



**IAGO AUGUSTO REIS**

**RECOZIMENTO E CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE  
CORPOS DE PROVA DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) OBTIDOS  
ATRAVÉS DE MANUFATURA ADITIVA**

**LAVRAS – MG  
2021**

**IAGO AUGUSTO REIS**

**RECOZIMENTO E CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE CORPOS DE PROVA DE  
POLI(ÁCIDO LÁTICO) OBTIDOS ATRAVÉS DE MANUFATURA ADITIVA**

Monografia apresentada à  
Universidade Federal de Lavras,  
como parte das exigências do Curso  
de Engenharia de Materiais, para a  
obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Alfredo Rodrigues de Sena Neto  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2021**

**IAGO AUGUSTO REIS**

**RECOZIMENTO E CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE CORPOS DE PROVA DE  
POLI(ÁCIDO LÁTICO) OBTIDOS ATRAVÉS DE MANUFATURA ADITIVA**

**ANNEALING AND CRYSTALLIZATION KINETICS OF POLI(LACTIC ACID)  
PIECES OBTAINED BY ADDITIVE MANUFACTURING**

Monografia apresentada à  
Universidade Federal de Lavras,  
como parte das exigências do Curso  
de Engenharia de Materiais, para a  
obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Alfredo Rodrigues de Sena Neto - UFLA  
Profa. Dra. Camila Silva Brey Gil  
Me. Alex Rodrigues Silva Caetano

Prof. Dr. Alfredo Rodrigues de Sena Neto  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2021**

## RESUMO

A manufatura por adição é um processo que permite a fabricação de objetos de forma rápida, minimizando o desperdício de material. Uma das técnicas mais comuns deste tipo de processo é a fabricação por filamento fundido, que utiliza um polímero termoplástico. Dentre os vários termoplásticos utilizados, o PLA é um dos mais comuns devido as suas propriedades. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência de um tratamento isotérmico em amostras de poli(ácido láctico) (PLA), obtidos através de impressão 3D, em diferentes temperaturas de cristalização. Foi feita uma análise do efeito de diferentes temperaturas de cristalização na formação de esferulitas do PLA impresso e sua relação com as propriedades mecânicas das amostras. Dessa forma, as propriedades termomecânicas, a estrutura morfológica e a cinética de cristalização foram avaliadas antes e depois do tratamento térmico. Após o recozimento, foi observado um aumento das propriedades mecânicas do PLA. No entanto, os picos de cristalização para as amostras foram distintos. Os corpos de prova, antes do recozimento, apresentavam um baixo índice de cristalização ( $I_c$ ), enquanto que, após o tratamento, observou-se um aumento considerável do  $I_c$ . Com o tratamento térmico, obteve-se um aumento da resistência à flexão e do módulo de Young para todas as condições de recozimento analisadas.

**Palavras-chave:** PLA, impressão 3D, tratamento térmico, cristalização, propriedades mecânicas.

## SUMÁRIO

<b>PRIMEIRA PARTE</b> .....	5
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	5
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	6
<b>2.1 Manufatura por adição</b> .....	6
<b>2.1.1 Fabricação por filamento fundido</b> .....	9
<b>2.2 Poli(ácido láctico) (PLA)</b> .....	10
<b>2.2.1 Propriedades do PLA</b> .....	11
<b>2.2.2 Estrutura cristalina do PLA</b> .....	12
<b>2.3 Tratamento térmico do PLA</b> .....	14
<b>2.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)</b> .....	15
<b>3. Conclusões</b> .....	17
<b>Referências</b> .....	18
<b>SEGUNDA PARTE – ARTIGO</b> .....	21
<b>1 Introdução</b> .....	22
<b>2 Material e métodos</b> .....	23
<b>2.1 Materiais</b> .....	23
<b>2.2 Impressão e recozimento do PLA</b> .....	24
<b>2.3 Análises morfológicas</b> .....	25
<b>2.4 Propriedades mecânicas</b> .....	25
<b>2.5 Propriedades térmicas</b> .....	25
<b>3 Resultados e discussão</b> .....	26
<b>3.1 Propriedades térmicas e termomecânicas</b> .....	26
<b>3.2 Propriedades mecânicas</b> .....	33
<b>4 Conclusão</b> .....	34
<b>Referências</b> .....	35

## PRIMEIRA PARTE

### 1 INTRODUÇÃO

A impressão 3D consiste no aquecimento de um filamento até a sua temperatura de fusão, seguida da sua deposição em uma cama resfriada camada por camada gerando uma peça em 3 dimensões (STANSBURY; IDACAVAGE, 2016; WANG et al., 2017). O poli(ácido láctico) (PLA) é um dos polímeros mais utilizados neste processo. É um polímero derivado de fontes renováveis e apresenta biodegradabilidade e biocompatibilidade, e se tornou um dos mais importantes materiais dessa classe (PUCHALSKI et al., 2017).

Além destas características, o PLA possui boas propriedades mecânicas o que fazem com que ele seja adequado para a produção de peças por impressão 3D. Por ser um polímero semicristalino, seu índice de cristalinidade apresenta uma grande influência nas suas propriedades, principalmente nas mecânicas. Durante seu processamento, o PLA é fundido e sofre cisalhamento, o que pode alterar sua cristalinidade e, conseqüentemente, características importantes, que podem limitar sua aplicação (DONG; MILENTIS; PRAMANIK, 2018; SIN; RAHMAT; RAHMAN, 2013)

Uma maneira que vem sendo estudada para aumentar o grau de cristalinidade do PLA após seu processamento é o recozimento. Esta etapa consiste em submeter a peça a temperaturas entre sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e sua temperatura de fusão ( $T_m$ ) por um determinado tempo, resultando em alterações na microestrutura, cristalinidade e, conseqüentemente, alterando suas propriedades mecânicas (PARK et al., 2006; PEREGO; CELLA; BASTIOLI, 1996).

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi a obtenção de amostras de PLA através de impressão 3D e a realização de tratamento térmico em diferentes temperaturas de cristalização. Após o recozimento foram avaliadas as propriedades termomecânicas, estrutura morfológica das esferulitas e a cinética de cristalização, sendo feita uma comparação das amostras antes e após o tratamento térmico.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Manufatura por adição

Manufatura por adição é o termo formal que é utilizado para o que se chama de prototipagem rápida e, como é popularmente conhecido, impressão 3D. O termo prototipagem rápida é usado em várias indústrias como um processo para a rápida criação de uma representação do sistema, ou seja, criar algo rapidamente em que o resultado será um protótipo ou modelo base do qual o produto final será derivado. Com o avanço da tecnologia dos equipamentos e consequente melhoria da qualidade, o termo prototipagem rápida ficou de certa forma inadequado, visto que cada vez mais produtos próximos ao produto final estão sendo fabricados através destes equipamentos. Dessa forma, a ASTM (*American Society for Testing and Materials*) adotou o uso do termo manufatura por adição (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).

O princípio básico da manufatura por adição é gerar um modelo usando um sistema de desenho auxiliado por computador (CAD, do inglês *computer-aid-design*). Apesar de não ser tão simples quanto parece, a manufatura por adição permite a produção de objetos com geometrias complexas e com uma redução do desperdício de material. Após gerado o modelo CAD, tem-se a criação de um arquivo que será enviado para o software da impressora, o tipo mais utilizado é o STL (derivado do inglês *Standard Tessellation Language*). O modelo é então enviado para o software, o qual irá planejar as rotas das ferramentas para a produção e fatiá-lo em camadas, onde cada camada é a seção transversal do modelo original, as quais serão adicionadas uma sobre a outra durante o processo de fabricação. Cada camada possui uma espessura e, quanto menor for essa espessura, mais próximo do modelo original o produto obtido será (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010; WANG et al., 2017).

Há diversos equipamentos que utilizam a tecnologia de manufatura por adição e existem algumas diferenças entre eles bem como os materiais que podem ser utilizados e o modo como as camadas são criadas e ligadas umas às outras. Essas diferenças influenciam no produto final obtido em termos de precisão da peça, propriedades do material e propriedades mecânicas, além de fatores como a rapidez de fabricação, acabamentos requeridos após a produção e o custo geral da máquina e do processo em si (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).

De forma geral, a manufatura por adição possui uma série de etapas até a obtenção do produto final. A primeira delas é a criação do modelo CAD. Após a concepção do projeto, para que a manufatura por adição seja utilizada, é necessário que seja criado um modelo digital do

produto, utilizando-se um *software* CAD, o que vai permitir a fabricação do produto pela impressora. Dessa forma, a manufatura por adição pode ser descrita como uma tecnologia CAD/CAM que utiliza o desenho assistido por computador seguido de uma fabricação assistida por computador (CAM, do inglês *computer aid manufacturing*) (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010). As etapas do processo estão representadas na Figura 1.

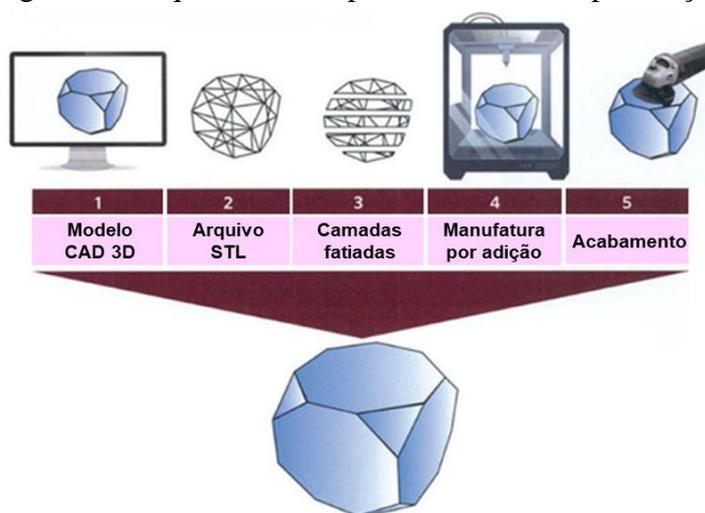
A segunda etapa consiste na conversão do arquivo CAD para o formato STL, que descreve o modelo CAD de acordo com sua geometria e aproxima as superfícies do modelo a uma série de facetas triangulares (Figura 1). O tamanho desses triângulos é calculado pelo software de modo que eles não apareçam após o processamento, ou seja, esses triângulos devem ser menores que a resolução da impressora 3D (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).

Na terceira etapa, tem-se a transferência do arquivo STL para a impressora 3D (Figura 1). Isto é feito através do *software* da impressora, no qual faz-se a configuração da peça podendo reposicioná-la, mudar a orientação de construção da peça de acordo com a geometria, alterar a escala, adicionar mais de uma peça para a impressão (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010). Após a configuração o modelo é fatiado em camadas 2D e enviado para a impressora, podendo, então, dar início ao processo de impressão (WANG et al., 2017).

A quarta etapa é a fase de fabricação da peça e o processo é controlado por computador (Figura 1). Para a produção da peça, a impressora 3D tem uma plataforma onde o material será depositado e um bico com altura ajustável que irá depositar o material para a formação das camadas de seção transversal do modelo, as quais serão feitas uma sobre a outra até a completa impressão da peça (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).

A quinta etapa consiste em retirar a peça fabricada e fazer tratamentos que sejam necessários (Figura 1). Após finalizada a impressão, a peça precisa ser removida da plataforma, podendo ser necessário algum processo de retirada de rebarbas e material de suporte que foi utilizado, seguido da limpeza da peça. Além disso, de acordo com a aplicação da peça, processos adicionais podem ser realizados tais como lixamento para um melhor acabamento, tratamentos químicos e térmicos para a obtenção de propriedades finais desejadas, entre outras (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).

Figura 1 – Esquema das etapas da manufatura por adição.



Fonte: adaptada de Dizon et al. (2018).

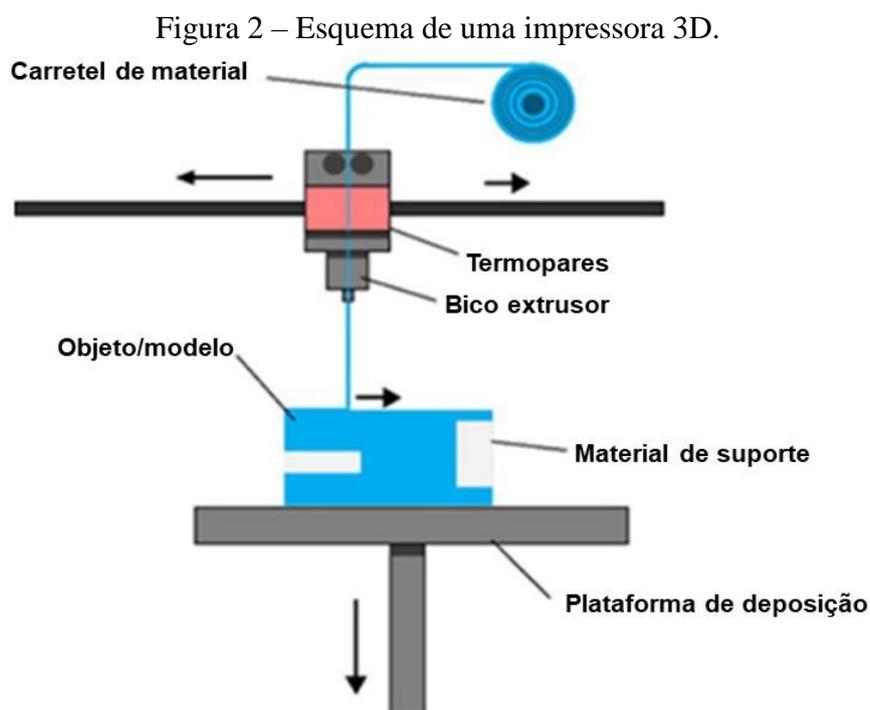
Finalizado todos os tratamentos necessários a peça está pronta para ser utilizada, no entanto, é importante ressaltar, que mesmo a fabricação sendo feita de materiais similares, peças obtidas por outros processos de fabricação podem apresentar propriedades distintas. Isso se dá pois, na manufatura por adição pode ficar pequenos espaços vazios na estrutura da peça, o que pode levar a uma falha mecânica, por exemplo. Além disso, devido a orientação das camadas, a maior parte das peças obtidas por este processo tem propriedades anisotrópicas, ou seja, diferentes propriedades em diferentes direções (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).

As etapas aqui descritas são um processo genérico que pode ser aplicado a todos os tipos de equipamentos de manufatura por adição (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010). Há diversas tecnologias que são utilizadas na impressão 3D, as quais podem ser separadas em: jato de ligação (*binding jetting*), deposição direcionada de energia (*directed energy deposition*), extrusão de material (*material extrusion*), fusão de pó em cama (*powder bed fusion*) e fotopolimerização em cuba (*vat photopolimerization*) (SHHRUBUDIN; LEE; RAMLAN, 2019). Dentre as tecnologias, uma que é bastante utilizada é a fabricação por filamento fundido (FFF, do inglês *Fused Filament Fabrication*), a qual é um tipo de manufatura por adição de extrusão de material.

### 2.1.1 Fabricação por filamento fundido

Desenvolvida na década de 1990, a fabricação por filamento fundido (FFF) consiste na criação de uma peça camada por camada a partir do aquecimento e extrusão de um filamento polimérico. O polímero termoplástico é aquecido até ser fundido e então é depositado em uma plataforma onde se solidifica, podendo ser feita uma nova camada (SHAHRUBUDIN; LEE; RAMLAN, 2019; STANSBURY; IDACAVAGE, 2016).

Na FDM geralmente se usa um filamento polimérico que é constantemente empurrado para uma câmara onde será fundido, gerando uma pressão no bico para a extrusão do polímero após sua fundição. O aquecimento na câmara ocorre através de termopares que fornecem energia para que a temperatura do fundido se mantenha constante, como mostrado na Figura 2. A temperatura da câmara deve ser controlada e mantida constante para que o material se mantenha no estado fundido sem que ocorra a degradação, o que pode deixar resíduos na câmara e contaminar os próximos processamentos (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).



Fonte: Dizon et al. (2018).

O polímero fundido é extrudado através de um bico extrusor, o qual define o tamanho e a forma do filamento. O filamento depositado na plataforma deve manter sua forma e tamanho, no entanto, podem ocorrer alterações dimensionais devido a ações da gravidade e tensões superficiais, além do material poder encolher durante o resfriamento. Estes efeitos podem ser

minimizados fazendo-se a impressão em uma câmara com atmosfera controlada e com um processo controlado de resfriamento (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010).

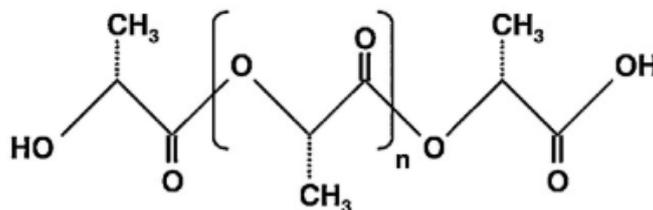
Vários polímeros são utilizados na impressão 3D como, por exemplo, policarbonato (PC), policaprolactona (PCL), polieterimida (PEI) e nylon. No entanto os polímeros precursores e mais utilizados são a acrilonitrila butadieno estireno (ABS) e o poli(ácido lático) (PLA) (DONG; MILENTIS; PRAMANIK, 2018; FERREIRA et al., 2017; MIRÓN et al., 2017).

## 2.2 Poli(ácido lático) (PLA)

O poli(ácido lático) (PLA) é um polímero da família dos poliésteres alifáticos e é produzido geralmente a partir de hidróxi-ácidos. Dentre as características do PLA, cabe ressaltar a sua biodegradabilidade e biocompatibilidade, além de ser derivado de fontes renováveis, como o milho e a cana-de-açúcar. Devido suas propriedades mecânicas, térmicas, óticas e de barreira, as quais são comparáveis a polímeros comerciais de origem petroquímica, apresenta uma grande variedade de aplicações, desde embalagens para alimentos até produtos biomédicos (CARVALHO, 2013; GARLOTTA, 2001; RAMOT et al., 2016). Além disso, o PLA não apresenta riscos à saúde humana ou ao ambiente, visto que os produtos de sua degradação são a água (H<sub>2</sub>O) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (XIAO et al., 2012).

O monômero que constitui o PLA é o ácido lático (ácido 2-hidróxi-propanóico), que se une a outros monômeros formando a estrutura polimérica (GARLOTTA, 2001), representada na Figura 3.

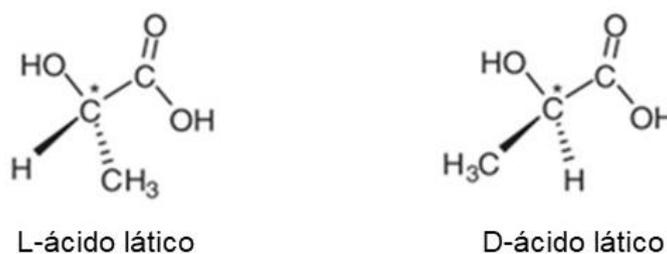
Figura 3 – Estrutura do poli(ácido lático).



Fonte: Nofar e Park (2014).

O ácido lático é uma molécula opticamente ativa e possui duas formas enantioméricas, L(+) ácido lático e D(-) ácido lático, devido a presença de um carbono quiral (C\*) (PRETULA; SLOMKOWSKI; PENCZEK, 2016), como mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Estrutura do L-ácido láctico e D-ácido láctico.



Fonte: adaptado de Pretula, Slomkowski e Penczek (2016).

O ácido láctico pode ser obtido tanto por via sintética quanto por fermentação, sendo esta a mais empregada na indústria (JAMSHIDIAN et al., 2010). Neste processo, o monômero é obtido pela metabolização de carboidratos pelas bactérias do ácido láctico ou láticas. Alguns gêneros que pertencem a este grupo são *Lactobacillus*, *Pediococcus*, *Streptococcus*, *Leuconostoc*, *Aerococcus* e *Coryne*. (MASUTANI; KIMURA, 2014), sendo as mais utilizadas as cepas otimizadas do gênero *Lactobacillus* (GHAFAR et al., 2014). Quanto aos substratos para o processo fermentativo, diferentes fontes de carboidratos podem ser empregadas, como a beterraba, sendo fonte de sacarose, soro de queijo, o qual é rico em lactose, ou amido de batata, a partir do qual é gerado glicose, maltose e dextrose (GARLOTTA, 2001).

Para obter o PLA é necessário ainda fazer um processo de polimerização do ácido láctico, sendo que os principais métodos consistem na abertura do anel do lactídeo, que é o dímero cíclico do ácido láctico, ou policondensação (LASPRILLA et al., 2011). O PLA comercial geralmente é produzido a partir do monômero L-ácido láctico, resultando em um polímero semicristalino que possui temperaturas de transição vítrea e de fusão relativamente altas (AURAS et al., 2010).

### 2.2.1 Propriedades do PLA

O PLA é bastante conhecido por apresentar, além da biodegradabilidade e biocompatibilidade, uma boa processabilidade. Apresenta uma larga faixa para propriedades mecânicas e físicas devido a possibilidade de variar sua composição de isômeros L e D nos copolímeros, além de variações na sua massa molar (GUPTA; KUMAR, 2007; SIN; RAHMAT; RAHMAN, 2013).

A maior parte dos tipos de PLA apresentam temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em torno de  $55^\circ\text{C}$  e temperatura de fusão ( $T_m$ ) em  $175^\circ\text{C}$  (GARLOTTA, 2001). Outras fontes relatam uma faixa para a  $T_g$  entre  $49^\circ\text{C}$  e  $63^\circ\text{C}$  e a  $T_m$  entre  $144$  a  $186^\circ\text{C}$ , variando em relação

a massa molar do polímero (MARK, 2007). O homopolímero possui uma faixa de temperatura de processamento variando de 185 a 190°C. Esta faixa é considerada muito estreita, e para melhorar tal propriedade, pode-se fazer a inserção de pequenas quantidades de isômero D, causando uma diminuição na  $T_m$  (GARLOTTA, 2001).

Quanto ao comportamento mecânico, o PLA se apresenta um polímero originalmente frágil, possuindo baixa resistência ao impacto e baixa alongação na ruptura. Entretanto, seu módulo elástico e resistência à tração são equiparáveis aos do poli (tereftalato de etileno) (PET), mas a baixa tenacidade limita seu uso em processos que necessitam de altos níveis de deformação plástica (SIN; RAHMAT; RAHMAN, 2013). De modo geral, o PLA apresenta um módulo de elasticidade em torno de 3 GPa e resistência à tração entre 50 a 70 MPa (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016).

Além disso, a razão entre os isômeros do ácido lático presente no polímero pode afetar suas propriedades (TAWAKKAL et al., 2014). Estes isômeros podem produzir quatro diferentes materiais: poli(D-ácido lático) (PDLA), poli(L-ácido lático) (PLLA), poli(D,L-ácido lático) (PDLLA) e o *meso*-PLA. O PDLA é um polímero cristalino com uma estrutura de cadeia regular; o PLLA é semicristalino e também apresenta uma estrutura de cadeia regular; o PDLLA, por sua vez, é um material amorfo (XIAO et al., 2012).

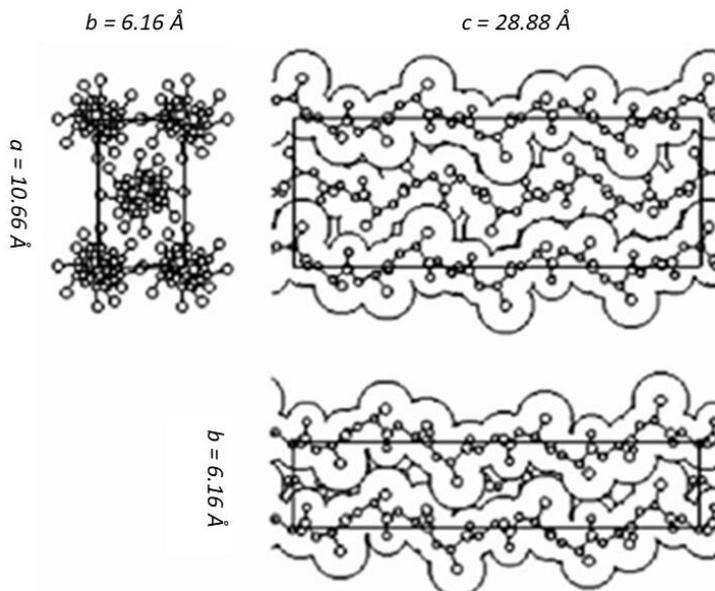
As propriedades do PLA são dependentes do grau de cristalinidade, massa molar, presença de diferentes isômeros, entre outros fatores. Ainda é possível alterar as mesmas pela adição de plastificante ou a produção de blendas (SIN; RAHMAT; RAHMAN, 2013).

### 2.2.2 Estrutura cristalina do PLA

O PLA é um polímero semicristalino, se apresentando no estado sólido como uma mistura entre a fase amorfa e a fase cristalina, a qual é caracterizada pelo índice de cristalinidade (SPERLING, 2005). O índice de cristalinidade é definido como o volume da fração cristalina presente em uma amostra, sendo um indicador quantitativo da cristalinidade (REYES-GASGA et al., 2013). Este índice pode ser determinado por diferentes técnicas experimentais como entalpia de fusão, densidade, absorção no infravermelho, difração de raios-X, entre outras (HOFFMAN; DAVIS; LAURITZEN, 1976; SPERLING, 2005).

As formas cristalinas encontradas no PLA são a  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . A forma  $\alpha$  é a mais comum e formada por duas cadeias antiparalelas em hélice, sendo agrupadas em uma célula unitária ortorrômbica e pseudo-ortorrômbica (AURAS et al., 2010). Uma representação da célula unitária do PLA é mostrada na Figura 5.

Figura 5 – Estrutura cristalina do PLA.



Fonte: Auras et al. (2010).

A repetição de células unitárias origina estruturas que se assemelham a placas, chamadas lamelas, as quais, com o seu crescimento, formam os cristalitos. O tipo mais comum de cristalito é o esferulito, formado a partir do crescimento radial das lamelas. Assim, são formadas regiões amorfas entre as lamelas dentro dos esferulitos (CALLISTER, 2010).

Diversas propriedades são afetadas pelo grau de cristalinidade do polímero. Com o aumento da porção cristalina, as cadeias tendem a ficar mais próximas umas das outras aumentando a densidade de interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo entre elas. Dessa forma, geralmente, polímeros com alto índice de cristalinidade são mais rígidos. Este fato está diretamente relacionado com a resistência ao estiramento da molécula, o que incrementa o módulo de Young e a resistência até a ruptura (LIU; ZHANG; WANG, 2014; PARK et al., 2006).

Por exemplo, Park et al. (2006) avaliaram a relação entre o grau de cristalinidade e o comportamento na fratura de peças produzidas de PLA. Os resultados mostraram que a tenacidade à fratura por impacto tendeu a aumentar com o aumento da cristalinidade. O mesmo comportamento foi observado por Perego, Cella e Bastioli (1996), o PLA com grau de cristalinidade de 70%, apresentou um maior módulo elástico em tração e em flexão, além de maior resistência ao impacto, do que o PLA com apenas 9% de cristalinidade.

Os parâmetros estruturais e condições de processamento influenciam o grau de cristalinidade dos polímeros e, conseqüentemente, influenciam as demais propriedades do mesmo. O tratamento térmico é um exemplo de processo que altera a cristalinidade do PLA (PARK et al., 2006; PEREGO; CELLA; BASTIOLI, 1996; TABATABAEI; PARK, 2017).

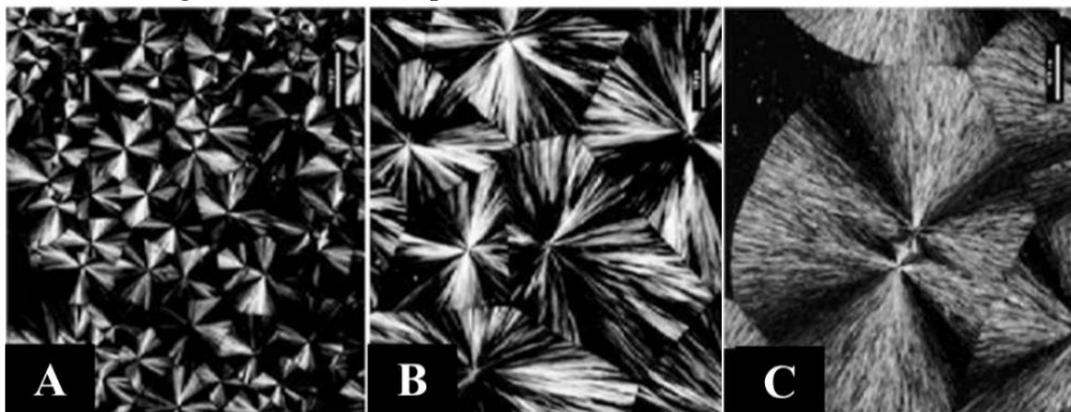
### 2.3 Tratamento térmico do PLA

Como visto anteriormente, fatores de processamento influenciam o grau de cristalinidade dos polímeros e, este, influencia as suas propriedades. Durante o processamento do PLA, onde as temperaturas podem chegar de 20 a 100°C acima da sua temperatura de fusão, este polímero pode sofrer degradação térmica, podendo reduzir a massa molecular, índice de cristalinidade, dentre outras características, afetando negativamente as propriedades do mesmo, o que pode limitar suas aplicações (BIGG, 2005; PEREGO; CELLA; BASTIOLI, 1996; VAN DE VELDE; KIEKENS, 2001, 2002).

Um tratamento que pode melhorar as propriedades do PLA, principalmente as mecânicas, após seu processamento é o recozimento, o qual consiste em submeter as amostras ao aquecimento em temperaturas entre sua  $T_g$  e  $T_m$  por um período de tempo a fim de induzir o aumento da cristalinidade do PLA (AKHOUNDI et al., 2020; PARK et al., 2006; PEREGO; CELLA; BASTIOLI, 1996).

Peças de PLA extrudadas foram tratadas termicamente a fim de se avaliar o efeito da temperatura no comportamento de cristalização na morfologia dos cristais, sendo utilizados 110, 120 e 130°C. Na Figura 6 é possível observar que quanto maior a temperatura do tratamento, maior o tamanho do esferulito formado (LI et al., 2009).

Figura 6 – Micrografias ótica de luz polarizada de PLA (A) 110°C, (B) 120°C e (C) 130°C.



Fonte: Li et al. (2009).

Park et al. (2006) avaliaram o comportamento sob fratura de peças de PLA sob diferentes temperaturas de recozimento (70 e 100°C) e em diferentes tempos (3, 8 e 24 h). Com o processamento térmico das peças o índice de cristalinidade aumentou consideravelmente, de 2,7% na amostra não recozida para 56% (100°C/24h). O tamanho das esferulitas aumentaram com o aumento da cristalinidade do PLA e a tenacidade à fratura por impacto também

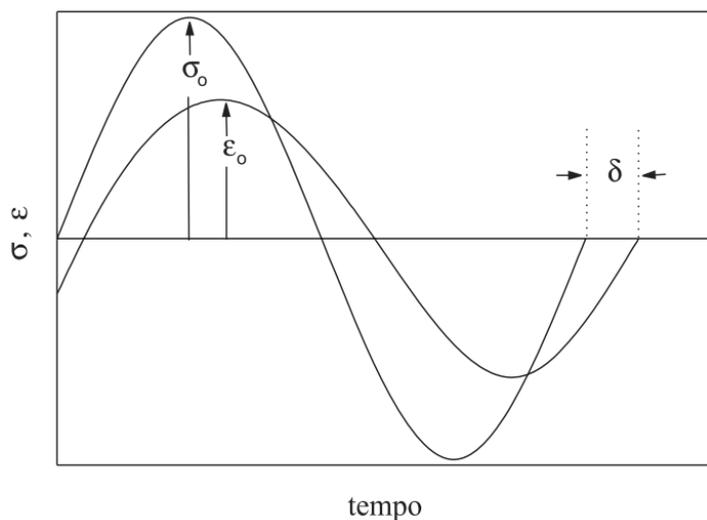
aumentou, melhorando o comportamento mecânico do PLA a este esforço. O mesmo comportamento foi observado por Perego et al. (1996). Neste estudo, o processo de recozimento do PLA aumentou o índice de cristalinidade de 9 para 70%, gerando um maior módulo elástico em tração e em flexão e maior resistência ao impacto.

As propriedades mecânicas de peças de PLA impressas em 3D em diferentes temperaturas de impressão (210°C a 250°C), com subsequente tratamento térmico à 110°C, foram avaliadas por Akhoundi et al. (2020). O aumento da temperatura na impressão melhorou as propriedades mecânicas, devido as interações mais fortes entre as camadas de impressão. O recozimento aumentou o grau de cristalinidade das amostras e, conseqüentemente, levou a um acréscimo no módulo de elasticidade e resistência à tração das peças.

#### **2.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)**

A Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) é a técnica na qual se aplica uma tensão a um material, com uma série de temperatura e frequência definidas, tendo-se como resposta dados da deformação e o ângulo de fase (BARROS, 2018; MENARD; MENARD, 2015). Ao se aplicar uma tensão, um material puramente elástico (sólido Hookeano) apresentará uma deformação em fase com a carga aplicada, gerando um ângulo de fase nulo ( $\delta=0$ ). Por outro lado, se o material for puramente viscoso (líquido Newtoniano), a deformação se dará com um ângulo de fase de 90°. No entanto, a maioria dos materiais apresentam um comportamento elástico e viscoso ao mesmo tempo (materiais viscoelásticos), tendo o ângulo de fase um valor entre 0° e 90°, o qual é o intervalo que o ângulo de fase pode ser observado (BARROS, 2018; MENDIETA-TABOADA; CARVALHO; SOBRAL, 2008). A Figura 7 mostra a resposta de um material viscoelástico ao se aplicar uma tensão oscilatória senoidal.

Figura 7 – Resposta de um material viscoelástico a uma tensão senoidal, em que  $\delta$  é o defasamento observado.



Fonte: Mendieta-Taboada, Carvalho e Sobral (2008).

Quando um material viscoelástico é submetido a uma tensão ( $\sigma$ ) oscilatória (Equação 1), sua resposta será uma deformação ( $\epsilon$ ) (Equação 2) que também irá variar, de acordo com o ângulo de fase ( $\delta$ ) (Figura 7) (HATAKEYAMA; QUINN, 1999; MENDIETA-TABOADA; CARVALHO; SOBRAL, 2008).

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (1)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (2)$$

onde  $\sigma_0$  é a amplitude máxima da tensão,  $\epsilon_0$  é a amplitude máxima da deformação,  $\omega$  é a frequência e  $t$  é o tempo.

Desenvolvendo-se a Equação 1, tem-se:

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\delta) \cos(\omega t) - \sigma_0 \sin(\delta) \sin(\omega t) \quad (3)$$

A partir desta equação, a tensão pode ser resolvida em duas componentes. A primeira componente, que está em fase com a deformação e é dada por  $\sigma_0 \cos(\delta)$ , está relacionada com a capacidade do material armazenar energia (resposta elástica) – módulo de armazenamento. E a segunda componente, que está  $90^\circ$  defasada em relação a deformação e é dada por  $\sigma_0 \sin(\delta)$ , representa a capacidade do material dissipar energia (resposta viscosa) – módulo de perda (HATAKEYAMA; QUINN, 1999; LORANDI et al., 2016; MENDIETA-TABOADA; CARVALHO; SOBRAL, 2008).

As propriedades viscoelásticas do material, módulo de armazenamento ( $E'$ ) e módulo de perda ( $E''$ ), podem ser definidas através do rearranjo da Equação 3 (MENDIETA-TABOADA; CARVALHO; SOBRAL, 2008).

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \cos(\omega t) - \varepsilon_0 E'' \sin(\omega t) \quad (4)$$

Fazendo-se uma comparação entre as Equações 3 e 4, tem-se que os módulos são dados por:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta) \quad (5)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta) \quad (6)$$

Outra propriedade que pode ser calculada é o fator de perda ou  $\tan(\delta)$  (Equação 7), dado pela razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento (MENDIETA-TABOADA; CARVALHO; SOBRAL, 2008). O fator de perda indica o comportamento do material, para valores maiores de  $\tan(\delta)$ , o material apresenta um comportamento mais viscoso, enquanto que para valores menores o material se comporta de forma mais elástica (BARROS, 2018; LORANDI et al., 2016)

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad (7)$$

### 3. Conclusões

O PLA é um material com ótimas características para ser empregado na produção de peças via impressão 3D. Além disso, não apresenta danos ao meio ambiente, por ser obtido a partir de fontes renováveis e ser biodegradável. Por sua biocompatibilidade, pode ainda ser utilizado em aplicações biomédicas. Como o processamento do PLA na impressão 3D pode alterar suas propriedades mecânicas, as quais são importantes para várias aplicações, o recozimento desponta como uma alternativa para melhorá-las. Tal processo altera a microestrutura e cristalinidade do material, levando a melhoria das suas características.

## Referências

- AKHOUNDI, B. et al. An Experimental Study of Nozzle Temperature and Heat Treatment (Annealing) Effects on Mechanical Properties of High-Temperature Polylactic Acid in Fused Deposition Modeling. **Polymer Engineering and Science**, p. 1–9, 2020.
- AURAS, R. et al. **Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. Chichester: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- BARROS, M. I. F. **Caracterização de uma cola termofusível de base apao por análise mecânica dinâmica (DMA)**. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto. Porto, p. 65. 2018.
- BIGG, D. M. Polylactide copolymers: Effect of copolymer ratio and end capping on their properties. **Advances in Polymer Technology**, v. 24, n. 2, p. 69–82, 2005.
- CALLISTER, W. D. RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 8th ed. Hoboken, NJ, USA. John Wiley & Sons, Inc. 2010.
- CARVALHO, A. C. M. DE. **Síntese e Caracterização do Poli(ácido láctico) para Potencial uso Em Sistemas de Liberação Controlada de Fármacos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 109. 2013.
- DIZON, J. R. C. et al. Mechanical characterization of 3D-printed polymers. **Additive Manufacturing**, v. 20, p. 44–67, 2018.
- DONG, Y.; MILENTIS, J.; PRAMANIK, A. Additive manufacturing of mechanical testing samples based on virgin poly (lactic acid) (PLA) and PLA/wood fibre composites. **Advances in Manufacturing**, v. 6, n. 1, p. 71–82, 2018.
- FARAH, S.; ANDERSON, D. G.; LANGER, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 367–392, 2016.
- FERREIRA, R. T. L. et al. Experimental characterization and micrography of 3D printed PLA and PLA reinforced with short carbon fibers. **Composites Part B: Engineering**, v. 124, p. 88–100, 2017.
- GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63–84, 2001.
- GHAFFAR, T. et al. Recent trends in lactic acid biotechnology: A brief review on production to purification. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 7, n. 2, p. 222–229, 2014.
- GIBSON, I.; ROSEN, D. W.; STUCKER, B. **Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing**. 2nd. ed. New York: Springer, 2010.

GUPTA, A. P.; KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 10, p. 4053–4074, 2007.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science**. 2nd. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1999.

HOFFMAN, J. D.; DAVIS, G. T.; LAURITZEN, J. I. **Treatise on solid state chemistry**. 3. ed. New York: Plenum Press, 1976.

JAMSHIDIAN, M. et al. Poly-Lactic Acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 9, n. 5, p. 552–571, 2010.

LASPRILLA, A. J. R. et al. Synthesis and Characterization of Poly(Lactic Acid) for Use in Biomedical Field. **Chemical Engineering Transactions**, v. 24, p. 985–990, 2011.

LI, B. et al. Organically modified rectorite toughened poly(lactic acid): Nanostructures, crystallization and mechanical properties. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 11, p. 2996–3003, 2009.

LIU, G.; ZHANG, X.; WANG, D. Tailoring crystallization: Towards high-performance poly (lactic acid). **Advanced Materials**, v. 26, n. 40, p. 6905–6911, 2014.

LORANDI, N. P. et al. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. **Scientia Cum Industria (Sci. Cum Ind.)**, v. 4, n. 13, p. 48–60, 2016.

MASUTANI, K.; KIMURA, Y. PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer KAZUNARI. In: **Poly(lactic acid) Science and Technology : Processing, Properties, Additives and Applications**. [s.l.] Royal Society of Chemistry, 2014. p. 1–36.

MENARD, K. P.; MENARD, N. R. **Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers**. [s.l.: s.n.].

MENDIETA-TABOADA, O.; CARVALHO, R. A. DE; SOBRAL, P. J. A. Análise Dinâmico-Mecânica: Aplicações em Filmes Comestíveis. **Quimica Nova**, v. 31, n. 2, p. 384–393, 2008.

MIRÓN, V. et al. Manufacturing and characterization of 3D printer filament using tailoring materials. **Procedia Manufacturing**, v. 13, p. 888–894, 2017.

NOFAR, M.; PARK, C. B. Poly (lactic acid) foaming. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 10, p. 1721–1741, 2014.

PARK, S. D. et al. Effect of crystallinity and loading-rate on mode I fracture behavior of poly(lactic acid). **Polymer**, v. 47, n. 4, p. 1357–1363, 2006.

PEREGO, G.; CELLA, G. D.; BASTIOLI, C. Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, n. 1, p. 37–43, 1996.

PRETULA, J.; SLOMKOWSKI, S.; PENCZEK, S. Polylactides—Methods of synthesis and characterization. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 3–16, 2016.

PUCHALSKI, M. et al. Investigation of the Influence of PLA Molecular Structure on the Crystalline Forms ( $\alpha'$  and  $\alpha$ ) and Mechanical Properties of Wet Spinning Fibres. **Polymers**, v. 9, n. 1, p. 18, 2017.

RAMOT, Y. et al. Biocompatibility and safety of PLA and its copolymers ☆. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 153–162, 2016.

REYES-GASGA, J. et al. XRD and FTIR crystallinity indices in sound human tooth enamel and synthetic hydroxyapatite. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 8, p. 4568–4574, 2013.

SHAHRUBUDIN, N.; LEE, T. C.; RAMLAN, R. An overview on 3D printing technology: Technological, materials, and applications. **Procedia Manufacturing**, v. 35, p. 1286–1296, 2019.

SIN, L. T.; RAHMAT, A. R.; RAHMAN, W. A. W. A. **Polylactic Acid: Biopolymer Technology and Applications**. 1st. ed. Chadds Ford, PA: Elsevier, 2013.

SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. 4th. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005. v. 53

STANSBURY, J. W.; IDACAVAGE, M. J. 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities. **Dental Materials**, v. 32, n. 1, p. 54–64, 2016.

TABATABAEI, A.; PARK, C. B. In-situ visualization of PLA crystallization and crystal effects on foaming in extrusion. **European Polymer Journal**, v. 96, n. June, p. 505–519, 2017.

TAWAKKAL, I. S. M. A. et al. A review of poly(lactic acid)-based materials for antimicrobial packaging. **Journal of Food Science**, v. 79, n. 8, p. 1477–1490, 2014.

VAN DE VELDE, K.; KIEKENS, P. Thermoplastic polymers: Overview of several properties and their consequences in flax fibre reinforced composites. **Polymer Testing**, v. 20, p. 885–893, 2001.

VAN DE VELDE, K.; KIEKENS, P. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. **Polymer Testing**, v. 21, p. 433–442, 2002.

WANG, X. et al. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. **Composites Part B: Engineering**, v. 110, p. 442–458, 2017.

XIAO, L. et al. Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. **Biomedical Science, Engineering and Technology**, p. 247–282, 2012.

## SEGUNDA PARTE – ARTIGO

Artigo publicado no periódico *Polymer Engineering and Science* em 31 de maio de 2021:

REIS, I. A. et al. Annealing and crystallization kinetics of poly(lactic acid) pieces obtained by additive manufacturing. **Polymer Engineering and Science**, v. 61, n. 7, p. 2097–2104, 2021.

### **Recozimento e cinética de cristalização de amostras de poli(ácido láctico) obtidas através de impressão 3D**

**Iago Augusto Reis | Pedro Ivo Cunha Claro | Andre Luis Marcomini | Luiz Henrique Capparelli Mattoso | Sandro Pereira da Silva | Alfredo Rodrigues de Sena Neto**

#### **Resumo**

Este trabalho estudou a influência de tratamentos isotérmicos em diferentes temperaturas de cristalização, com amostras de poli(ácido láctico) (PLA) obtidas através de impressão 3D. Analisou-se o efeito de diferentes temperaturas de cristalização na formação de esferulitas do PLA impresso e sua relação com as propriedades mecânicas finais das amostras. Dessa forma, as propriedades termomecânicas, a estrutura morfológica e a cinética de cristalização foram avaliadas antes e depois do tratamento térmico. As amostras de PLA impressas foram tratadas termicamente em 80°C, 90°C, 100°C, 110°C e 119°C. Após o recozimento, foi observado um aumento das propriedades mecânicas de resistência à flexão e módulo de Young do PLA. No entanto, os picos exotérmicos de cristalização para as amostras foram distintos. Os corpos de prova, antes do recozimento, apresentavam um baixo índice de cristalização ( $I_c$ ) de 2%—7%, enquanto que, após o tratamento, observou-se um aumento considerável do  $I_c$  (27%—34%). As temperaturas de recozimento de 100°C, 110°C e 119°C apresentaram uma rápida cinética de cristalização, enquanto que as temperaturas de 80°C e 90°C tiveram uma cinética de cristalização mais lenta, levando mais tempo para a completa cristalização. Com o tratamento térmico, obteve-se um aumento da resistência à flexão (34%—47%) e do módulo de Young (26%—51%) para todas as condições de recozimento analisadas. A melhor condição observada foi à temperatura de 100°C, que é a temperatura de início da cristalização, a qual teve-se uma combinação de menor tempo de cristalização com um aumento das propriedades mecânicas.

**Palavras-chave:** cinética de cristalização, relações estrutura do filamento-propriedades, propriedades mecânicas, recozimento térmico.

## 1 Introdução

A manufatura por adição é uma tecnologia que utiliza a deposição de materiais, o que é feito, de forma geral, camada por camada para formar objetos 3D. Este método, também conhecido como impressão 3D, apresenta a vantagem de criar estruturas complexas e a redução do desperdício de materiais. O processo se baseia na criação de uma malha ou um modelo 3D utilizando um *software* de desenho auxiliado por computador (CAD, do inglês *computer-aid-design*). Este modelo é fatiado em camadas 2D e enviado para uma impressora 3D (STANSBURY; IDACAVAGE, 2016; WANG et al., 2017). A Fabricação por Filamento Fundidos (FFF) é uma das técnicas que permitem uma rápida produção de protótipos utilizando apenas um filamento polimérico. Neste método tem-se o aquecimento do filamento polimérico até um estado fluido, seguido da extrusão deste sobre uma plataforma; o polímero depositado se solidifica rapidamente, sendo o objeto 3D produzido camada por camada. A FFF é o método mais comum de manufatura aditiva e tem as vantagens de ser de baixo custo com uma alta velocidade de produção quando comparado com outras técnicas de impressão 3D (DIZON et al., 2018; WANG et al., 2017).

Há vários termoplásticos utilizados na impressão 3D, como acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), poliamida (PA), policarbonato (PC) e o poli(ácido lático) (PLA), que é um dos materiais mais utilizados como filamento (WANG et al., 2017; ZHAO et al., 2018). O PLA é um polímero derivado de fontes renováveis, como milho e cana de açúcar, e apresenta propriedades interessantes como biodegradabilidade e biocompatibilidade, sendo uma boa alternativa para a substituição dos polímeros tradicionais obtidos a partir do petróleo (RAMOT et al., 2016; SIN; RAHMAT; RAHMAN, 2013). Além disso, o PLA é um poliéster semicristalino com um módulo de elasticidade em torno de 3 GPa e resistência à tração entre 50 a 70 MPa (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016). A maioria dos tipos (“grades”) tem uma temperatura de transição vítrea de 55°C e temperatura de fusão de 175°C (GARLOTTA, 2001), além de uma faixa de temperatura de processamento entre 185°C e 210°C.

É importante notar que o processo de impressão do PLA pode gerar tensão residual e/ou um baixo índice de cristalização ( $I_c$ ), o que pode afetar as propriedades mecânicas finais das peças impressas. Portanto, o tratamento de recozimento pode ser usado para atenuar a redução das propriedades mecânicas causadas pelas altas taxas de resfriamento usadas nesta técnica.

Visando a melhoria das propriedades mecânicas de peças impressas de PLA, Ferreira *et al.* (2017) avaliaram as propriedades mecânicas de amostras de PLA impressas em 3D com orientações de camada de  $0^\circ$ ,  $\pm 45^\circ$  e  $90^\circ$  e observaram que a orientação não causa nenhum efeito nas propriedades de resistência mecânica e cisalhamento. Dong, Milentis e Pramanik (2018) analisaram o limite de resistência à tração, resistência à flexão e resistência ao impacto Charpy de amostras 3D de PLA, as quais continham duas, quatro e seis camadas. O limite de resistência à tração e a resistência ao impacto aumentaram à medida que o número de camadas aumentou, enquanto que a resistência à flexão variou de acordo com o número de camadas. Chacón *et al.* (2017) investigaram a influência dos parâmetros de processo (orientação de camadas, espessura da camada e taxa de alimentação) nas propriedades mecânicas de amostras 3D de PLA. Eles verificaram uma alta anisotropia e resposta das amostras de PLA com as mudanças nos parâmetros de processo. Akhoundi *et al.* (2020) estudaram os efeitos de várias temperaturas de bico ( $210^\circ\text{C}$ ,  $220^\circ\text{C}$ ,  $230^\circ\text{C}$ ,  $240^\circ\text{C}$  e  $250^\circ\text{C}$ ) e subsequente tratamento térmico ( $110^\circ\text{C}$ ) nas propriedades mecânicas do PLA impresso em 3D. O aumento da temperatura de impressão causou um aumento da força de ligação entre camadas e, subsequentemente, uma melhoria das propriedades mecânicas. Além disso, o recozimento das amostras de PLA após a impressão aumentou o  $I_c$ , o que levou a um acréscimo dos módulos de elasticidade ( $\sim 0,8$  GPa) e de resistência à tração ( $\sim 7$  MPa) das amostras. É importante notar que massa molar do polímero (PEREGO; CELLA; BASTIOLI, 1996), composição estereoquímica (DRUMRIGHT; GRUBER; HENTON, 2000; KOLSTAD, 1996), deformação por tensão (LIM; AURAS; RUBINO, 2008) e adição de aditivo (BATTEGAZZORE; BOCCHINI; FRACHE, 2011; KOLSTAD, 1996; TANG *et al.*, 2012) são outros parâmetros além da temperatura que afetam a cristalização do PLA. Contudo, nenhum dos autores correlacionaram o crescimento de esferulitas à melhoria das propriedades mecânicas de amostras de PLA impresso como proposto neste estudo.

Portanto, neste estudo, foi obtido corpos de prova de PLA utilizando uma impressora 3D e foi analisado o efeito do tratamento térmico nas amostras em várias temperaturas de cristalização nas propriedades termomecânicas, estrutura morfológica das esferulitas e a cinética de cristalização pela comparação das peças antes e depois do tratamento térmico.

## **2 Material e métodos**

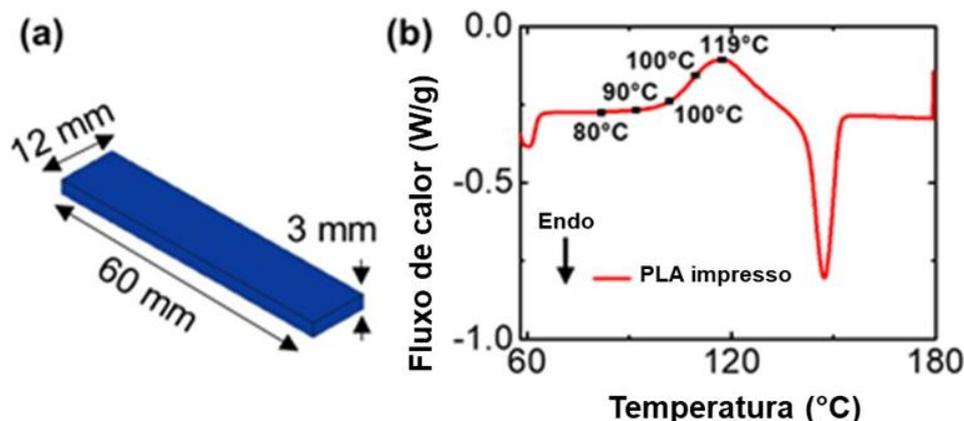
### **2.1 Materiais**

O material utilizado foi o filamento de PLA com diâmetro de  $1,75 \pm 0,02$  mm, densidade de  $1,24$  g/cm<sup>3</sup> e temperatura de impressão de  $175\text{--}200^\circ\text{C}$ . O filamento foi produzido por 3D Procer usando poli(D,L-ácido láctico) (PD<sub>0,06</sub>L<sub>0,94</sub>LA) Ingeo Biopolymer NatureWorks (MFI 18–26 g/10 min a  $210^\circ\text{C}$  e 2,16 kg de massa no pistão).

## 2.2 Impressão e recozimento do PLA

Os corpos de prova de PLA foram obtidos utilizando uma impressora 3D (Orion Delta, SeeMeCNC<sup>®</sup>, EUA) com diâmetro do furo de saída do material do extrusor de 0,5 mm. Os modelos sólidos foram criados usando o software FreeCAD, com geometria para atender a norma ASTM D790, com dimensões de 60 x 12 x 3 mm (comprimento x largura x espessura), tendo uma massa de 2,11g. As amostras foram impressas com uma temperatura de extrusão de  $185^\circ\text{C}$ , temperatura da cama de  $55^\circ\text{C}$ , velocidade de 40 mm/s, espessura de camada de 0,3 mm e uma densidade de preenchimento de 20% (Figura 1a). Essas condições atendem uma boa qualidade de impressão, com tempo curto e pouco material.

Figura 1 – (a) ilustração com as dimensões dos corpos de prova e (b) curva DSC do PLA impresso com as temperaturas utilizadas no recozimento.



Fonte: Do autor (2021).

Foi realizado um tratamento térmico de recozimento nas peças impressas em um instrumento de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) (Q800 TA Instruments<sup>®</sup>) utilizando uma geometria de cantilever duplo a uma frequência de 1 Hz e uma amplitude de 20  $\mu\text{m}$  até o módulo de armazenamento ( $E'$ ) e módulo de perda ( $E''$ ) estarem estabilizados, representando o índice de cristalização máximo ( $I_c$ ) para cada temperatura do PLA. O recozimento foi realizado nas temperaturas de  $80^\circ\text{C}$  (PLA\_A80),  $90^\circ\text{C}$  (PLA\_A90),  $100^\circ$

(PLA\_A100), 110°C (PLA\_A110) e 119°C (PLA\_A119), de acordo com o primeiro pico de cristalização exotérmica do PLA impresso em seu estado sólido relacionado à cristalização do PLLA (ALMENAR; AURAS, 2010) (Figura 1b).

### 2.3 Análises morfológicas

A morfologia e o tamanho das esferulitas foram analisados utilizando um microscópio de luz polarizada (MOLP, Olympus BX 51). As amostras foram cortadas em fatias de 10 µm de espessura em um micrótomo (Leica SM2010R). As esferulitas foram mensuradas através do software ImageJ 2.0 (RASBAND, 2021).

### 2.4 Propriedades mecânicas

Foi realizado um teste de flexão utilizando uma máquina de teste universal (EMIC DL 3000), de acordo com a norma ASTM D790 a uma velocidade de 10 mm/min, a geometria dos corpos de prova foram 60 x 12 x 3 mm (comprimento x largura x espessura). O módulo elástico e a resistência de flexão e a resistência foram avaliados para as amostras de PLA impresso e recozidas.

### 2.5 Propriedades térmicas

As análises térmicas foram realizadas utilizando calorimetria exploratória diferencial (DSC) em um equipamento TA Instrument Q100. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min no intervalo de -20°C a 190°C, e a cinética de cristalização foi analisada pelas isotermas usadas em cada tratamento de recozimento. O  $I_c$  do PLA foi calculado de acordo com a Equação 1:

$$I_c = \left\{ \frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{\Delta H_0} \right\} \times 100 \quad (1)$$

onde  $\Delta H_1$  é a entalpia relacionada ao pico de fusão ( $T_m$ ) da amostra de PLA,  $\Delta H_2$  é a entalpia do primeiro pico de cristalização exotérmica do PLA,  $\Delta H_0$  é a entalpia de fusão do PLA 100% cristalino (93,7 J/g) (GARLOTTA, 2001).

As análises isotérmicas foram realizadas no equipamento TA Instrument Q100, submetendo as amostras às temperaturas de recozimento. As análises foram feitas até a completa cristalização como representado pelo pico exotérmico. Cada temperatura de recozimento foi estabilizada durante 1 min antes do tempo zero de análise, aquecendo as amostras a 150°C/min.

Para o estudo da cinética de cristalização durante o recozimento, foi utilizado a equação de Avrami, que descreve a transformação sólida quando ocorre uma transformação de fase (AVRAMI, 1939, 1940, 1941). Esta equação é geralmente usada em condições isotérmicas e está bem adaptada para o estudo da cinética de cristalização isotérmica de polímeros. Há duas premissas acerca do processo de cristalização isotérmico: (1) uma taxa de nucleação zero deve ser considerada, o que significa que a cristalização ocorre a partir do crescimento de núcleos previamente presentes ou de forma constante; (2) a taxa de crescimento é proporcional a  $t$  ou  $t_{1/2}$  dependendo das condições de desvitrificação, de acordo com as curvas de DSC do PLA recozido (BATTEGAZZORE; BOCCHINI; FRACHE, 2011). A equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (RUITENBERG; WOLDT; PETFORD-LONG, 2001) foi utilizada e está descrita na Equação 2:

$$\chi_t = \chi_\infty [1 - \exp(-kt^n)] \quad (2)$$

onde  $t$  é o tempo específico de cristalização,  $\chi_t$  é a fração cristalina do polímero no tempo  $t$ ,  $\chi_\infty$  é a fração cristalina do polímero após um longo período de tempo e pode ser considerada igual a um quando atinge a cristalinidade máxima ( $I_c$ ),  $k$  é a constante de taxa cinética e  $n$  é o expoente de Avrami relacionado ao mecanismo de crescimento do cristal.

Tomando um duplo logaritmo e considerando  $\chi_\infty \approx 1$ , a seguinte equação linear pode ser obtida:

$$\ln[-\ln(1 - \chi_t)] = \ln(k) + n \ln(t) \quad (3)$$

### 3 Resultados e discussão

#### 3.1 Propriedades térmicas e termomecânicas

As variações no fluxo de calor em relação ao tempo de acordo com a cinética de cristalização, estão demonstradas pelas curvas DSC (Figura 2a). Os tempos medidos através

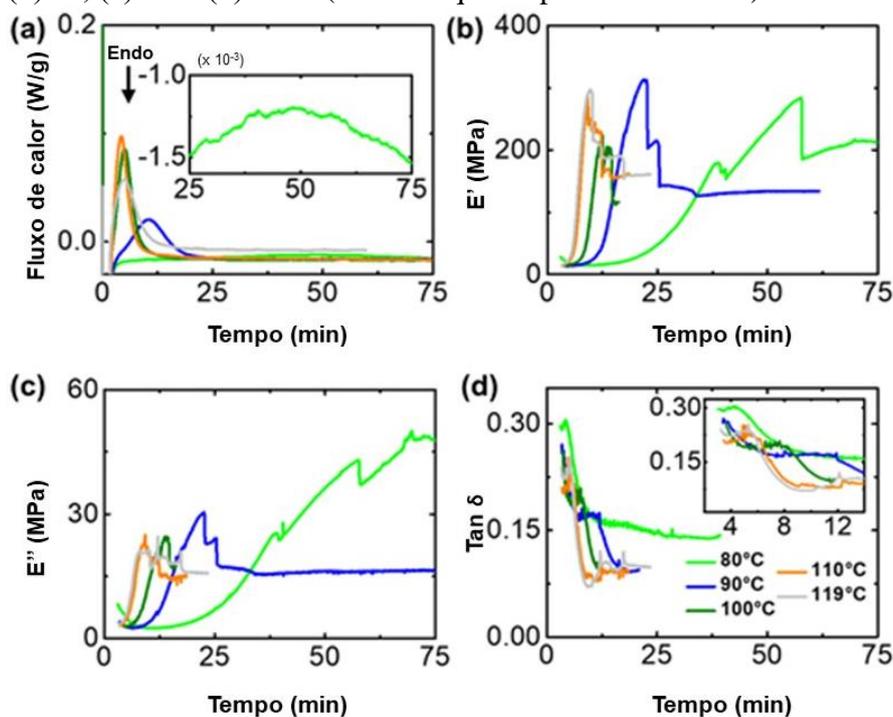
das curvas de DSC são mostrados na Tabela 1. A temperatura de 110°C mostrou a cinética de cristalização mais rápida com a cristalização completa em 4 min, enquanto que a temperatura de recozimento de 80°C mostrou a cinética de cristalização mais lenta, levando 49 min para a cristalização completa. Portanto, a cinética de cristalização numa intensidade de pico acima de 100°C, segue uma tendência de chegar ao menor tempo ao pico de cristalização exotérmico da curva de aquecimento. Considerando as curvas de DMTA, têm-se variações em  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$  de acordo com a temperatura de recozimento (Figura 2b-d). Essas variações indicaram um enrijecimento do material durante o processo de cristalização, no qual o pico de  $\tan \delta$  seguido de uma queda indicou um maior aumento do componente elástico em relação ao componente viscoso ao longo do tempo de recozimento.

Tabela 1 – Temperatura de recozimento e pico de cristalização exotérmico do PLA.

Amostras	Temperatura de recozimento (°C)	Pico de cristalização (min)
PLA_A80	80	48,82
PLA_A90	90	10,53
PLA_A100	100	4,98
PLA_A110	110	4,34
PLA_A119	119	4,84

Fonte: Do autor (2021).

Figura 2 – Recozimento dos corpos de prova de PLA impressos (a) curva DSC para cada tratamento (em destaque a curva de 80°C). Curvas DMTA para cada tratamento: (b)  $E'$ , (c)  $E''$  e (d)  $\tan \delta$  (em destaque os picos das curvas).



Fonte: Do autor (2021).

O filamento de PLA e amostras antes e depois do tratamento térmico, foram analisadas por DSC para se medir o efeito da impressão e do tratamento térmico no  $I_c$  do PLA (Figura 3a). As temperaturas de transição vítrea e de fusão e a entalpia de cristalização obtidas pelas curvas DSC são mostradas na Tabela 2. O filamento de PLA e as peças antes do tratamento térmico tinham um baixo  $I_c$ , o que indica que este tipo de PLA, quando resfriado rapidamente, exibe baixas cinéticas de cristalização. As peças foram armazenadas durante uma semana entre a impressão e o tratamento de recozimento, a uma temperatura de 25°C e umidade relativa de 50 ± 5%. Isto indica uma baixa cinética de cristalização à temperatura ambiente neste período, visto o baixo  $I_c$  do PLA impresso (2%) antes de uma semana.

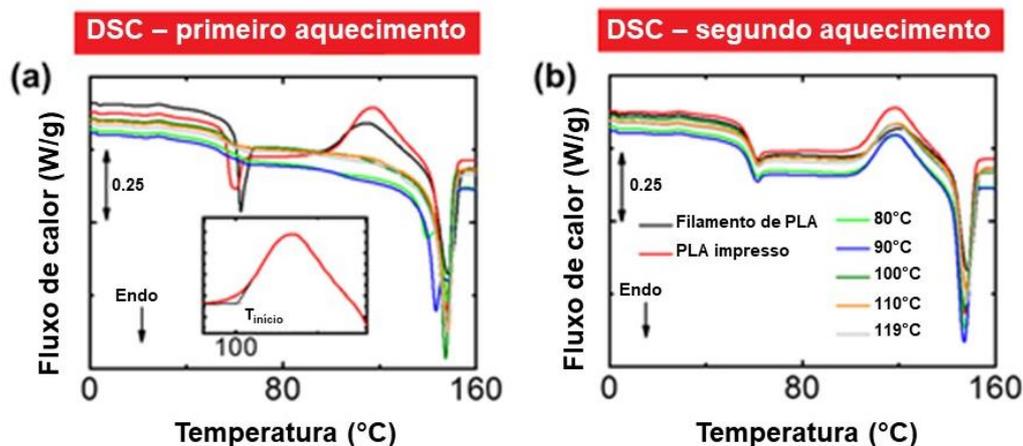
Tabela 2 – Valores obtidos através das curvas de DSC das amostras de PLA antes e após o recozimento.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_1</math> (J/g)</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_2</math> (J/g)</b>	<b><math>I_c</math> (%)</b>
Filamento de PLA	62	12,7	149	19,4	7
PLA impresso	57	18,8	147	20,3	2
PLA_A80	58	0	140/149	31	33
PLA_A90	58	0	143/148	33,5	36
PLA_A100	58	0	147	29,8	32
PLA_A110	58	0	148	27,9	30
PLA_A119	58	0	148	26,5	28

Fonte: Do autor (2021).

As amostras após o recozimento apresentaram um  $I_c$  considerável, com seus valores em torno de 30%, como mostrado nas curvas do primeiro aquecimento. As amostras tratadas termicamente não apresentaram picos de cristalização exotérmica, o que indica que foi possível obter um máximo grau de cristalinidade. As amostras recozidas à 90° tiveram os maiores valores de  $I_c$  (36%), enquanto que as recozidas a 119°C tiveram os menores valores de  $I_c$  (28%). Isto ocorreu, provavelmente, devido o maior tempo de recozimento das amostras tratadas à temperatura de 90°C em relação ao tratamento de 119°C. É importante observar que a temperatura de início do pico exotérmico de cristalização (100°C) pode definir as temperaturas que resultam em uma maior cinética de cristalização, como destacado na Figura 3a.

Figura 3 – Curvas DSC do (a) primeiro aquecimento e (b) segundo aquecimento do filamento de PLA, PLA impresso e das amostras recozidas em cada temperatura.



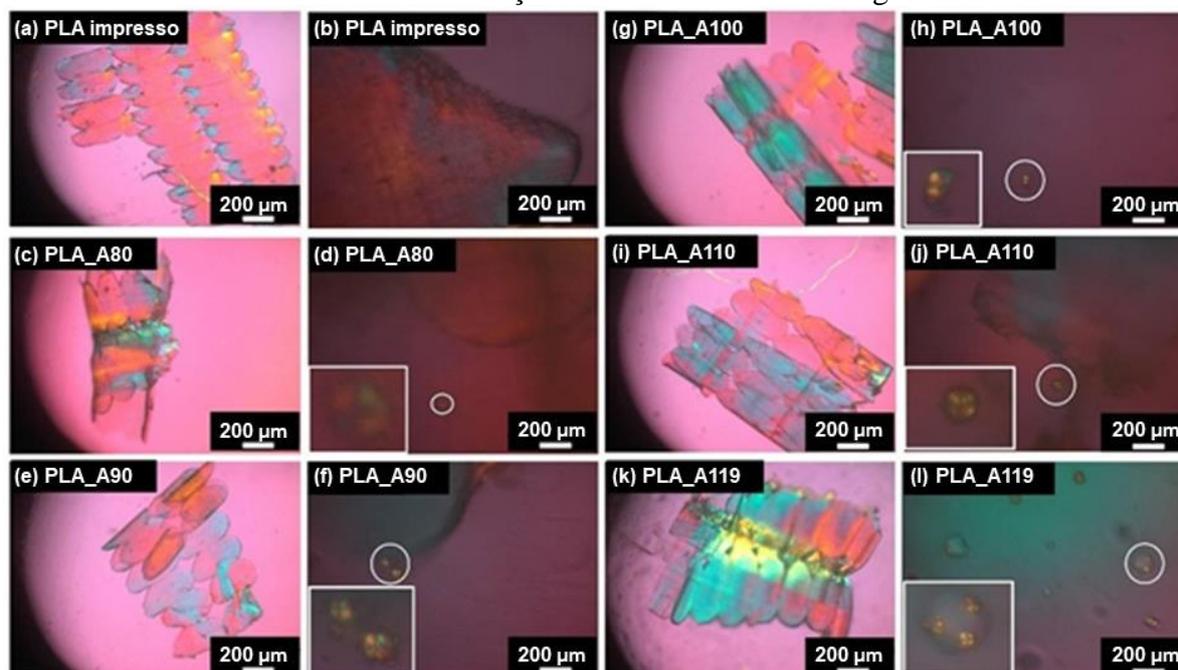
Fonte: Do autor (2021).

As amostras tratadas em 80°C e 90°C apresentaram dois picos de fusão, indicando que houve a formação de pequenas lamelas de cristalização secundária na temperatura de recozimento, e, lamelas principais produzidas pela primeira cristalização devido ao resfriamento, o que gerou um aumento do grau de cristalização (SU et al., 2009). O recozimento não interferiu na temperatura de transição vítrea do PLA, no entanto, o tratamento eliminou o fenômeno de relaxação entálpica da  $T_g$ , caracterizada pelo pico endotérmico, devido ao alívio das tensões moleculares (KALB; PENNING, 1980).

No segundo aquecimento no DSC, a história térmica das amostras foi apagada após a fusão da região cristalina, e todos os materiais apresentaram uma  $T_g$  similar e um pico de cristalização sem nenhuma degradação térmica.

Para se fazer a correlação entre a cinética de cristalização e a formação de esferulitas no PLA, utilizou-se as micrografias obtidas através do MOLP. Foram realizadas micrografias do PLA impresso antes e depois do recozimento, como mostra a Figura 4.

Figura 4 – Micrografias obtidas a partir do MOLP: (a) e (b) PLA impresso; (c) e (d) PLA\_A80; (e) e (f) PLA\_A90; (g) e (h) PLA\_A100; (i) e (j) PLA\_A110; (k) e (l) PLA\_A119. Os círculos indicam a localização das esferulitas e os retângulos o zoom das mesmas.



Fonte: Do autor (2021).

O tamanho das esferulitas foram calculadas a partir das micrografias do MOLP e estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Tamanho das esferulitas das amostras de PLA após recozimento.

Amostras	Tamanho das esferulitas ( $\mu\text{m}$ )
PLA impresso	-
PLA_A80	$6,4 \pm 1,1$
PLA_A90	$9,2 \pm 1,7$
PLA_A100	$9,2 \pm 0,4$
PLA_A110	$9,7 \pm 1,4$
PLA_A119	$7,9 \pm 0,1$

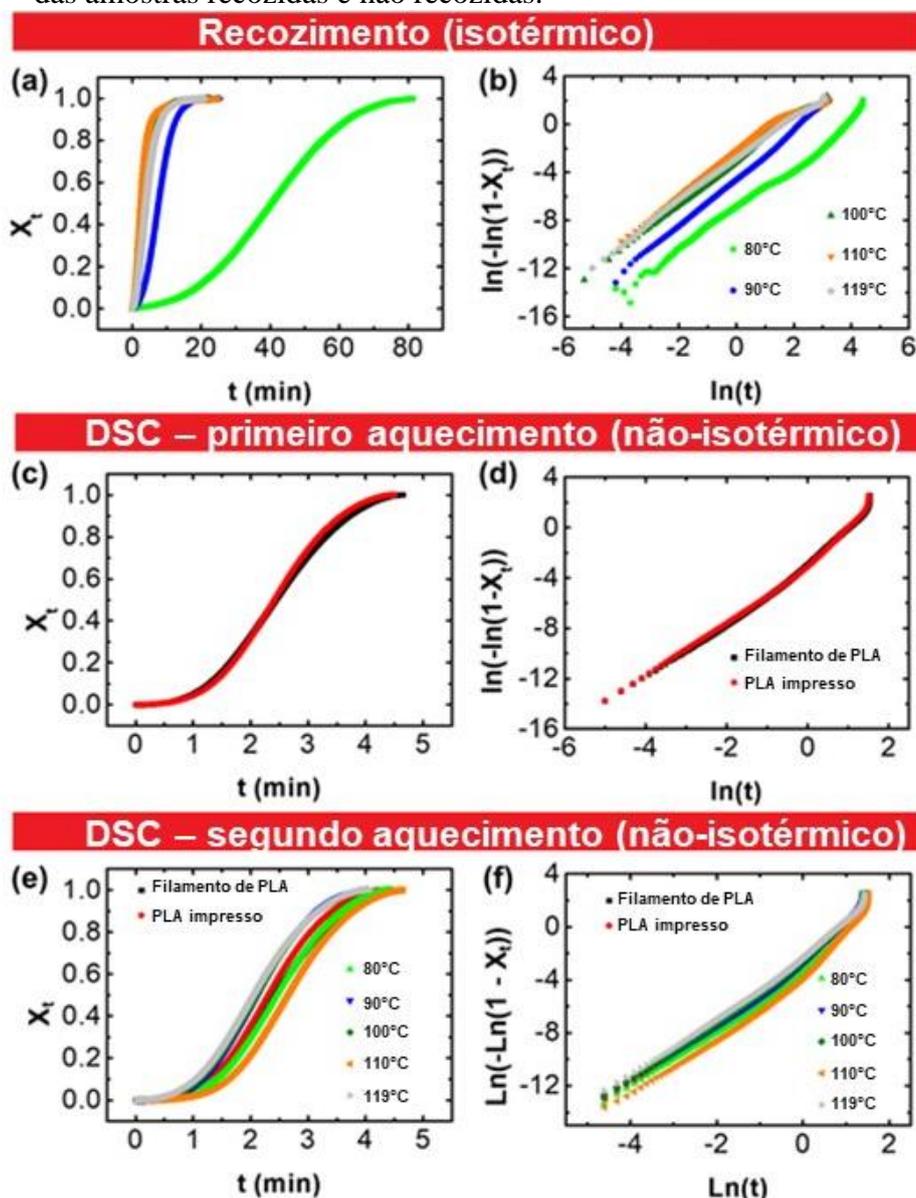
Fonte: Do autor (2021).

As amostras de PLA impressas sem o recozimento não apresentaram esferulitas, como pode ser observado com o  $I_c$  de 2%, (Figura 4a-b e Tabela 3). Por outro lado, as amostras após o recozimento tiveram um aumento do tamanho da esferulita, isso se deu provavelmente devido a cinética de cristalização (Figura 4c-k e Tabela 3). As peças recozidas a 80°C mostraram uma tendência a ter esferulitas menores devido a uma cinética de cristalização mais lenta. A presença de esferulitas menores corroboram a presença do segundo pico de fusão para os tratamentos a baixas temperaturas, como mostrado a figura 3a. Contudo, as amostras recozidas a 110°C mostraram uma tendência a formar esferulitas maiores devido a uma cinética de cristalização

mais rápida. Este crescimento da esferulita está relacionado com o movimento das cadeias do PLA de acordo com a temperatura de recozimento (SIN; RAHMAT; RAHMAN, 2013).

Visando analisar a cinética de cristalização durante o recozimento, a Figura 5 mostra a fração cristalizada versus tempo e a curva linear de Avrami relacionada ao processo de cristalização para as amostras durante o recozimento (isotérmico) (Figura 2), para o filamento e o PLA impresso durante o primeiro aquecimento no DSC (não-isotérmico), e para todas as amostras durante o segundo aquecimento no DSC (não-isotérmico) presentes na Figura 3.

Figura 5 – Curvas da fração cristalizada versus tempo e equação linear de Avrami correspondente a: (a) e (b) recozimento isotérmico das amostras de PLA; (c) e (d) curvas DSC do primeiro aquecimento não isotérmico para o filamento e o PLA impresso; e (e) e (f) curvas DSC do segundo aquecimento não isotérmico das amostras recozidas e não recozidas.



Fonte: Do autor (2021).

A Tabela 4 mostra os valores do coeficiente de Avrami e o meio tempo de cristalização.

Tabela 4 – Valores obtidos das curvas de cinética de cristalização das amostras de PLA.

Amostras	Primeiro aquecimento ou recozimento			Segundo aquecimento	
	n	$-\ln(k)$	$t_{1/2}$ (min)	$-\ln(k)$	$t_{1/2}$ (min)
Filamento de PLA	2,227	3,21	2,34	3,28	2,4
PLA impresso	2,155	3,35	2,23	3,31	2,3
PLA_A80	1,755	6,78	48,82	3,49	2,5
PLA_A90	2,086	4,62	10,53	3,01	2,1
PLA_A100	1,817	3,09	4,98	2,77	2,1
PLA_A110	1,892	2,23	4,34	4,05	2,7
PLA_A119	1,784	2,76	4,84	2,61	2,0

Fonte: Do autor (2021).

A Figura 5a mostra que as condições de recozimento foram a razão para os diferentes valores do coeficiente angular ( $n$ ), coeficiente linear ( $-\ln(k)$ ) e  $t_{1/2}$ . Na curva verde, é observada uma cinética lenta, que está relacionada com o recozimento a 80°C, a razão para a baixa velocidade de cristalização se dá devido a mobilidade molecular muito lenta nesta temperatura. Para o recozimento a 90°C, a cinética ocorre mais rápido do que a 80°C, além disso o índice de cristalinidade em relação ao volume total da amostra também aumentou, isto pode ser atribuído ao aumento da mobilidade molecular devido a maior temperatura. A cinética mais rápida ocorreu à temperatura de recozimento de 100°C, de forma similar ao descrito para extrusão polimérica a frio (BLUMER et al., 2019). Dessa forma, para as duas condições, a maior mobilidade molecular permitiu um aumento da difusividade, logo, o potencial de cristalização pôde ser alcançado em um menor tempo. Um  $I_c$  de 30% (Tabela 2) foi obtido para todas as amostras, o que mostra que o valor observado não sofreu influência das temperaturas de recozimento, no entanto, para os casos com uma cinética mais lenta, o processo se deu em um maior tempo.

Nas curvas de Avrami mostradas na Figura 5b, pode-se observar que o coeficiente angular ( $n$ ) é próximo de 2 para todas as amostras. Portanto, de acordo com as curvas, tem-se uma forte evidência de que durante o recozimento, independentemente da temperatura, a nucleação e o mecanismo de crescimento ocorreram ao similarmente ao crescimento bidimensional das lamelas (BATTEGAZZORE; BOCCHINI; FRACHE, 2011).

O coeficiente linear das curvas  $-\ln(k)$  está relacionado à energia de ativação do início da cristalização (BATTEGAZZORE; BOCCHINI; FRACHE, 2011), e os valores deste

parâmetro sugerem que o aumento da temperatura diminui a barreira energética para que se inicie o processo.

O filamento de PLA e o PLA impresso sem recozimento apresentam cinéticas de cristalização bastante similares, uma vez que estes materiais têm uma cristalinidade abaixo de 10% (Figura 5c-d).

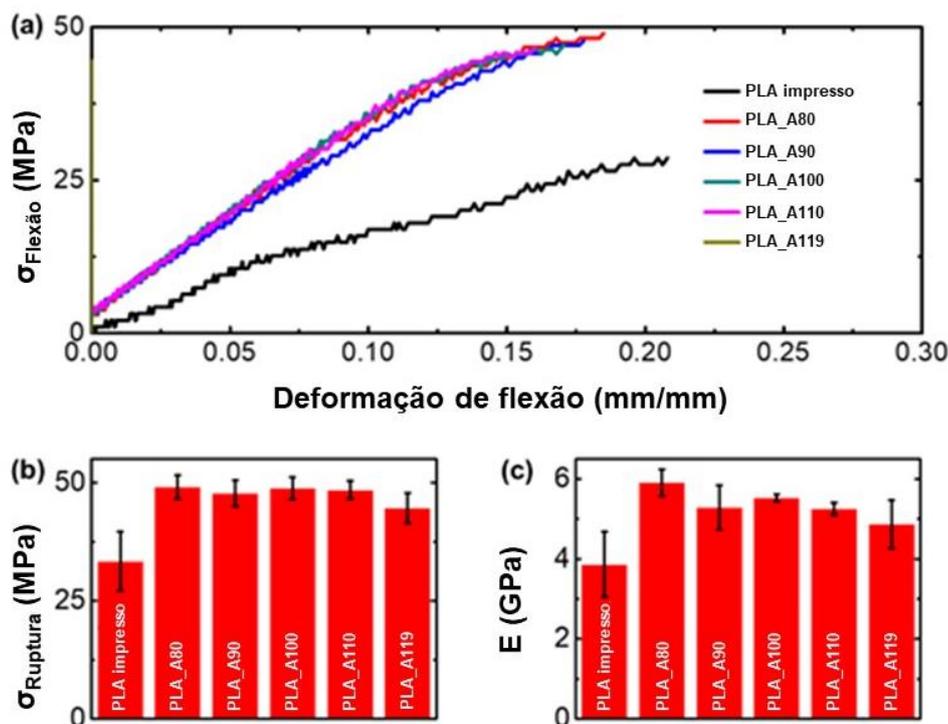
Ao se analisar o coeficiente angular das curvas obtidos durante o segundo aquecimento (da mesma forma que ocorreu no primeiro aquecimento e no recozimento) na Figura 5e-f, foi possível concluir que o mecanismo de nucleação e crescimento foi o mesmo para todas as amostras. O valor de  $n$  foi aproximadamente de 2,2, sugerindo a presença de cristalitos com crescimento lamelar bidimensional (BATTEGAZZORE; BOCCHINI; FRACHE, 2011). O coeficiente linear teve uma pequena variação, corroborando os valores de  $t_{1/2}$  e, mostrou que a energia de ativação foi quase a mesma para todas as amostras.

### 3.2 Propriedades mecânicas

Após o recozimento, foi observado um aumento da resistência à flexão e do módulo de Young para todas as amostras (Figura 6a). Entre as amostras tratadas termicamente, o PLA\_A80 foi a que apresentou os maiores valores, enquanto que o PLA\_A119 foi a que apresentou os menores valores. Esta melhoria das propriedades mecânicas (Figura 6b-c) pode estar relacionada diretamente à diminuição do tamanho das esferulitas e ao aumento do  $I_c$ . De acordo com a literatura, a Nylon 66 mostrou um elevado aumento no módulo de Young com a diminuição do tamanho da esferulita (STARKWEATHER JR; BROOKS, 1959). O aumento das esferulitas mostra um comportamento similar ao dos grãos em metais, de acordo com a equação de Hall-Petch. O crescimento das esferulitas aumenta os defeitos de borda na superfície dos grãos, reduzindo, assim, as propriedades mecânicas do polímero (WAY; ATKINSON; NUTTING, 1974). Além disso, Akhouni *et al.* (2020) obtiveram um acréscimo nas propriedades mecânicas do PLA após o recozimento e concluíram que isto se deu pela recristalização ocorrida durante o tratamento, como observado para as peças de PLA impressas e recozidas. O aumento do  $I_c$  está diretamente correlacionado com a resistência ao estiramento da molécula, incrementando o módulo de Young e a resistência até a ruptura (LIU; ZHANG; WANG, 2014). Independentemente do tratamento de recozimento, as amostras mostraram a mesma tensão de flexão com a deformação no regime elástico inicial seguida por uma pequena deformação no regime plástico entre  $\epsilon \sim 0,15 - 0,20$ , como mostrado na Figura 6a. Este comportamento mecânico está diretamente relacionado à temperatura do ensaio mecânico

realizado ( $T \approx 25^{\circ}\text{C}$ ), estando abaixo da  $T_g$ , em que o PLA está em seu estado vítreo (SIN; RAHMAT; RAHMAN, 2013).

Figura 6 – (a) curva tensão de flexão versus deformação de flexão do PLA; (b) tensão de ruptura à flexão; e (c) módulo de Young das amostras de PLA impressas e após o recozimento.



Fonte: Do autor (2021).

É importante notar que a estrutura do PLA impresso obtido pela manufatura por adição, também influencia nas propriedades mecânicas das peças, e não somente as características físicas dos filamentos (CHACÓN et al., 2017). Dessa forma, o ensaio de flexão foi escolhido para a DMTA e ensaios mecânicos por aplicar a tensão perpendicularmente ao alinhamento dos filamentos poliméricos, minimizando os efeitos do processo de impressão na caracterização das amostras de PLA recozidas. Estes resultados preveem que outras propriedades mecânicas podem ter sido melhoradas, assim como a temperatura de distorção térmica (HDT do inglês *heat deflection temperature*) (LIU; ZHANG; WANG, 2014; TANG et al., 2012).

#### 4 Conclusão

Este estudo mostrou que a manufatura por adição seguida de um tratamento de recozimento são duas abordagens promissoras para se obter peças de PLA impressas em 3D

com melhoria de suas propriedades mecânicas. O recozimento isotérmico a 80°C e 90°C são condições eficazes para o controle do crescimento das esferulitas, levando a um aumento do  $I_c$  do PLA. A presença de esferulitas pequenas (~ 6,4 µm) e  $I_c$  alcançando o valor de 33%, teve-se uma resistência à flexão máxima (49 MPa) e módulo de elasticidade (5,9 GPa). Por outro lado, o tempo de cristalização variou inversamente com o decréscimo dos parâmetros obtidos através da equação de Avrami (coeficiente linear relacionado com a energia de ativação e  $t_{1/2}$ ) em relação a cada temperatura até um mínimo de 110°C, reduzindo o tempo de recozimento para menos de 10 min. Esta rápida cristalização induziu a formação de esferulitas maiores (~9,0 µm), o que também aumentou o  $I_c$  do PLA bem como uma melhoria da resistência à flexão (48 MPa) e do módulo de Young (5,3 GPa). Considerando os resultados obtidos, a temperatura de recozimento de 100°C mostra uma boa combinação de menor tempo de recozimento e melhora das propriedades mecânicas. Este estudo contribui para a cinética de cristalização de polímeros, relacionando a estrutura esferulítica com as propriedades mecânicas finais de PLA obtidos através de manufatura por adição.

### Referências

- AKHOUNDI, B. et al. An Experimental Study of Nozzle Temperature and Heat Treatment (Annealing) Effects on Mechanical Properties of High-Temperature Polylactic Acid in Fused Deposition Modeling. **Polymer Engineering and Science**, p. 1–9, 2020.
- ALMENAR, E.; AURAS, R. Crystallization and Thermal Properties. In: AURAS, R. et al. (Eds.). **Poly (Lactic Acid): synthesis, structures, properties, processing and applications**. 1st. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010. p. 112–123.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I: General theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 12, p. 1103–1112, 1939.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei. **The Journal of Chemical Physics**, v. 8, n. 2, p. 212–224, 1940.
- AVRAMI, M. Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 2, p. 177–184, 1941.
- BATTEGAZZORE, D.; BOCCHINI, S.; FRACHE, A. Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites. **Express Polymer Letters**, v. 5, n. 10, p. 849–858, 2011.
- BLUMER, E. M. et al. Crystallinity and Property Enhancements in Neat Polylactic Acid by Chilled Extrusion: Solid-State Shear Pulverization and Solid-State/Melt Extrusion. **Polymer Engineering and Science**, v. 59, n. s2, p. E286–E295, 2019.
- CHACÓN, J. M. et al. Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition

modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection. **Materials and Design**, v. 124, p. 143–157, 2017.

DIZON, J. R. C. et al. Mechanical characterization of 3D-printed polymers. **Additive Manufacturing**, v. 20, p. 44–67, 2018.

DONG, Y.; MILENTIS, J.; PRAMANIK, A. Additive manufacturing of mechanical testing samples based on virgin poly (lactic acid) (PLA) and PLA/wood fibre composites. **Advances in Manufacturing**, v. 6, n. 1, p. 71–82, 2018.

DRUMRIGHT, R. E.; GRUBER, P. R.; HENTON, D. E. Polylactic acid technology. **Advanced Materials**, v. 12, n. 23, p. 1841–1846, 2000.

FARAH, S.; ANDERSON, D. G.; LANGER, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 367–392, 2016.

FERREIRA, R. T. L. et al. Experimental characterization and micrography of 3D printed PLA and PLA reinforced with short carbon fibers. **Composites Part B: Engineering**, v. 124, p. 88–100, 2017.

GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63–84, 2001.

KALB, B.; PENNING, A. J. General crystallization behaviour of poly(l-lactic acid). **Polymer**, v. 21, n. 6, p. 607–612, 1980.

KOLSTAD, J. J. Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 62, n. 7, p. 1079–1091, 1996.

LIM, L. T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 33, n. 8, p. 820–852, 2008.

LIU, G.; ZHANG, X.; WANG, D. Tailoring crystallization: Towards high-performance poly (lactic acid). **Advanced Materials**, v. 26, n. 40, p. 6905–6911, 2014.

PEREGO, G.; CELLA, G. D.; BASTIOLI, C. Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, n. 1, p. 37–43, 1996.

RAMOT, Y. et al. Biocompatibility and safety of PLA and its copolymers ☆. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 153–162, 2016.

RUITENBERG, G.; WOLDT, E.; PETFORD-LONG, A. K. Comparing the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov equations for isothermal and linear heating conditions. **Thermochimica Acta**, v. 378, n. 1–2, p. 97–105, 2001.

SIN, L. T.; RAHMAT, A. R.; RAHMAN, W. A. W. A. **Polylactic Acid: Biopolymer Technology and Applications**. 1st. ed. Chadds Ford, PA: Elsevier, 2013.

STANSBURY, J. W.; IDACAVAGE, M. J. 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities. **Dental Materials**, v. 32, n. 1, p. 54–64, 2016.

STARKWEATHER, H. W.; BROOKS, R. E. Effect of spherulites on the mechanical properties of nylon 66. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 1, n. 2, p. 236–239, 1959.

SU, Z. et al. Multiple melting behavior of poly (lactic acid) filled with modified carbon black. **Journal of Applied Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 47, n. 20, p. 1971–1980, 2009.

TANG, Z. et al. The Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Polylactic Acid in the Presence of a Crystal Nucleating Agent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 5, p. 1108–1115, 2012.

WANG, X. et al. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. **Composites Part B: Engineering**, v. 110, p. 442–458, 2017.

WAY, J. L.; ATKINSON, J. R.; NUTTING, J. The effect of spherulite size on the fracture morphology of polypropylene. **Journal of Materials Science**, v. 9, n. 2, p. 293–299, 1974.

ZHAO, X. G. et al. Enhanced mechanical properties of self-polymerized polydopamine-coated recycled PLA filament used in 3D printing. **Applied Surface Science**, v. 441, p. 381–387, 2018.