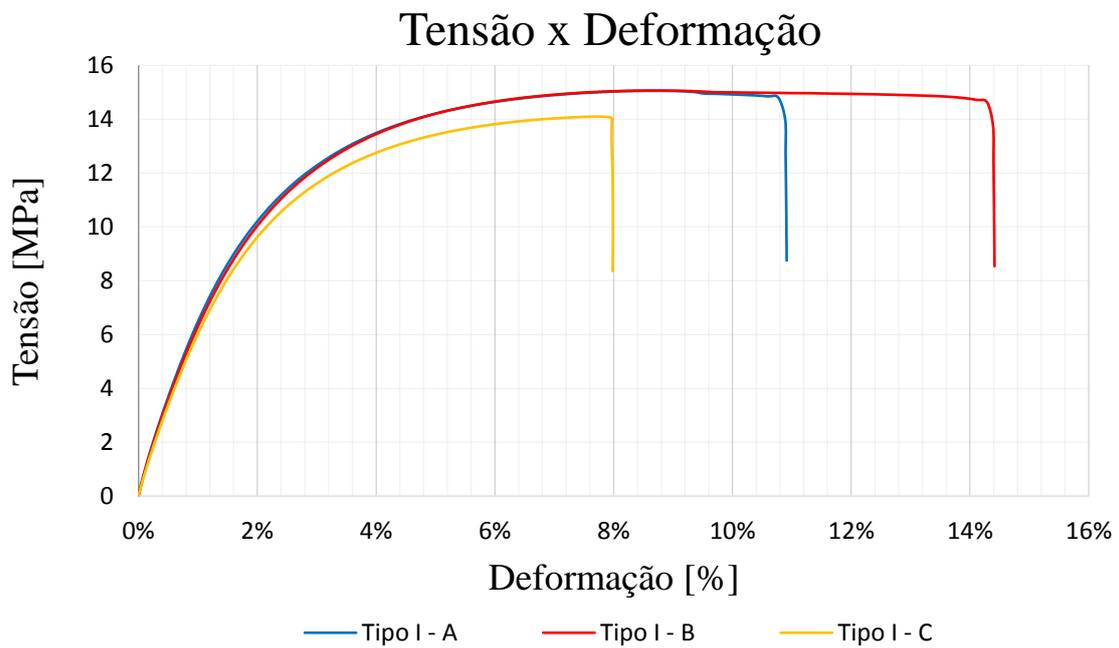


Figura 33: Gráfico tensão x deformação de corpos de prova Tipo I.