

FERNANDO HENRIQUE RUFINO RESENDE

**Caracterização de filamentos comerciais de PLA e avaliação dos parâmetros de
manufatura aditiva na condutividade térmica**

Guaratinguetá
2024

FERNANDO HENRIQUE RUFINO RESENDE

**Caracterização de filamentos comerciais de PLA e avaliação dos parâmetros de
manufatura aditiva na condutividade térmica**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia do Campus de Guaratinguetá,
Universidade Estadual Paulista, para
obtenção do título de Mestre em Engenharia
em Materiais

Orientadora: Prof^ª. Dra. Michelle Leali Costa
Coorientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri
Botelho

Guaratinguetá
2024

R433c	Resende, Fernando Henrique Rufino Caracterização de filamentos comerciais de PLA e avaliação dos parâmetros de manufatura aditiva na condutividade térmica / Fernando Henrique Rufino Resende - Guaratinguetá, 2024. 117 f : il. Bibliografia: f. 100-109 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2024. Orientadora: Profa . Dra. Michelle Leali Costa Coorientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho 1.Grafeno. 2. Termoplásticos. 3. Manufatura aditiva. I. Título. CDU 678.073(043)
-------	---

FERNANDO HENRIQUE RUFINO RESENDE

**Caracterização de filamentos comerciais de PLA e avaliação dos parâmetros
de manufatura aditiva na condutividade térmica**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Data da defesa: 27/09/2024

Banca Examinadora:

 Documento assinado digitalmente
MICHELLE LEALI COSTA
Data: 30/09/2024 18:15:18-0300
Verifique em <https://validar.jti.gov.br>

Profa. Dra. MICHELLE LEALI COSTA
Orientador - UNESP

 Documento assinado digitalmente
FABIO ROBERTO PASSADOR
Data: 27/09/2024 16:06:07-0300
Verifique em <https://validar.jti.gov.br>

Prof. Dr. FÁBIO ROBERTO PASSADOR
UNIFESP

 Documento assinado digitalmente
JEFFERSON PATRÍCIO NASCIMENTO
Data: 27/09/2024 17:08:10-0300
Verifique em <https://validar.jti.gov.br>

Prof. Dr. JEFFERSON PATRÍCIO NASCIMENTO
IPT

DADOS CURRICULARES

FERNANDO HENRIQUE RUFINO RESENDE

NASCIMENTO	16/04/1990 – Cruzeiro / SP
FILIAÇÃO	Fernando de Almeida Resende Silvia Marli Rufino Resende
2005/2007	Ensino Médio / Técnico em Mecânica Colégio Técnico Industrial de Guaratinguetá – CTIG/UNESP
2011/2017	Engenharia Mecânica Faculdade de Engenharia e Ciências - Guaratinguetá - UNESP

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, que sempre esteve ao meu lado me dando forças, saúde e guiando meus passos em todos esses anos de estudo, me ajudando a superar dificuldades, problemas, dúvidas, cansaço, sempre estando ao meu lado. Se não fosse com a ajuda de Deus, com certeza eu não teria conseguido chegar até aqui,

à minha esposa, Fernanda Lima dos Santos Resende, que está comigo diariamente, me apoiando, ajudando, me dando forças e todo suporte que eu preciso,

à minha família, especialmente três pessoas: minha mãe Silvia Marli Rufino Resende, pelo apoio nos estudos, por sempre torcer pelo meu melhor e por ser essa excelente mãe, e meus avós Jose Henrique Rufino e Terezinha Aparecida Moreira Rufino, que são duas pessoas muito especiais que Deus colocou na minha vida, pois sempre me ajudaram em tudo que eu precisei, além de rezarem para mim sempre desejando o meu melhor. Agradeço também ao meu pai Fernando de Almeida Resende (em memória) que me deu exemplo de dedicação e perseverança,

à minha orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Michelle Leali Costa, por toda ajuda, explicação, instrução, conselhos, direção e ensinamentos durante todo o período que eu tenho trabalhado nesta dissertação, sempre sendo muito prestativa e explicando tudo com muita clareza e paciência, com certeza fiz a escolha certa para ser minha orientadora,

ao meu co-orientador, Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho, por todo o apoio, suporte, auxílio, ajuda e contribuição durante esse trabalho, e por ter toda essa energia que nos contagia, nos inspira e nos motiva sempre a buscar melhorar cada vez mais,

ao José Alberto Oliveira, por toda a ajuda que me deu para encontrar um tema de estudo para esse trabalho e pelo apoio que sempre me proporcionou,

ao João Victor Passos Neves Gomes por toda o auxílio na realização de ensaios necessários durante o Mestrado, além de muitas explicações sobre muitas dúvidas que eu tive durante todo esse período,

à todos que me ajudaram nessa dissertação tanto em explicações quanto na realização de ensaios necessários para o desenvolvimento desse trabalho: Prof. Dr. Daniel Thomazini, Luis Felipe de Paula Santos, Larissa Stieven Montagna, Prof. Dr. Jeferson Patrício Nascimento e Prof. Dr. Fabio Roberto Passador,

à empresa Iochpe Maxion pelo apoio e suporte necessários para que esse trabalho pudesse ser realizado,

à todos meus amigos, especialmente Gustavo José Gonçalves Mollica por ter me ajudado durante toda a graduação e também no Mestrado.

“Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá.”

Ayrton Senna

RESUMO

A manufatura aditiva, uma tecnologia que vem ganhando grande popularidade nos últimos anos, permite a produção de peças a partir de modelos 3D. Entre as sete subdivisões atualmente reconhecidas nessa área, conforme o comitê ASTM F42, o grupo de extrusão de material, que utiliza filamentos fundidos, foi o escolhido para este trabalho. Dois tipos de filamentos comerciais foram utilizados: PLA (poli(ácido láctico)) puro e PLA modificado com grafeno. O PLA é um termoplástico biodegradável, enquanto o grafeno, composto por uma única camada de átomos de carbono dispostos em uma estrutura hexagonal, é um excelente condutor térmico e elétrico, além de ser rígido e leve. O objetivo deste trabalho foi caracterizar os filamentos de PLA e PLA/grafeno, produzir amostras desses materiais via manufatura aditiva, e avaliar a influência de parâmetros de impressão 3D na condutividade térmica das amostras impressas. A caracterização dos filamentos foi realizada por meio de diversas técnicas, incluindo: determinação da massa específica, difração de Raios-X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA) e análise termomecânica (TMA).

As análises de massa específica e espectroscopia confirmaram a presença de grafeno no filamento de PLA/grafeno, em uma concentração aproximada de 1% em massa. A temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA e do PLA/grafeno foi semelhante (62°C e 63°C , respectivamente), assim como as temperaturas de fusão (T_m), de 155°C e 156°C , e os valores de entalpia de fusão (28 J/g). Esses resultados indicam que a adição de grafeno não alterou significativamente as T_g e T_m do PLA. A estabilidade térmica do PLA aumentou em 5,39% com a adição do grafeno. A 50°C , o tempo de meia-vida do PLA foi de 28,7 anos, enquanto o PLA/grafeno apresentou um tempo de meia-vida de 58,4 anos. A energia de ativação para o PLA foi de $95,521\text{ kJ/mol}$, enquanto para o PLA/grafeno foi de $100,245\text{ kJ/mol}$, considerando uma perda de massa de 5%. O coeficiente de expansão térmica de ambos os filamentos foi de $87\text{ }\mu\text{m/m}^\circ\text{C}$, mostrando que a adição de grafeno não afetou esse parâmetro.

A condutividade térmica foi maior a 25°C do que a 60°C para todas as condições de impressão estudadas, sendo a maior condutividade observada na condição com velocidade de viagem alterada. No entanto, a adição de grafeno não aumentou a condutividade térmica da matriz polimérica, sugerindo uma interação limitada ou inexistente entre o grafeno e a matriz de PLA. Conclui-se que, embora o grafeno tenha aumentado o tempo de vida útil estimado para o PLA em 104%, baseado na cinética de decomposição térmica, não houve um ganho significativo nos valores de condutividade térmica para os filamentos comerciais analisados.

PALAVRAS-CHAVE: Grafeno; Poli(ácido láctico); Manufatura Aditiva; Condutividade Térmica; Nanotecnologia.

ABSTRACT

Additive manufacturing, a technology that has gained significant popularity in recent years, allows the production of parts from 3D models. Among the seven subdivisions currently recognized in this field, according to the ASTM F42 committee, the material extrusion group, which uses fused filaments, was chosen for this study. Two types of commercial filaments were used: pure PLA (poly(lactic acid)) and PLA modified with graphene. PLA is a biodegradable thermoplastic, while graphene, composed of a single layer of carbon atoms arranged in a hexagonal structure, is an excellent thermal and electrical conductor, in addition to being stiff and lightweight. The objective of this work was to characterize the PLA and PLA/graphene filaments, produce samples of these materials via additive manufacturing, and evaluate the influence of 3D printing parameters on the thermal conductivity of the printed samples. The filaments were characterized using various techniques, including: specific mass determination, X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), and thermomechanical analysis (TMA). Specific mass and spectroscopy analyses confirmed the presence of graphene in the PLA/graphene filament, with an approximate concentration of 1% by mass. The glass transition temperature (T_g) of PLA and PLA/graphene was similar (62°C and 63°C, respectively), as were the melting temperatures (T_m), at 155°C and 156°C, and the enthalpy values (28 J/g). These results indicate that the addition of graphene did not significantly alter the T_g and T_m of PLA. The thermal stability of PLA increased by 5.39% with the addition of graphene. At 50°C, the half-life of PLA was 28.7 years, while PLA/graphene had a half-life of 58.4 years. The activation energy for PLA was 95.521 kJ/mol, and for PLA/graphene, it was 100.245 kJ/mol, considering a 5% mass loss. The thermal expansion coefficient of both filaments was 87 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$, indicating that the addition of graphene did not affect this parameter. Thermal conductivity was higher at 25°C than at 60°C for all printing conditions studied, with the highest conductivity observed under altered travel speed conditions. However, graphene did not increase the thermal conductivity of the polymer matrix, suggesting limited or no interaction between graphene and the PLA matrix. It is concluded that, while graphene increased the estimated lifetime by 104%, based on the thermal decomposition kinetics, there was no significant improvement in the thermal conductivity values for the commercial filaments analyzed.

KEYWORDS: Graphene; Poly(lactic acid); Additive Manufacturing; Thermal Conductivity; Nanotechnology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do grafeno.....	21
Figura 2 - Condutividade térmica de alguns materiais.	23
Figura 3 - Processo de obtenção de grafeno a partir do SiC.....	25
Figura 4 - Representação de um processo CVD.....	26
Figura 5 - Aplicações do grafeno em diversas áreas.	27
Figura 6 - Imagem de um supercapacitor de grafeno.	28
Figura 7 - Propriedades do grafeno x aplicações em energia.	29
Figura 8 - Estrutura molecular do PLA.	30
Figura 9 - Obtenção do PLA a partir do ácido láctico e do lactídeo.	32
Figura 10 - Estrutura das moléculas de lactonas.	32
Figura 11 - Condutividade térmica do compósito PLA/PCL/grafeno.....	35
Figura 12 - Condutividade térmica de compósitos de PLA/PCL em função da porcentagem de grafeno.	36
Figura 13 - Primeira impressora 3D a ser comercializada, SLA-1.....	37
Figura 14 - Etapas do processo de Manufatura Aditiva.	38
Figura 15 - Conversão do modelo CAD para STL.....	38
Figura 16 - Precisão da impressão 3D conforme a quantidade de triângulos na malha geométrica.	39
Figura 17 - Manufatura subtrativa(A) <i>versus</i> aditiva(B).	40
Figura 18 - Modelo de uma impressora 3D com tecnologia de extrusão.	41
Figura 19 – Alguns polímeros utilizados na manufatura aditiva.....	43
Figura 20 - Ferramenta construída com manufatura aditiva com fibra de carbono.	45
Figura 21 - Gabaritos impressos com manufatura aditiva utilizados em empresas automotivas.....	46
Figura 22 - Ferramenta construída com manufatura aditiva com fibra de carbono.	46
Figura 23 - Peça impressa em manufatura aditiva para proteção de roda.	47
Figura 24 - Busca do termo "3D Printing".	48
Figura 25 - Busca do termo "Additive Manufacturing".	48
Figura 26 - Algumas variáveis no processo de manufatura aditiva.....	49
Figura 27 - Dois tipos de preenchimento possíveis na impressão 3D.	49
Figura 28 - Exemplo de alguns níveis de porcentagem de preenchimento.	50
Figura 29 -Tipos de orientação de impressão 3D.	52

Figura 30 – Fluxograma dos ensaios realizados nesta dissertação.....	53
Figura 31 - Filamento comercial de PLA de cor preta fabricado pela Voolt3D.	54
Figura 32 - Filamento comercial de PLA/grafeno de cor preta fabricado pela Voolt3D.	55
Figura 33 - Impressora 3D marca <i>Flash Forge</i> modelo <i>Creator Pro 2</i>	55
Figura 34 - Equipamento utilizado para medição de massa específica.	56
Figura 35 - Equipamento para realização de DRX (<i>D8 Advance Eco</i>).	56
Figura 36 - Equipamento utilizado para a realização do ensaio de MEV.	57
Figura 37 - Equipamento para realização de DSC (TA, modelo Q20).....	58
Figura 38 – Equipamento usado para realização do ensaio de TGA.....	59
Figura 39 - Equipamento usado no ensaio de TMA.....	59
Figura 40 - Equipamento utilizado para realização do ensaio de Raman.....	60
Figura 41 - Equipamento de ensaio de condutividade térmica.....	61
Figura 42 - Peças impressas utilizadas para o ensaio de condutividade térmica.....	62
Figura 43 - Difratograma de raios-X para o filamento de PLA.....	65
Figura 44 - Difratograma de raios-X para o filamento de PLA/grafeno.	65
Figura 45 – Espectro Raman do filamento comercial de PLA, região: DG(a) e 2D(b).	69
Figura 46 - Espectro Raman do filamento comercial de PLA/grafeno, região 2: DG (a) e 2D (b).....	69
Figura 47 - Imagem de MEV para o filamento comercial de PLA/grafeno (2.000x).	71
Figura 48 - Imagem de MEV para o filamento comercial de PLA/grafeno (5.000x).	71
Figura 49 - Curvas de DSC referentes ao primeiro aquecimento dos filamentos comerciais de PLA e de PLA/grafeno.	73
Figura 50 – Curvas de DSC de resfriamento dos filamentos comerciais de PLA e PLA/grafeno.	74
Figura 51 – Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento dos filamentos comerciais de PLA e PLA/grafeno.	76
Figura 52 - Curvas de TGA dos filamentos de PLA e de PLA/grafeno realizados em atmosfera de nitrogênio.	77
Figura 53 - Curvas de DTG dos filamentos de PLA e de PLA/grafeno realizados em atmosfera de nitrogênio.	78
Figura 54 - Curvas de TGA realizadas em diferentes taxas de aquecimento em atmosfera de nitrogênio para o filamento comercial de PLA.	80

Figura 55 - Curvas de TGA realizadas em diferentes taxas de aquecimento em atmosfera de nitrogênio para o filamento comercial de PLA/grafeno.	81
Figura 56 - Curvas de DTG realizadas em diferentes taxas de aquecimento em atmosfera de nitrogênio para o filamento comercial de PLA.	81
Figura 57 - Curvas de DTG realizadas em diferentes taxas de aquecimento em atmosfera de nitrogênio para o filamento comercial de PLA/grafeno.	82
Figura 58 - Curvas isoconversionais obtidas pelo método de O-W-F para o filamento PLA.	82
Figura 59 - Curvas isoconversionais obtidas pelo método de O-W-F para o filamento de PLA/grafeno.	83
Figura 60 - Tempo de meia vida em função da temperatura para os filamentos de PLA (curva em azul) e PLA/grafeno (curva em laranja).	85
Figura 61 - Curva de TMA dos filamentos de PLA e PLA/grafeno.....	86
Figura 62 - Valores de condutividade térmica obtidos para as amostras de PLA impressas com diferentes parâmetros.....	89
Figura 63 - Valores de condutividade térmica obtidos para as amostras de PLA/grafeno impressas com diferentes parâmetros.	89
Figura 64 - Comparação dos valores de condutividade térmica obtidos as amostras de PLA e PLA/grafeno medidos em 25°C e 60°C.....	92
Figura 65 - Valores de condutividade térmica para as amostras de PLA e PLA/grafeno na condição 1(P) de impressão.....	93
Figura 66 - Valores de condutividade térmica para as amostras de PLA e PLA/grafeno na condição 2(FPA) de impressão.....	94
Figura 67 - Valores de condutividade térmica para as amostras de PLA e PLA/grafeno na condição 3(VVA) de impressão.	95
Figura 68 - Valores de condutividade térmica para as amostras de PLA e PLA/grafeno na condição 4(TEA) de impressão.	95
Figura 69 - Valores médios de condutividade térmica para as amostras de PLA e PLA/grafeno medidos a 25°C e 60°C.....	96
Figura 70 - Exemplo de curva de TGA e DTG.	110
Figura 71 - Representação da temperatura Tg.....	112
Figura 72 - Técnica de análise termomecânica (TMA) para determinar a Tg.	113
Figura 73 - Condutividade térmica de alguns materiais.....	114

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Materiais comerciais utilizados na manufatura aditiva.	42
Quadro 2 - Propriedades mecânicas de alguns polímeros.	44
Quadro 3 - Especificações técnicas do filamento comercial PLA.....	54
Quadro 4 - Especificações técnicas do filamento comercial PLA/grafeno.	54
Quadro 5 - Constantes de integração numérica	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas e térmicas do PLA.....	31
Tabela 2 - Características dos principais termoplásticos utilizados na impressão 3D.	44
Tabela 3 - Condição de impressão de cada amostra de PLA.....	62
Tabela 4 - Condição de impressão de cada amostra de PLA/grafeno.	62
Tabela 5 - Massa específica para os filamentos de PLA e de PLA/grafeno.....	63
Tabela 6 - Comparação dos valores das bandas de PLA obtidos na dissertação com os valores da literatura.	68
Tabela 7 - Comparação dos valores das bandas de PLA/grafeno obtidos na dissertação com os valores da literatura.	68
Tabela 8 - Eventos térmicos resultantes dos ensaios de DSC.	76
Tabela 9 - Energia de ativação do PLA e PLA/grafeno	83
Tabela 10 - Resultados do ensaio de condutividade térmica realizado a 25°C e 60°C para as amostras de PLA e de PLA/grafeno impressas com diferentes parâmetros.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAD	<i>Computer Aided Manufacturing</i>
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Derivada da termogravimetria ou termogravimetria diferencial
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PC	Polycarbonato
PCL	Policaprolactona
PEI	Poli (éter imida)
PLA	Poli (ácido láctico)
STL	<i>Standard Triangle Language</i>
TGA	Análise termogravimétrica ou termogravimetria
TMA	Análise termomecânica
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
UNIFEI	Universidade Federal de Itajubá

LISTA DE SÍMBOLOS

A	fator pré exponencial
Å	angstrom
a	aproximação de Doyle obtido da Tabela 9
b	valor da Tabela 9 (Constantes de integração numérica)
$d\alpha/dT$	taxa de mudança de α com T
E_1	derivada de Doyle
E	energia de ativação
exp	número exponencial de Euler
k	condutividade térmica
q''	fluxo de calor
R	constante gasosa
T	temperatura absoluta (K)
α	fração reativa
β	taxa de aquecimento
λ	comprimento de onda da radiação incidente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	JUSTIFICATIVA	18
1.2	OBJETIVOS	19
1.2.1	Objetivos gerais	19
1.2.2	Objetivos específicos	19
2	REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1	GRAFENO	21
2.1.1	Formas de obtenção do grafeno	24
2.1.1.1	Esfoliação micromecânica	24
2.1.1.2	Esfoliação química em fase líquida do óxido de grafeno	24
2.1.1.3	Crescimento de grafeno epitaxial em SiC	25
2.1.1.4	Deposição química da fase vapor (CVD)	25
2.1.2	Aplicações do grafeno	26
2.1.3	Grafite	29
2.2	POLI(ÁCIDO LÁCTICO) – PLA	30
2.2.1	Definição e propriedades do PLA	30
2.2.2	Produção do PLA	31
2.2.3	Aplicações do PLA	32
2.2.4	Compósito grafeno e PLA	33
2.3	MANUFATURA ADITIVA	36
2.3.1	Breve histórico da Manufatura Aditiva	36
2.3.2	Conceito e tipos de Manufatura Aditiva	38
2.3.3	Manufatura Aditiva na indústria automotiva	45
2.3.4	Evolução da popularidade da Manufatura Aditiva	47
2.3.5	Variáveis de impressão no processo de Manufatura Aditiva	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1	MATERIAIS	53
3.2	EQUIPAMENTOS	55
3.3	PRODUÇÃO DE AMOSTRAS VIA MANUFATURA ADITIVA	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1	MASSA ESPECÍFICA	63

4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	64
4.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	66
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	69
4.5	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	71
4.5.1	Primeiro aquecimento	72
4.5.2	Resfriamento	74
4.5.3	Segundo aquecimento	74
4.6	TERMOGRAVIMETRIA	76
4.7	CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA	79
4.8	ANÁLISE TERMOMECAÂNICA (TMA)	85
4.9	CONDUTIVIDADE TÉRMICA	88
5	CONCLUSÕES	98
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS	98
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
	REFERÊNCIAS	100
	ANEXO A – PROPRIEDADES / CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS	110

1 INTRODUÇÃO

No decorrer dos anos 70, os polímeros começaram a ser utilizados com maior frequência na indústria automotiva, principalmente devido ao incremento de investimentos no setor petroquímico, o que gerou um grande desenvolvimento desses tipos de materiais, aumentando os índices de confiabilidade e gerando inúmeras vantagens sobre os materiais tradicionais, como por exemplo: reduções de peso, de emissão de CO₂, de custos, e de tempo de produção, menores investimentos em manufatura, aumento de resistência à corrosão, possibilidade de designs mais modernos e complexos, excelente processabilidade, veículos mais silenciosos, melhor uso de espaço e aumento na segurança (COMPOSTOS, 2021).

Desta forma, a demanda por polímeros a serem aplicados em soluções provenientes da indústria automotiva modificou consideravelmente nestes últimos anos. A natural evolução do cenário, aliada à necessidade de redução de emissão de CO₂, valorizaram bastante a utilização desse tipo de material. Com a popularização e crescente utilização de carros elétricos no mundo todo e a demanda de adaptação a essa realidade, a necessidade de torná-los mais leves surgiu no mercado, objetivando o aumento da autonomia e, portanto, da eficiência. Um dos métodos para alcançar esse objetivo é a redução do peso do veículo, estudando a sua construção com a utilização de materiais não metálicos, onde os polímeros se destacam, principalmente, os que são reforçados com fibras contínuas, fibras curtas, materiais grafênicos, entre outros (COMPOSTOS, 2021).

A indústria automotiva, além do foco na utilização de polímeros, tem buscado cada vez mais a utilização da manufatura aditiva, que é um método que revolucionou a forma de produção de peças, permitindo o desenvolvimento de produtos de uma maneira rápida, sem a necessidade de moldes. Essa tecnologia possui algumas vantagens se comparada com os processos convencionais, como por exemplo: versatilidade, redução de custos, agilidade de produção, etc (TOTVS, 2022).

Dentre os polímeros atualmente disponíveis, um que vem se destacando principalmente por sua utilização na manufatura aditiva é o PLA, que é um poliéster alifático biodegradável, originário principalmente de recursos renováveis, possuindo uma alta rigidez (resistência à flexão de 103MPa), elevada resistência mecânica (50 MPa) e versatilidade para ser utilizada em várias aplicações (CAMBRAIA *et al.*, 2020; TIENE *et al.*, 2022; WISHBOX, 2021), porém o PLA puro possui restrições em relação às aplicações que exigem uma boa condutividade térmica.

Outro material que tem se destacado é o grafeno, considerado como o bloco fundamental de todas as formas gráficas do carbono, contendo uma única camada de átomos de carbono, possuindo excelentes propriedades físicas, como módulo de elasticidade extremamente elevado, condutividade térmica elevada, sendo maior que 5.000 W/m.K (HUANG *et al.*, 2020), alta resistência mecânica, sendo 130 GPa (SHEN; OYADIJI, 2020), alta mobilidade eletrônica, dentre outras. Devido ao fato de possuir todas as vantagens citadas anteriormente, esse material tem sido empregado em várias aplicações, como em materiais de armazenamento de energia, dispositivos eletrônicos, nanocompósitos, etc (PATTNAIK e SUTAR, 2019). O grafeno também tem sido utilizado em compósitos com o PLA, que é utilizado inclusive nessa dissertação de Mestrado.

No que tange o setor automotivo, o grafeno também possui diversas aplicações, como por exemplo: uso em baterias, projetos relacionados à motores elétricos e/ou híbridos, *smart* materiais (substituindo metais e aços por polímeros aditivados de grafeno) e revestimentos/tintas (proporcionando maior resistência ao desgaste e menor atrito) (TURBOGARAGE, 2022).

Estudos recentes têm demonstrado que a elaboração de nanocompósitos de PLA com grafeno é promissora para a obtenção de melhores propriedades mecânicas de peças produzidas a partir do método de manufatura aditiva (CAMBRAIA et al., 2020).

1.1 JUSTIFICATIVA

A crescente demanda por veículos mais eficientes e sustentáveis está impulsionando a inovação na indústria automotiva, particularmente no desenvolvimento de materiais avançados que possam melhorar o desempenho, a durabilidade e a eficiência energética dos veículos. Nesse contexto, os compósitos poliméricos aditivados com materiais funcionais, como o grafeno, têm emergido como uma solução promissora devido às suas propriedades excepcionais.

O polímero ácido láctico (PLA), como mencionado, é um polímero biodegradável derivado de recursos renováveis, amplamente utilizado em diversas aplicações industriais devido à sua compatibilidade ambiental e boas propriedades mecânicas. No entanto, o PLA puro possui limitações em termos de condutividade térmica, restringindo sua aplicabilidade em componentes que requerem eficiente dissipação de calor. A adição de grafeno ao PLA pode potencialmente superar essas limitações, proporcionando um material com melhor condutividade térmica, além de manter ou melhorar suas propriedades mecânicas.

A justificativa para este estudo reside na necessidade de desenvolver materiais mais eficientes e sustentáveis para a indústria automotiva e outras áreas. A caracterização detalhada dos filamentos de PLA/grafeno permitirá uma melhor compreensão de como os nanomateriais podem ser incorporados aos polímeros para melhorar suas propriedades. Além disso, a avaliação da influência dos parâmetros de impressão 3D fornecerá *insights* valiosos para otimizar o processo de fabricação, indicando condições de impressão que aumentam a condutividade térmica de compósitos de PLA/grafeno, garantindo peças com desempenho superior. Este trabalho contribuirá para o avanço da tecnologia de manufatura aditiva e o desenvolvimento de novos materiais compósitos, alinhando-se às demandas de inovação e sustentabilidade da indústria automotiva.

A realização deste trabalho é, portanto, justificável pela sua potencial contribuição para o desenvolvimento de materiais avançados que atendam às demandas atuais da indústria automotiva por eficiência térmica, redução de peso e sustentabilidade, ao mesmo tempo em que explora as possibilidades e facilidades oferecidas pela fabricação aditiva.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivos gerais

O objetivo do presente trabalho é caracterizar um filamento comercial de PLA modificado com grafeno comparando suas propriedades térmicas com um filamento de PLA puro. Tais filamentos foram utilizados na fabricação de amostras (corpos de prova) com e sem grafeno via impressão 3D avaliando a influência de alguns parâmetros de impressão na processabilidade e na condutividade térmica do compósito obtido.

1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar os filamentos de PLA e PLA/grafeno por meio da massa específica, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termomecânica (TMA), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia Raman;
- Realizar o estudo da cinética de decomposição térmica do filamento de PLA/grafeno comparando com o PLA puro (verificando se houve mudanças na energia de ativação e no tempo de vida do filamento com grafeno);

- Avaliar a variação da temperatura de transição vítrea e do coeficiente de expansão térmica linear do filamento de PLA/grafeno;
- Produzir amostras (corpos de prova) por manufatura aditiva com filamentos de PLA e PLA/grafeno;
- Analisar e avaliar se existe influência de alguns parâmetros de processamento (formato de preenchimento / velocidade de viagem / temperatura do extrusor) na produção de amostras de PLA/grafeno que reflitam na condutividade térmica dos compósitos produzidos.

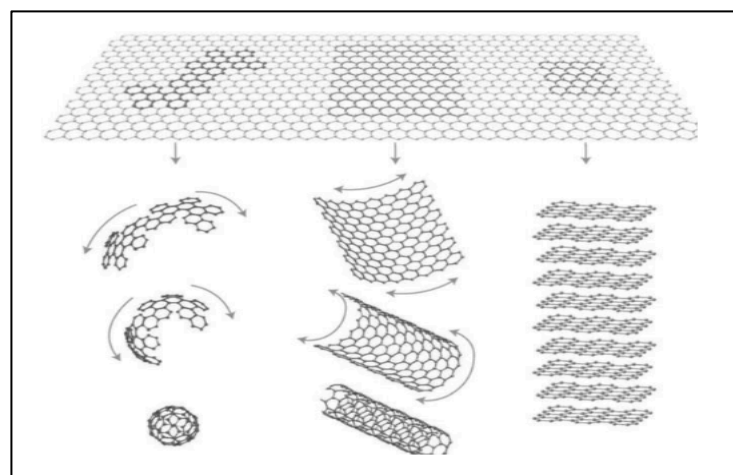
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 GRAFENO

Na década de 60 já se conhecia a estrutura do grafeno e este já tinha sido isolado, porém, no ano de 2004, os professores André K. Geim e Konstantin Novoselov, que eram líderes de um grupo de pesquisa da Universidade de Manchester, mediram experimentalmente o grafeno e comprovaram suas propriedades excepcionais, após terem conseguido isolar pequenos fragmentos de monocamadas constituídas de grafeno, a partir do grafite. Esses professores, em 2010, receberam o Prêmio Nobel de Física, devido à relevância e importância da descoberta (MARION, B; HASAN, N, 2016).

O grafeno é o material mais fino conhecido, possuindo uma estrutura cristalina hexagonal formada por apenas uma camada de átomos de carbono com hibridização sp^2 , conforme pode ser verificado na Figura 1 (VIEIRA SEGUNDO, J; VILAR, E, 2016). O grafeno é a estrutura básica na formação de algumas formas alotrópicas do carbono. A primeira estrutura, da esquerda para a direita, é o fulereno, que consiste em uma esfera formada por grafeno. A segunda estrutura é um nanotubo de carbono, que possui formato cilíndrico. A terceira e última estrutura apresentada na Figura 1 é o grafite, que é composto por inúmeras (mais de 90) camadas de grafeno (VIEIRA SEGUNDO, J; VILAR, E, 2016).

Figura 1 - Estrutura do grafeno.



Fonte: Vieira Segundo, J; Vilar, E (2016).

Conforme a norma ISO TS 21356-1 (2021), o grafeno e os materiais relacionados ao grafeno (MRG), podem ter a seguinte classificação, de acordo com suas características:

Grafeno: Uma camada de átomos de carbono sendo cada átomo ligado a três átomos vizinhos em uma estrutura de favo de mel. É um bloco importante na constituição de muitos nano-objetos de carbono. Como o grafeno contém apenas 1 camada de átomos, também é chamado de monocamada ou grafeno de camada única, tendo abreviação “1G”, com o objetivo de distingui-lo de grafenos de duas camadas “2G” e grafeno de poucas camadas “FLG”.

Grafite: Forma alotrópica do carbono, consiste em camadas de grafeno empilhadas paralelamente em uma forma tridimensional, cristalina e de longo alcance. Há duas formas de empilhamento diferentes: hexagonal e romboédrica.

Grafeno duas camadas: Material bidimensional que consiste em duas camadas empilhadas de grafeno

Grafeno de poucas camadas: Material bidimensional que consiste em 3 a 10 camadas empilhadas de grafeno

Nanoplaca de grafeno: Consiste em camadas de grafeno. A sigla para esse material é GNP. A espessura desse material varia de 1nm a 3nm e as dimensões laterais variam de 100nm a 100 μ m.

Óxido de grafeno: Grafeno modificado quimicamente, gerado a partir da oxidação e esfoliação do grafite, causando extensa modificação oxidativa do plano basal.

Óxido de grafeno reduzido: Oxigênio reduzido contendo óxido de grafeno. Pode ser produzido por métodos químico, térmico, micro-ondas, fotoquímico, foto-térmico ou microbiano/bacteriano ou por esfoliação de óxido de grafite reduzido.

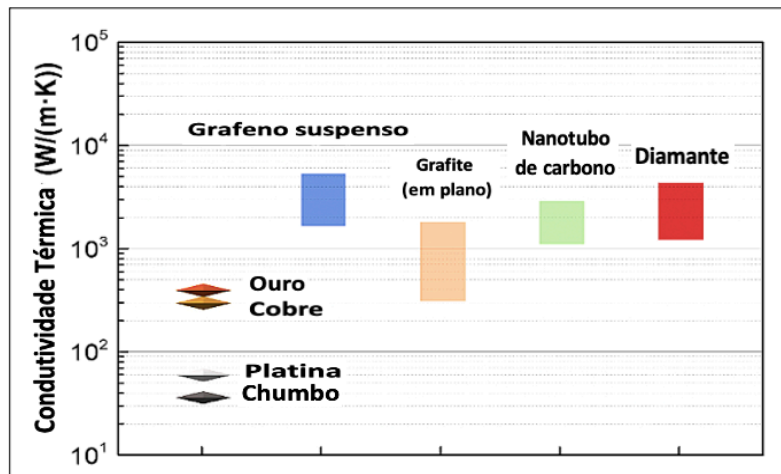
O grafeno é um nanomaterial que atualmente está sendo muito estudado nas mais variadas áreas do conhecimento. O grafeno monocamada ou grafeno de camada única, possui excelentes propriedades térmicas, elétricas, ópticas, mecânicas e físico-químicas, podendo ser aplicado em muitos locais diferentes, inclusive em dispositivos eletrônicos e células de energia solar. O grafeno monocamada ou grafeno de camada única possui uma resistência mecânica maior que a do aço (VIEIRA SEGUNDO; VILAR, 2016). O limite de resistência à tração desse tipo de grafeno pode atingir o valor teórico de 130 GPa (SHEN; OYADIJI, 2020). A título de comparação, o aço SAE 4140, que é um aço cromo-molibdênio, possui um limite de resistência à tração de 0,65GPa (AÇOS ROMAN, 2023).

O grafeno monocamada ou grafeno de camada única possui mobilidade eletrônica mais elevada que o silício, e sua utilização como um material integrante dos eletrodos de uma bateria, por exemplo, pode solucionar as limitações tanto das baterias como dos supercapacitores convencionais (VIEIRA SEGUNDO, J; VILAR, E, 2016).

Dentre as propriedades mencionadas anteriormente, destaca-se a condutividade térmica, que é um dos focos deste estudo. No presente trabalho, a condutividade térmica é avaliada em uma matriz polimérica produzida por manufatura aditiva. O grafeno monocamada ou grafeno de camada única possui condutividade térmica extremamente elevada, maior que 5.000 W/m.K (HUANG *et al.*, 2020), sendo provável que seja a maior dentre os materiais conhecidos atualmente.

Pode-se observar, com base na Figura 2, a comparação da condutividade térmica de uma folha de grafeno em relação a algumas estruturas de carbono e outros metais. O grafeno possui maior condutividade térmica que os materiais apresentados na imagem, que são: diamante, nanotubo de carbono, grafite, ouro, cobre, platina e chumbo (HUANG *et al.*, 2020).

Figura 2 - Condutividade térmica de alguns materiais.



Fonte: Adaptado de HUANG *et al.* (2020).

A condutividade térmica do grafeno, varia de acordo com a fronteira da partícula de grafeno. O aumento do tamanho da partícula ou da densidade de nucleação resulta em uma maior condutividade térmica. Em um estudo realizado por Cai *et al* (2021), observou-se um aumento na condutividade térmica de 610 W/m·K para 5.230 W/m·K com o aumento da partícula. Isso sugere que o grafeno policristalino sintetizado com alta densidade de nucleação também apresentará um aumento na condutividade térmica. Portanto, a exploração e o desenvolvimento de novos métodos para produzir grafeno com grãos maiores ou alta densidade de nucleação, além da técnica CVD (Deposição Química de Vapor), representam uma área de grande potencial no futuro. Estudos têm sido realizados com o intuito de relacionar a condutividade térmica do grafeno com as observadas em seus compósitos poliméricos, como por exemplo, em PLA (poli(ácido láctico)) e PCL (poli(caprolactona)) (CAI *et al.*, 2021).

2.1.1 Formas de obtenção do grafeno

As formas de obtenção do grafeno podem ser divididas em 2 tipos: *top-down* e *bottom-up*. Os processos *top-down* são relacionados com a fragmentação da matéria-prima do grafeno até que seja atingida a escala necessária para obtenção dele. Exemplos de processo *top-down* são os métodos de esfoliação micromecânica e química do grafite. Os processos *bottom-up*, por sua vez, estão relacionados com a síntese do material a partir de moléculas de carbono simples, como etanol e metano. Exemplos de processo *bottom-up* são CVD e crescimento epitaxial (GOMES; MATSUSHIMA; BALDAN, 2014).

De acordo com Alencar e Santana(2016), dentre os diferentes métodos de obtenção de grafeno, pode-se destacar quatro métodos principais: esfoliação micromecânica e esfoliação química em fase líquida (processos *top-down*) e crescimento de grafeno epitaxial em SiC e decomposição química da fase vapor – CVD (processos *bottom-up*). A seguir serão detalhados cada um desses processos.

2.1.1.1 Esfoliação micromecânica

Esse é o método mais conhecido de obtenção de grafeno, que foi utilizado em 2004 no momento de sua descoberta pelos pesquisadores. O método consiste em aplicar uma fita adesiva no grafite, para que se possa grudar e desgrudar continuamente essa fita adesiva. Esse movimento quebra as ligações de van der Waals que existem nas camadas do grafite, permitindo a obtenção do grafeno. A força necessária para que seja realizado esse processo é cerca de $300 \text{ nN}/\mu\text{m}^2$, necessitando de uma fita adesiva, um ambiente limpo para realização da atividade, pedaços de grafite e substrato de óxido de silício (SANTOS; SOUZA, 2019).

É importante ressaltar que esse processo de obtenção de grafeno é recomendado para ser utilizado apenas em ambiente laboratorial, não sendo utilizado em escala comercial (ALENCAR; SANTANA, 2016).

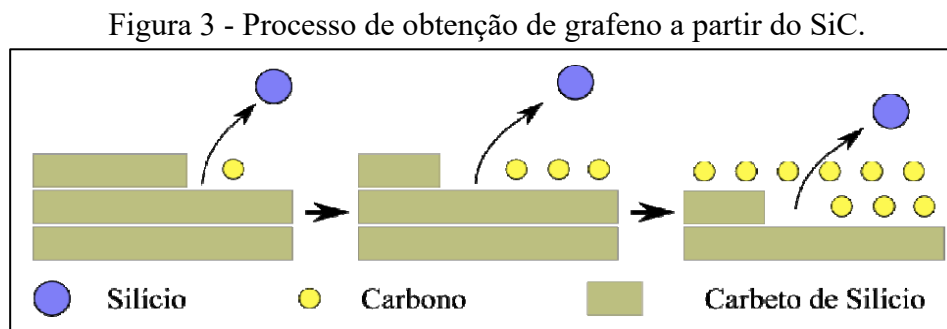
2.1.1.2 Esfoliação química em fase líquida do óxido de grafeno

Enquanto a esfoliação mecânica utiliza o atrito para gerar a quebra das ligações químicas, promovendo a obtenção do grafeno, o método de esfoliação química utiliza reagentes químicos. O método citado consiste na utilização de uma solução constituída de ácido sulfúrico, permanganato de potássio na temperatura de 45°C e nitrato de sódio. O grafite deve ficar nessa solução durante aproximadamente duas horas, em meio aquoso, sendo que a dispersão do grafite é obtida após sucessivas lavagens com água. Após esse

processo, realiza-se a etapa de redução química, permitindo, assim, a obtenção do grafeno (SANTOS; SOUZA, 2019).

2.1.1.3 Crescimento de grafeno epitaxial em SiC

Esse método consiste em se adicionar uma amostra de carbeto de silício (SiC) em um forno contendo argônio a uma pressão atmosférica. Após isso, faz-se o aquecimento do forno em uma temperatura entre 1500°C a 2000°C. Feito isso, o silício sofre o processo de sublimação, ou seja, transforma-se do estado sólido diretamente para o estado gasoso, permanecendo o carbono no substrato, no qual se recompõe, formando as monocamadas de grafeno (ALENCAR; SANTANA, 2016). A Figura 3 ilustra esse processo.

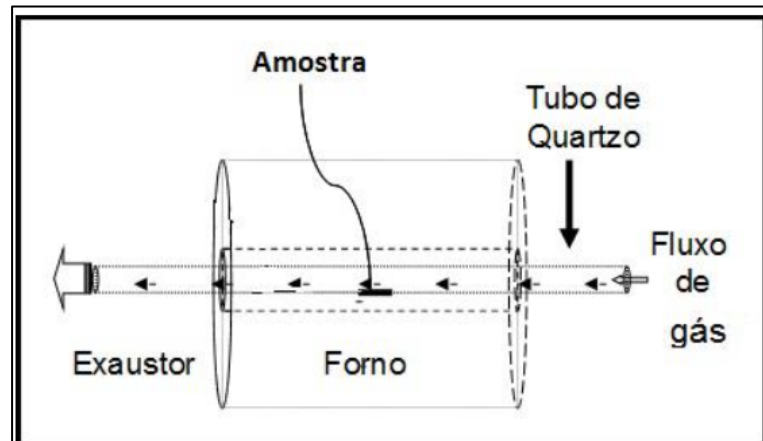


Fonte: Alencar; Santana (2016).

2.1.1.4 Deposição química da fase vapor (CVD)

Esse processo consiste na aplicação de gases de hidrogênio e argônio na superfície do cobre realizando, assim, um tratamento térmico que aumentará o tamanho dos grãos de cobre, o que resultará numa superfície mais homogênea. Concluída essa etapa, adiciona-se um gás carbonáceo, que pode ser benzeno, acetileno, metano, etileno ou um outro gás com as mesmas características, no forno CVD. O gás, por sua vez, adere no metal catalisador (substrato), devido ao fato de ter sido depositado a baixa pressão e altas temperaturas. Após o desenvolvimento da folha de grafeno, o forno é resfriado, para que o grafeno possa ser retirado (ALENCAR; SANTANA, 2016). A Figura 4 ilustra melhor esse processo de obtenção de grafeno. Uma desvantagem desse processo de fabricação é a limitação da folha de grafeno que é produzida, pois ela depende do tamanho da superfície de cobre (ALENCAR; SANTANA, 2016).

Figura 4 - Representação de um processo CVD.



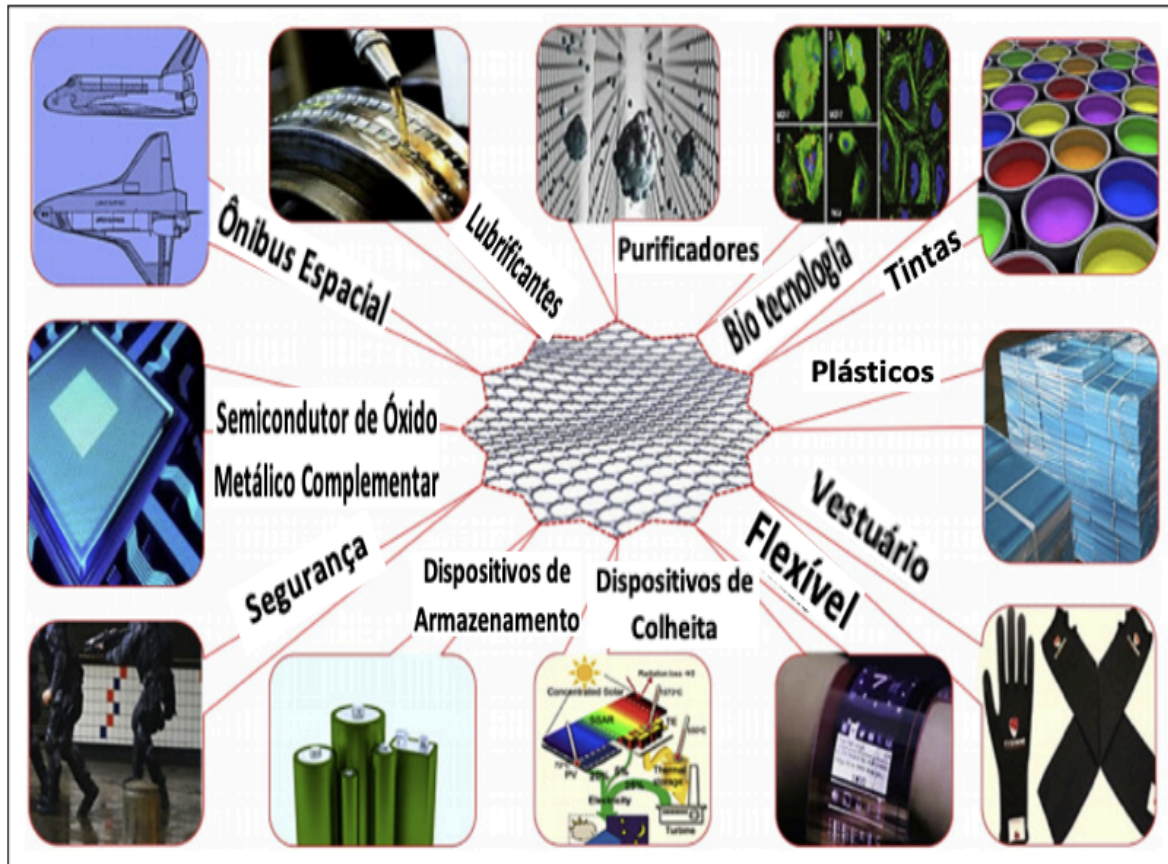
Fonte: Alencar; Santana (2016).

2.1.2 Aplicações do grafeno

As excelentes propriedades que o grafeno possui também fazem com que este material seja possível de ser utilizado em várias áreas, principalmente devido aos seus atributos e vantagens no que se refere aos seus comportamentos térmico, eletrônico e mecânico. Algumas aplicações relacionadas a essas propriedades estão relacionadas às células de energia solar, em eletrodos flexíveis e transparentes. Este material também pode ser aplicado em sensores de pressão, ressonadores e transistores de efeito de campo (REIS; PALACIO, 2021).

O grafeno possui diversas aplicações nas mais variadas áreas, como por exemplo: nanoengenharia, nanoquímica, nanobiologia, saúde, energia, indústria automobilística, de defesa, aviação, mercado têxtil, etc (MARION; HASAN, 2016). A Figura 5 apresenta algumas aplicações atribuídas ao grafeno.

Figura 5 - Aplicações do grafeno em diversas áreas.

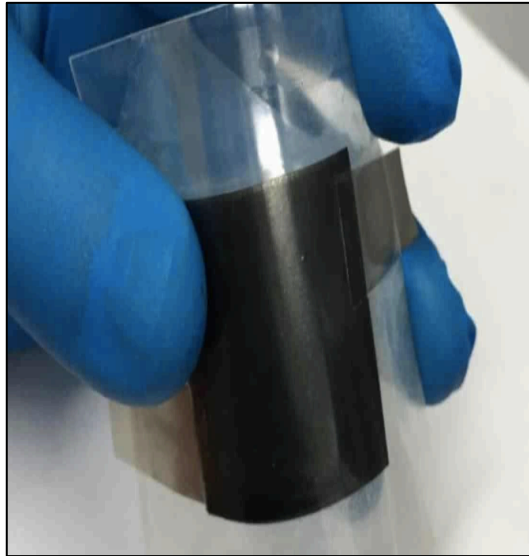


Fonte: Adaptado de Santos, Souza (2019).

Uma das aplicações do grafeno que chama a atenção e se destaca bastante, principalmente no setor automotivo, é em relação à possibilidade de criação de supercapacitores, como foi feito pelo Instituto de Ciência e Tecnologia Gwangju na Coreia. Esses supercapacitores armazenam uma quantidade de energia tão grande que as baterias podem carregar e descarregar em apenas 16 segundos e manter a carga por 10.000 vezes sem que haja uma redução expressiva de sua capacidade. Essa aplicação tem um potencial muito grande para ser utilizado em veículos elétricos de bateria que suportam a reutilização e recuperação de energia que é geralmente descartada quando os freios desaceleram o veículo (REIS; PALACIO, 2021).

A Figura 6 mostra um supercapacitor de grafeno, para melhor entendimento e ilustração.

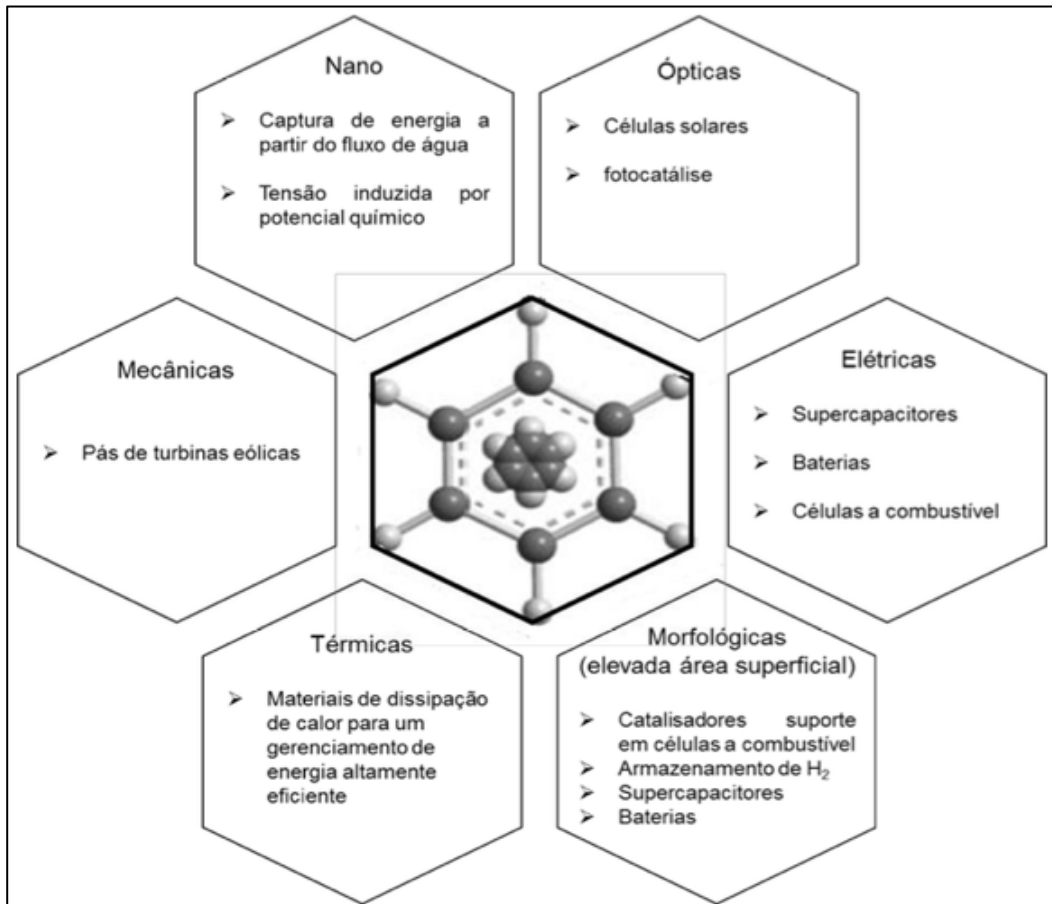
Figura 6 - Imagem de um supercapacitor de grafeno.



Fonte: Reis, Palacio (2021).

O grafeno, devido às suas propriedades excepcionais, encontra diversas aplicações na área de energia. Opticamente, o grafeno é transparente e altamente condutor, permitindo sua utilização em células solares e telas sensíveis ao toque, onde atua como eletrodo transparente, melhorando a eficiência na coleta de luz solar e na interação com dispositivos eletrônicos. Eletricamente, o grafeno possui alta mobilidade eletrônica, o que o torna ideal para o desenvolvimento de baterias e supercapacitores. Em baterias de íons de lítio, por exemplo, o grafeno é usado para aumentar a capacidade de armazenamento e acelerar os tempos de carga e descarga. Mecanicamente, o grafeno é extremamente resistente e flexível, proporcionando resistência e durabilidade a dispositivos de armazenamento de energia flexíveis e portáteis. Além disso, a alta condutividade térmica do grafeno ajuda a dissipar o calor gerado em dispositivos eletrônicos, aumentando a eficiência e a vida útil das baterias e outros componentes energéticos. Essas propriedades combinadas fazem do grafeno um material promissor para revolucionar a eficiência e a performance em diversas aplicações energéticas (VIEIRA SEGUNDO; VILAR, 2016). A Figura 7 evidencia aplicações do grafeno na área de energia em relação a suas propriedades.

Figura 7 - Propriedades do grafeno x aplicações em energia.



Fonte: Vieira Segundo, J; Vilar, E (2016).

2.1.3 Grafite

O grafite é a matéria-prima da qual o grafeno é obtido (nos processos *top-down*) e é importante destacar suas reservas mundiais e a sua produção mundial.

No ano de 2019, as reservas de grafite somaram o valor de 300 milhões de toneladas no mundo todo, nos quais a Turquia está em primeiro lugar, com o equivalente a 30% das reservas mundiais. Em segundo lugar encontra-se a China, com uma participação de 24,3%. O Brasil ocupa a terceira colocação dos países com maior reserva de grafite do mundo, com um valor de 24%, ou seja, com 72 milhões de toneladas de reservas de grafite (JACOB, 2020). Apesar da Turquia ser o país com maior reserva mundial de grafite, a sua produção não tem sido tão elevada quanto as suas reservas.

A produção mundial de grafite foi de 1,1 milhões de toneladas, no ano de 2019, sendo que o maior produtor foi a China, com cerca de 63,6%. A segunda colocação foi o Moçambique, com 9,1% e em terceiro lugar destaca-se o Brasil, com 8,7% da produção

mundial de grafite, o que equivale a 95.700 toneladas de grafite produzidas no ano de 2019 (JACOB, 2020).

Atualmente 1 kg de grafite natural custa cerca de um dólar, enquanto, o valor aproximado de 150 gramas de grafeno, custa aproximadamente quinze mil dólares, sendo que esse custo é elevado devido principalmente à dificuldade de sintetizar esse material. Mesmo com essa proporção, espera-se que em uma década, o comércio de grafeno gere um valor aproximado de 1 trilhão de dólares (ALENCAR; SANTANA, 2016).

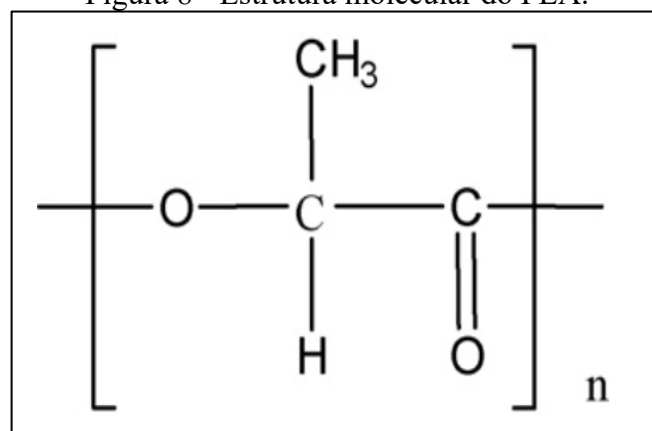
2.2 POLI(ÁCIDO LÁCTICO) – PLA

2.2.1 Definição e propriedades do PLA

O polímero PLA, poli(ácido láctico), é um material biodegradável que é obtido a partir de fontes renováveis, como o açúcar do milho, batata, cana de açúcar, dentre outras fontes. O PLA, para sua produção, se comparado com outros polímeros, demanda menos energia elétrica e água, além de gerar menos gases para o efeito estufa. Essas características têm aumentado a relevância desse material para a fabricação de produtos que contenham um apelo ecológico (NETTO *et al.*, 2017).

O PLA, devido ao fato de não possuir anel aromático em sua estrutura e possuir a presença do grupo éster em sua cadeia principal, é um poliéster alifático (DOMINGOS, 2022). A estrutura molecular do PLA pode ser observada na Figura 8.

Figura 8 - Estrutura molecular do PLA.



Fonte: Maharana, Mohanty and Negi (2009).

O PLA utilizado nesse trabalho foi proveniente da empresa Voolt3D, porém ela não forneceu detalhes das propriedades deste PLA em específico. A título de referência, conforme identificado por Silva e colaboradores (2014), o PLA do tipo 2002D da empresa NatureWorks®, possui um índice de fluidez de 5-7 g/10 min (210 °C / 2,16 kg). A Tabela 1 apresenta as principais propriedades mecânicas e térmicas obtidas para este PLA.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas e térmicas do PLA.

Tipo de propriedade	Característica	Valor
Mecânicas	Módulo de Elasticidade	2,9 GPa
	Resistência ao Impacto	17,5 J/m
	Resistência à Tração máxima	21 MPa
	Alongamento na Ruptura	4%
Térmicas	Temperatura de transição vítrea (T_g)	60 °C
	Temperatura de fusão (T_m)	155 °C
	Grau de cristalinidade (X_c)	21,60%
	Entalpia de fusão (ΔH_f)	20,3 J/g

Fonte: Adaptado de Silva e colaboradores (2014).

2.2.2 Produção do PLA

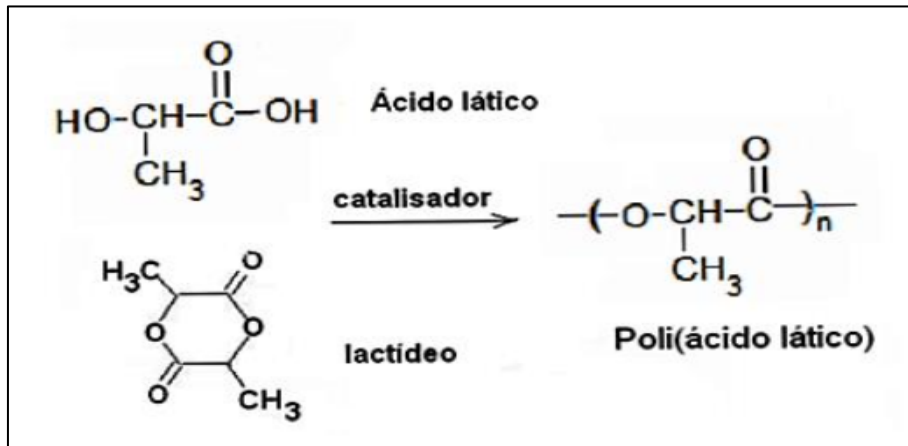
O PLA é um material que pode ser obtido a partir de dois caminhos diferentes: polimerização por abertura do anel de lactídeo e pela policondensação do ácido láctico. Essas duas maneiras podem ser observadas na Figura 9 (OLIVEIRA, 2016).

O processo de obtenção do PLA, que está sendo mais estudado atualmente, é a polimerização por abertura do anel de lactídeo, uma vez que no outro método mencionado, existe um obstáculo que é em relação à extração de água nos primeiros pontos da polimerização, gerando um limite máximo de massa molar que pode ser alcançado (DOMINGOS, 2022). A Figura 10 demonstra a estrutura das moléculas de lactonas.

Em relação à produção de PLA a partir do ácido láctico, é formada uma cadeia polimérica linear, a partir da polimerização do monômero. Os materiais renováveis, como por exemplo, a cana de açúcar e o milho, podem gerar por meio da fermentação do amido ou do açúcar, os monômeros de ácido láctico.

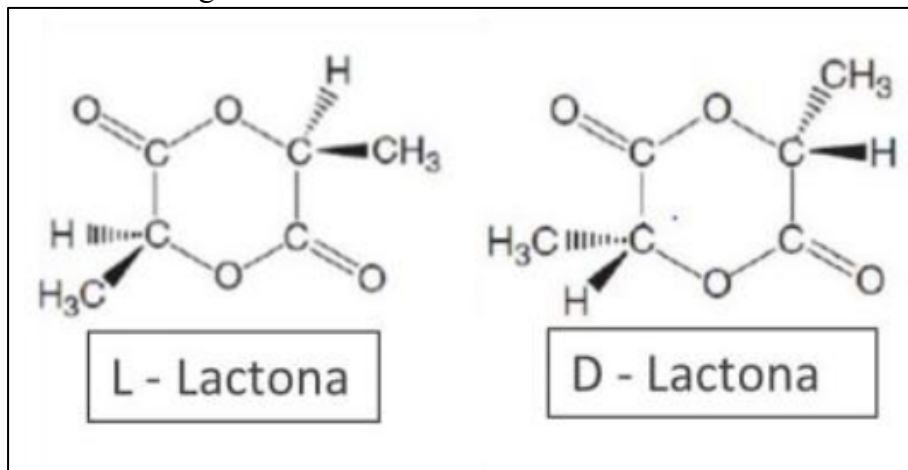
Em relação ao processamento do PLA, o mesmo pode ser processado por moldagem por sopro, por moldagem por injeção, por termoformagem, por extrusão ou por manufatura aditiva (NETTO *et al.*, 2017).

Figura 9 - Obtenção do PLA a partir do ácido láctico e do lactídeo.



Fonte: Oliveira (2016).

Figura 10 - Estrutura das moléculas de lactonas.



Fonte: Peres (2016).

2.2.3 Aplicações do PLA

No início de sua utilização, devido ao alto custo e baixa disponibilidade, o PLA era predominantemente empregado na área médica. As principais aplicações incluíam a construção de dispositivos de implante, suturas internas e *scaffolds* de tecido, aproveitando as características de bioabsorção e biocompatibilidade do PLA (DOMINGOS, 2022).

Atualmente, o PLA tem uma ampla gama de aplicações, como na área biomédica, utensílios domésticos, embalagens, entre outros (NETTO *et al.*, 2017). Além disso, pode ser utilizado na produção de sacos plásticos, produtos e placas de baixa performance e copos descartáveis (OLIVEIRA, 2016).

O PLA é o material mais utilizado na manufatura aditiva por extrusão, sendo solúvel em alguns solventes orgânicos. É amplamente empregado em revestimentos de refrigeradores e brinquedos (MATHIAS, 2019). Sua popularidade entre os usuários de tecnologia deve-se à maior facilidade de impressão em comparação com o ABS. Algumas características que facilitam o uso do PLA incluem a menor temperatura da extrusora, a ausência de necessidade de mesa aquecida, a menor emissão de gases tóxicos e o menor empenamento (NETTO *et al.*, 2017).

Uma das aplicações do PLA na manufatura aditiva é a fabricação de gabaritos, especialmente na indústria automotiva, substituindo o aço. A substituição é motivada pela redução da massa, pois gabaritos impressos com PLA são mais leves que os de aço, melhorando a ergonomia para o operador. A massa específica do PLA utilizado na impressão 3D é de $1,24 \text{ g/cm}^3$, enquanto a do aço é cerca de $7,87 \text{ g/cm}^3$ (GRALA, 2023).

Para uma boa impressão desse filamento, é essencial atentar para duas temperaturas: a da mesa e a da extrusora. A temperatura da mesa deve ser entre a temperatura ambiente e 70°C , sendo 60°C a mais recomendada. Para a extrusora, a temperatura ideal varia entre 195°C e 220°C , com a recomendação de 210°C (3D LAB, 2021).

2.2.4 Compósito grafeno e PLA

Materiais compósitos são obtidos a partir da combinação de dois ou mais materiais, com o objetivo de gerar um novo material, apresentando propriedades superiores se comparadas com os materiais que deram origem a esse compósito (MC FIBRA, 2023).

Os compósitos de PLA com grafeno oferecem uma combinação de sustentabilidade e desempenho superior, atendendo às demandas de várias indústrias, especialmente a automotiva e a eletrônica. Com melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, esses materiais têm o potencial de revolucionar a produção de componentes leves, duráveis e multifuncionais. À medida que as técnicas de processamento e dispersão continuam a evoluir, espera-se que as aplicações desses compósitos se expandam ainda mais, impulsionando a inovação em múltiplos setores.

Um dos estudos interessantes na literatura é o de Huang *et al.* (2016), onde um compósito formado por grafeno e PLA/PCL conseguiu atingir uma condutividade térmica quatro vezes maior que a do material formado apenas por PLA/PCL, indicando que o grafeno foi o principal responsável por esse aumento. O tipo de grafeno utilizado, segundo o fabricante, é um óxido de grafeno reduzido (JCCG-1-5) e possuía diâmetro entre 100 nm e 10 μ m (nanoplaquetas de grafeno), espessura menor que 1 nm e massa específica de 2,20 g/cm³, sendo adquirido da empresa JCNANO Co. Ltd., China. O PLA (Ingeo 4032D), com massa específica de 1,24 g/cm³ e massa molar de $1,60 \times 10^5$ g/mol, foi obtido da Nature Works Co. Ltd., EUA. O PCL (CAPA 6800), com massa específica de 1,10 g/cm³ e massa molar de $8,00 \times 10^4$ g/mol, é um produto comercial da Solvay Co. Ltd., Bélgica.

Os compósitos de PLA/grafeno e PCL/grafeno foram preparados por uma mistura de soluções, seguida por um processo de moldagem por compressão. O grafeno foi disperso em N,N-dimetilformamida (DMF) a 0,1 mg/mL com auxílio de sonificação. Partículas do polímero, com massa pré-determinada, foram adicionadas à suspensão. Após agitação por 2 horas a 85°C, a mistura foi coagulada em um grande volume de metanol. A precipitação foi filtrada e seca em um forno a vácuo a 70°C por 24 horas. Na etapa final do processamento, os compósitos foram comprimidos em discos (50 mm de diâmetro e 3 mm de espessura) por prensagem a quente (180°C e 10 MPa por 10 minutos) para medições de condutividade térmica.

O valor da condutividade térmica do compósito PLA/PCL/grafeno variou de acordo com a porcentagem de PLA. Compósitos de PLA/PCL/0,53% vol. de grafeno foram fabricados, variando a proporção de PLA. Na Figura 11, observa-se que, com 50% de PLA no compósito, o valor da condutividade térmica foi o mais alto encontrado, enquanto com 100% de PLA, a condutividade térmica foi a menor (HUANG *et al.*, 2016).

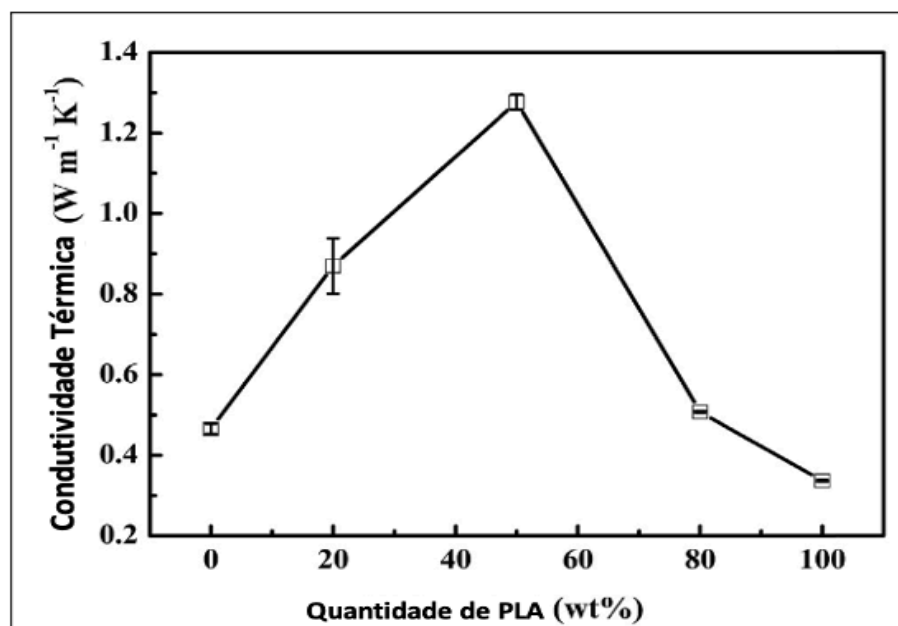
A Figura 12 apresenta a condutividade térmica dos compósitos PCL/PLA/grafeno, PLA/grafeno e PCL/grafeno de acordo com a variação da porcentagem de grafeno estudada por Huang e colaboradores (2016). No compósito PCL/PLA/grafeno, verificou-se que quanto maior a porcentagem de grafeno, maior a condutividade térmica, podendo esse aumento ser atribuído à formação de uma rede de condução de calor tridimensional. Nos compósitos PLA/grafeno e PCL/grafeno, apesar do aumento da porcentagem de grafeno, não foi observada variação significativa na condutividade térmica.

Além disso, o compósito de PCL/PLA/grafeno apresentou maior condutividade térmica comparado aos compósitos de PCL/grafeno e PLA/grafeno. Isso pode ser explicado pela dupla percolação, que causa uma melhoria significativa na condutividade térmica. A

adição de grafeno no compósito PCL/PLA também aumentou a estabilidade térmica, o que foi atribuído ao fato de que o grafeno adsorvido pelas cadeias poliméricas diminuiu a taxa de degradação.

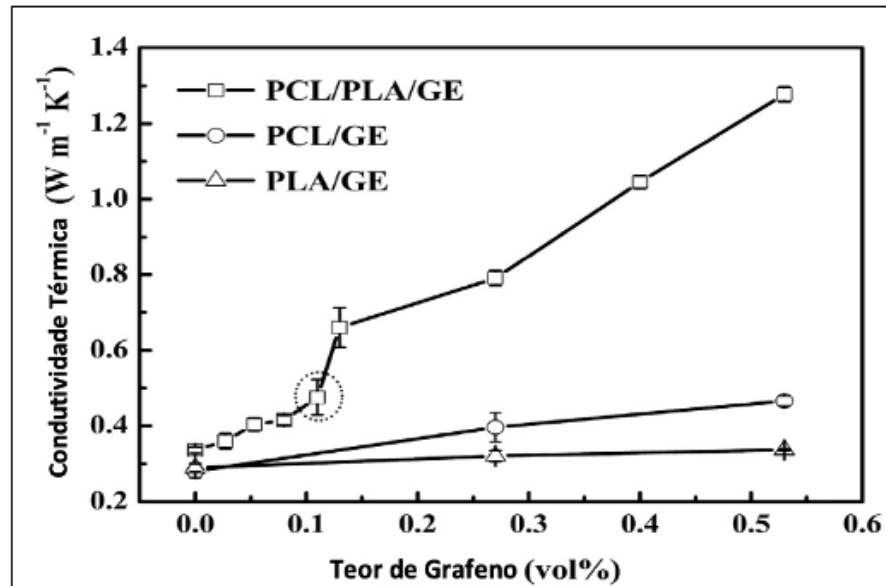
A Figura 12 também mostra que o valor de 0,11% em volume de grafeno foi um nível crítico para os compósitos de PCL/PLA/grafeno. Quando o teor de grafeno estava abaixo de 0,11% em volume, a condutividade térmica aumentou ligeiramente com o aumento do grafeno. Isso ocorreu, segundo os autores, porque as folhas de grafeno não tinham capacidade de entrar em contato umas com as outras para formar um caminho percolado e termicamente condutor. Portanto, o limite de percolação térmica dos compósitos PCL/PLA/grafeno foi de aproximadamente 0,11% em volume de grafeno (HUANG *et al.*, 2016).

Figura 11 - Condutividade térmica do compósito PLA/PCL/grafeno.



Fonte: Huang *et al.* (2016)

Figura 12 - Condutividade térmica de compósitos de PLA/PCL em função da porcentagem de grafeno.



Fonte: Huang *et al.* (2016).

2.3 MANUFATURA ADITIVA

2.3.1 Breve histórico da Manufatura Aditiva

O pesquisador Hideo Kodama em 1981, no Instituto de Pesquisa Industrial de Nagoya, Japão, iniciou o conceito de impressão 3D ou também conhecido como Manufatura Aditiva.

Ele criou um modelo que endureceu polímeros fotossensíveis a partir da utilização da luz ultravioleta, obtendo assim, objetos tridimensionais. Entretanto, essa tecnologia não foi utilizada de forma comercial. No ano de 1987, a primeira impressora 3D foi criada pela empresa 3D Systems, utilizando modelos que, a partir de raios ultravioletas ou laser, proporcionou a reação de cura de uma resina líquida (ARAUJO, 2021). Na Figura 13, pode-se observar uma imagem da primeira impressora 3D a ser comercializada.

Figura 13 - Primeira impressora 3D a ser comercializada, SLA-1.



Fonte: Araujo (2021).

Conforme Veit (2018) sintetizou, a manufatura aditiva pode ser subdividida em 4 fases. A primeira delas é a que se refere à prototipagem, no qual nessa fase sua utilização era baixa, sendo utilizada principalmente em universidades e faculdades, pois o custo era elevado tanto de materiais quanto de equipamentos. A segunda fase foi focada nas aplicações possíveis para essa tecnologia, especialmente concentrada no setor da medicina. Uma vez que foi verificado que as aplicações para a manufatura aditiva eram oportunas, iniciou-se a terceira fase, que foi concentrada nos materiais e equipamentos. À medida que a demanda por equipamentos aumentou, os preços reduziram. A quarta fase, que é o momento atual, está focada na substituição dos processos tradicionais pela manufatura aditiva.

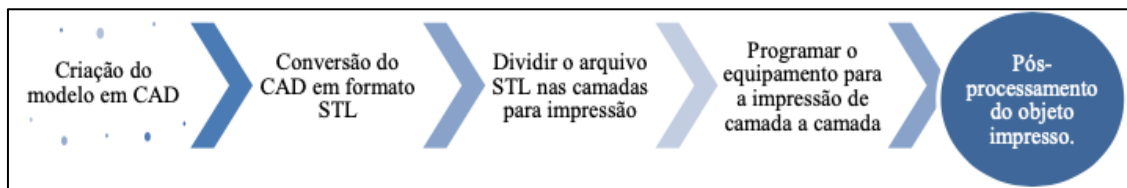
A manufatura aditiva é uma tecnologia que tem revolucionado a maneira com que os produtos e componentes são produzidos em vários tipos de indústria, podendo ser incluídos o setor biomédico, eletrônico, aeroespacial e também na indústria automotiva. Essa tecnologia permite que a realização de projetos para aplicações comerciais seja feita de forma eficiente e rápida, desde a conceituação de um modelo tridimensional (3D) até a fabricação da peça impressa (RYAN *et al.*, 2022).

2.3.2 Conceito e tipos de Manufatura Aditiva

A manufatura aditiva, também chamada de Impressão 3D, pode ser definida em um processo de fabricação que tem o objetivo principal de criar uma peça/objeto 3D (tridimensional) a partir de camadas envolvendo um modelo virtual (SILVA *et al.*, 2020).

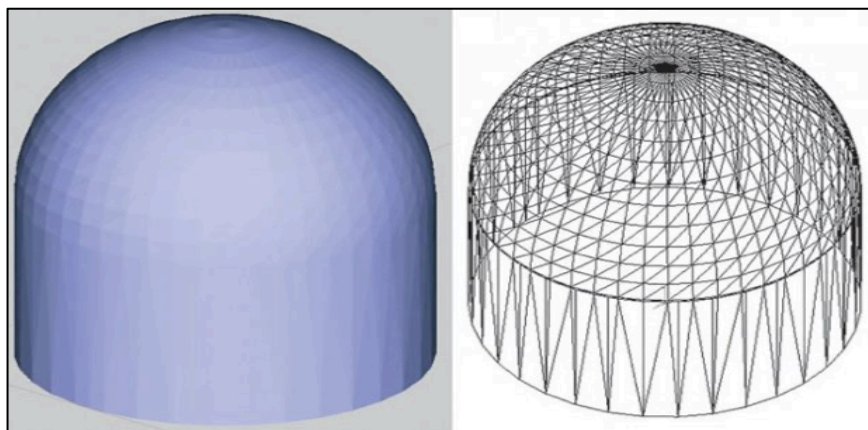
A Figura 14 ilustra as principais etapas do processo de impressão via Manufatura Aditiva. O processo de imprimir uma peça a partir desta técnica é dividido em algumas etapas, sendo a primeira delas a criação do modelo em CAD (*Computer Aided Manufacturing*) com a utilização de um software 3D. Após isso, deve-se converter o arquivo em CAD para o formato STL (*STereoLithography*), ou seja, estereolitografia. O objetivo desse formato de arquivo é converter o desenho em CAD para uma infinidade de triângulos, permitindo que o arquivo possa ser interpretado pela impressora 3D, transformando o desenho 3D em uma malha geométrica, conforme demonstra a Figura 15 (DOMINGOS, 2022).

Figura 14 - Etapas do processo de Manufatura Aditiva.



Fonte: Domingos (2022).

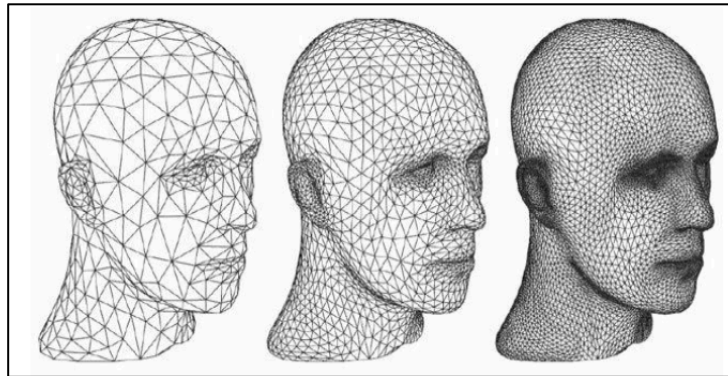
Figura 15 - Conversão do modelo CAD para STL.



Fonte: Javelin (2019).

É importante ressaltar que, dependendo da resolução que se deseja imprimir e do nível de detalhes que a peça possui, a quantidade de triângulos da malha geométrica varia. Quanto maior o número de triângulos, maior a precisão da peça impressa, conforme pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 - Precisão da impressão 3D conforme a quantidade de triângulos na malha geométrica.



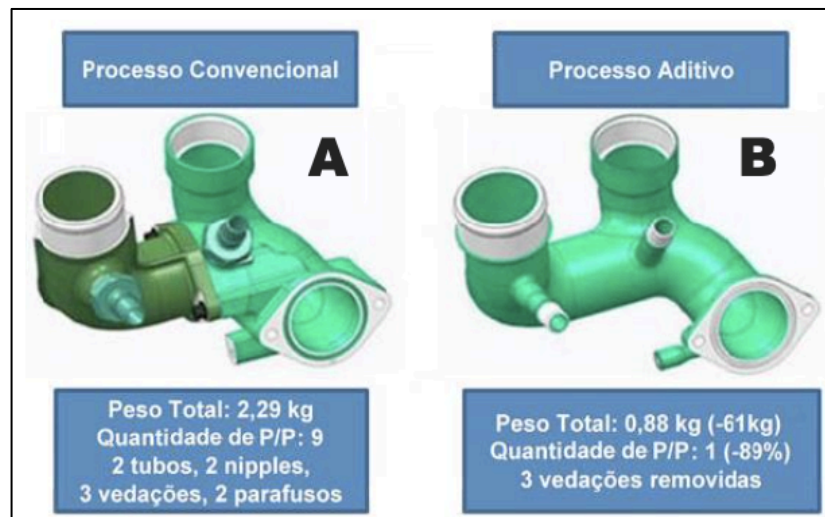
Fonte: Domingos (2022).

Após a seleção da precisão da impressão 3D que se deseja imprimir, faz-se o planejamento do processo, com a definição dos parâmetros de porosidade, espessura de camada, suportes, orientação, dentre outros. Em seguida, a impressão finalmente é realizada. Após a finalização do processo de impressão, chega-se na etapa de pós processamento, que é definida pelo acabamento superficial da peça, que é realizado por limpeza, lixamento, etc.

A manufatura aditiva vem sendo empregada cada vez mais nas indústrias e isso se deve ao fato de possuir inúmeras vantagens e benefícios se comparada aos processos convencionais. A manufatura aditiva, como o próprio nome sugere, adiciona camadas de material à medida que ocorre a impressão, acarretando, portanto, um maior rendimento e aproveitamento do material, ao passo que, na manufatura subtrativa, tem-se um material bruto que, à medida que o processo vai ocorrendo, vai se subtraindo até atingir a dimensão do objeto final. Esse processo gera um menor rendimento e aproveitamento de material, incluindo um maior uso de matéria-prima e um custo ambiental mais elevado (SILVA *et al.*, 2018).

A Figura 17 apresenta um exemplo prático da diferença da manufatura aditiva com manufatura subtrativa. Pode ser verificado que, na Figura 17A, as peças foram fabricadas de modo separado e após isso, foram montadas, ao passo que, na Figura 17B, a peça foi construída de uma só vez, evitando alguns transtornos, como por exemplo: problemas de imperfeições nas montagens; falhas ou vazamentos de junção. Outra vantagem consiste na diminuição do tempo (se comparado com o processo de injeção considerando o tempo de construção do molde) e no custo de utilização da peça em sua aplicação final, além de permitir que a peça possua um menor peso devido à possibilidade de ser obtido um alívio de massa durante a fabricação (TAMANINI e WILTGEN, 2022).

Figura 17 - Manufatura subtrativa(A) *versus* aditiva(B).



Fonte: Tamanini; Wiltgen (2022).

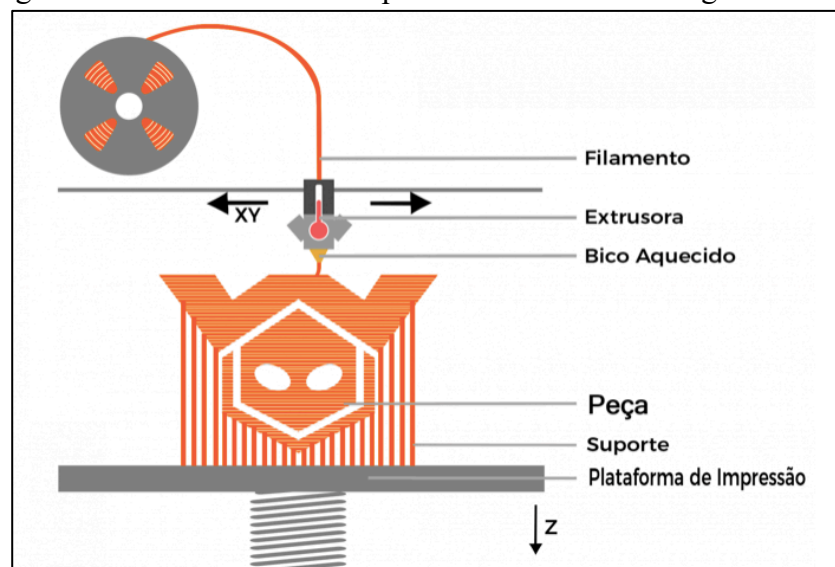
Outra vantagem que pode ser atribuída a essa tecnologia é a possibilidade de se produzir peças de características geométricas complexas, enquanto nos métodos tradicionais é necessário produzir peças separadas e depois fazer a montagem, aumentando ainda mais o tempo de produção, ao passo que com a manufatura aditiva, esse tempo é bastante encurtado (SILVA *et al.*, 2018).

Os processos de manufatura aditiva podem ser divididos, de acordo com as categorias disponíveis comercialmente, em 7 subdivisões, sendo estas: jateamento de aglomerante; deposição direta a partir de aplicação de energia; extrusão de material; jateamento; fusão de material em pó; fotopolimerização de líquido e laminação de chapas (SILVA *et al.*, 2020).

O processo que foi empregado nesta dissertação foi o de extrusão de material. Esse método vem sendo muito utilizado industrialmente e consiste no depósito de um filamento

de material que, após ser fundido, é depositado em uma mesa / “cama”. Esse material é aquecido a uma temperatura um pouco acima de sua fusão/amolecimento e após isso, é realizado o processo de extrusão, cujo material é extrudado através de um bocal para um substrato e resfriado até se solidificar e formar uma camada. Com o avanço dessa tecnologia e dos estudos nesse assunto, foi-se aperfeiçoando e evoluindo esse método, adicionando múltiplos bicos, sendo que cada bico faz o depósito de um material diferente. Os materiais que mais são utilizados com essa tecnologia de extrusão são eles: PLA, ABS e policarbonato (SILVA *et al.*, 2018). A Figura 18 apresenta esse processo.

Figura 18 - Modelo de uma impressora 3D com tecnologia de extrusão.



Fonte: Wishbox (2019).

A tecnologia de manufatura aditiva é muito versátil e permite a utilização de uma gama enorme de materiais. Alguns materiais utilizados são: polímeros termoplásticos, resinas líquidas, materiais metálicos e vidro. (SILVA *et al.*, 2018). O Quadro 1 demonstra, de forma mais completa, exemplos de materiais comerciais utilizados na manufatura aditiva.

Quadro 1 - Materiais comerciais utilizados na manufatura aditiva.

Polímeros	Metálicos	Outros
ABS (Acrilonitrila butadieno estireno)	Ligas de alumínio	Chocolate
PC (Policarbonato)	Ligas de cobalto-cromo	Papel
PC/ABS Mistura	Ouro	
PLA (Poli(Ácido láctico))	Ligas de níquel	
Poli(Éter imida) (PEI)	Prata	
Acrílico e acrilatos	Aço inoxidável	
Epóxi	Titânico puro	
Nylon 11 e 12	Liga Ti-6Al-4V	
Polímeros com enchimento de vidro/carbono/alumínio	Aços ferramenta	
Poliestireno		
Polipropileno		
Poliéster		
Poli(éter-éter-cetona)		
Termoplástico		
Elastômeros		

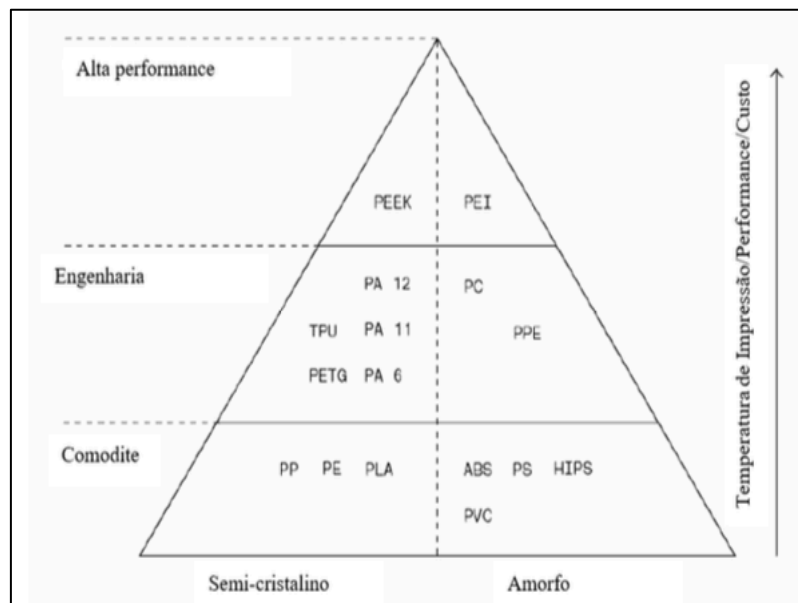
Fonte: Araujo (2021).

Cada classe de material é utilizada em um determinado tipo de Manufatura Aditiva. Em materiais metálicos, o processo que é utilizado é a Fusão Seletiva por Laser (*Selective Laser Melting* – SLM), que consiste basicamente na fusão de camadas de pó metálico de forma seguida, até que a peça seja construída. Para os materiais cerâmicos, vários métodos podem ser aplicados, sendo que o mais utilizado é a extrusão de suspensões cerâmicas, no qual camadas são formadas a partir da deposição de uma suspensão cerâmica. Após a finalização da deposição, o conjunto é colocado em um forno, onde ocorre a sinterização das partículas cerâmicas (após o solvente ser eliminado) (CCDM, 2020).

Em relação aos polímeros termoplásticos, existem tipos diferentes, que de acordo com a aplicação/necessidade, podem ser escolhidos, sendo que o processo de manufatura aditiva utilizada para esse tipo de material é o de extrusão (Modelagem por Deposição do Fundido – FDM), cujos filamentos utilizados possuem um diâmetro, de forma geral, de 1,75mm a 3 mm, sendo que esses materiais variam desde um preço mais acessível até materiais de alto custo. Geralmente, a maior dificuldade de impressão e controle das dimensões da peça impressa está ligada com uma temperatura maior de processamento, no qual é necessária para peças que possuem melhores propriedades mecânicas. A Figura 19 apresenta os principais polímeros utilizados na manufatura aditiva, sendo que a base da pirâmide é composta pelos materiais mais utilizados, que por isso, são os mais baratos, ao passo que, no topo da

pirâmide, pode-se verificar os materiais mais especiais, ou seja, materiais que são mais utilizados com o objetivo de uma aplicação que exige um elevado desempenho. Para impressão desses materiais especiais, é necessária a utilização de equipamentos específicos, pois é preciso ter um bom controle do processo de aquecimento e do resfriamento, para que seja possível se obter uma peça de boa qualidade (DOMINGOS, 2022).

Figura 19 – Alguns polímeros utilizados na manufatura aditiva.



Fonte: Domingos (2022).

Ainda sobre os polímeros termoplásticos, a Tabela 2 apresenta alguns dos principais tipos utilizados no processo de impressão 3D, destacando suas principais características. O PLA se destaca em relação aos demais termoplásticos, pois possui uma grande facilidade de impressão e controle de processo, e principalmente por ter menor resistência à temperatura que o ABS, conforme pode ser verificado na Tabela 2.

Em relação às propriedades mecânicas de alguns tipos de polímeros, é possível verificar, no Quadro 2, uma comparação dentre eles, sendo observado que tanto para o limite de escoamento quanto para o módulo de elasticidade, o PLA se destaca em relação aos outros polímeros, possuindo o menor estiramento.

No caso desta dissertação de Mestrado, os materiais estudados são filamentos comerciais de impressora 3D, sendo: PLA puro e PLA modificado com grafeno.

Tabela 2 - Características dos principais termoplásticos utilizados na impressão 3D.

Termoplástico	Características
PLA - Poli(ácido láctico)	- Polímero mais utilizado em impressão 3D - Menor alongamento, menor resistência à temperatura e menor resistência ao impacto que o ABS - Facilidade de impressão
ABS - Acrilonitrila Butadieno Estireno	- Resistência à temperatura - Possibilidade de empenamento - Boas propriedades mecânicas
PETG - Poli(tereftalato de etileno glicol)	- Resistência à temperatura - Possibilidade de empenamento - Resistência química - Resistência ao impacto

Fonte: Adaptado de Sadasivuni; Deshmukh; Almaadeed (2020)

Quadro 2 - Propriedades mecânicas de alguns polímeros.

Tipo	Limite de escoamento	Modulo de elasticidade	Estiramento
ABSi	37 MPa	1920 MPa	4,4 %
ABSplus	33 MPa	2200 MPa	6 %
ABSESD7	36 MPa	2400 MPa	3 %
PCABS	41 MPa	1900 MPa	6 %
PLA	45 MPa	3038 MPa	2,5 %

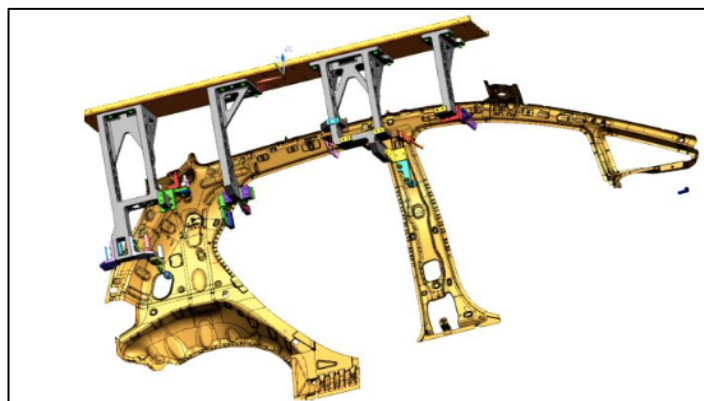
Fonte: Mathias (2019).

2.3.3 Manufatura Aditiva na indústria automotiva

A indústria automotiva é um dos setores que vem utilizando a tecnologia de manufatura aditiva. Esse setor tem empregado a manufatura aditiva para substituir componentes de ferramentas nas linhas de montagem. Tais componentes são responsáveis pela elevação da carroceria dos veículos, mas devido ao seu peso elevado, eles demandam manutenção constante, resultando em atrasos e perda de produção. A manufatura aditiva surge como uma solução excelente, permitindo a impressão de peças em materiais como a fibra de carbono. Isso reduz significativamente o peso dos componentes e elimina a necessidade de solda nas montagens, facilitando a substituição em caso de desgaste (TAMANINI e WILTGEN, 2022). A Figura 20 apresenta uma peça similar para melhor compreensão.

Outro exemplo de aplicação de manufatura aditiva em indústria automotiva consiste na utilização de gabaritos, que possibilita o benefício de reduzir, de forma bem acentuada, o custo e também o tempo de confecção de cada um, além de ser bem flexível, podendo-se realizar ajustes e alterações nos modelos conforme sua necessidade. A Figura 21 apresenta alguns exemplos desses gabaritos (TAMANINI; WILTGEN, 2022).

Figura 20 - Ferramenta construída com manufatura aditiva com fibra de carbono.



Fonte: Tamanini; Wiltgen (2022).

Figura 21 - Gabaritos impressos com manufatura aditiva utilizados em empresas automotivas.



Fonte: Tamanini;Wiltgen (2022).

Montadoras de carros de luxo também têm utilizado a manufatura aditiva em suas operações, como na produção de tubos de conexão de água utilizados em motores e rodas de veículos, conforme ilustrado na Figura 22 (ARAUJO, 2021). Além disso, essas montadoras empregam a manufatura aditiva na produção de ferramentas de montagem para a proteção das rodas. Com a utilização dessa tecnologia, essas empresas conseguem uma economia de até 90% em tempo e custo de produção das ferramentas, conforme mostrado na Figura 23 (ARAUJO, 2021).

Figura 22 - Ferramenta construída com manufatura aditiva com fibra de carbono.



Fonte: Araujo (2021).

Figura 23 - Peça impressa em manufatura aditiva para proteção de roda.



Fonte: Araujo (2021).

2.3.4 Evolução da popularidade da Manufatura Aditiva

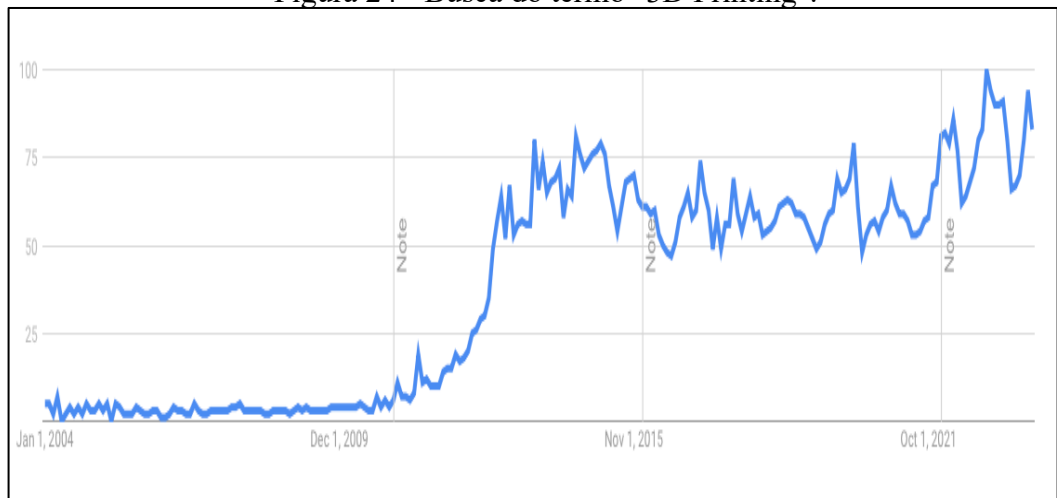
Novas tecnologias envolvendo manufatura aditiva vem apresentando destaque e aumentando sua popularidade nos últimos anos, conforme pode ser observado nas Figuras 24 e 25, que representam pesquisas realizadas no Google Trends, com os termos: “Impressão Tridimensional” e “Manufatura Aditiva”.

Os avanços tecnológicos têm sido um fator crucial para o aumento da popularidade da manufatura aditiva. Novos materiais, como polímeros de alto desempenho, metais, e cerâmicas, estão sendo desenvolvidos para serem utilizados na impressão 3D. Além disso, melhorias nos equipamentos de impressão, como maior precisão, velocidade e redução de custos, têm tornado a tecnologia mais acessível e viável para uma gama maior de aplicações.

Assim, sabe-se que os benefícios da manufatura aditiva são numerosos. Ela permite uma maior liberdade de design, possibilitando a criação de geometrias complexas que seriam impossíveis de serem fabricadas a partir de métodos tradicionais. A redução de desperdício de material, a possibilidade de personalização em massa e a capacidade de produzir sob demanda são outras vantagens significativas que impulsionam a sua popularidade.

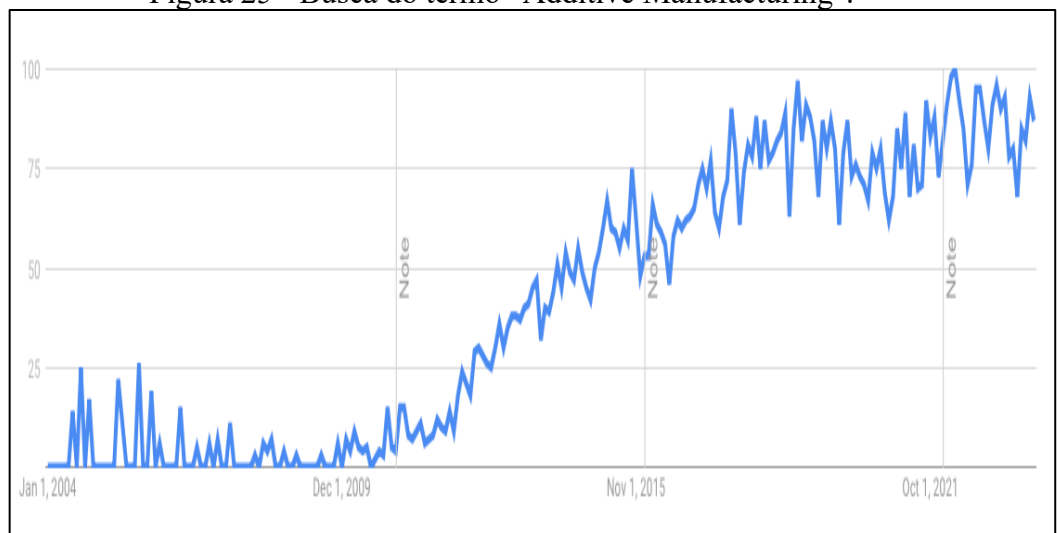
Apesar dos muitos benefícios, a manufatura aditiva ainda enfrenta desafios que precisam ser superados. A consistência e qualidade das peças produzidas, a velocidade de produção em comparação com métodos tradicionais e a necessidade de regulamentações específicas para certas indústrias são alguns dos obstáculos que devem ser abordados. No entanto, esses desafios também representam oportunidades para inovação e desenvolvimento contínuo no campo da manufatura aditiva.

Figura 24 - Busca do termo "3D Printing".



Fonte: 3D Printing (2023).

Figura 25 - Busca do termo "Additive Manufacturing".

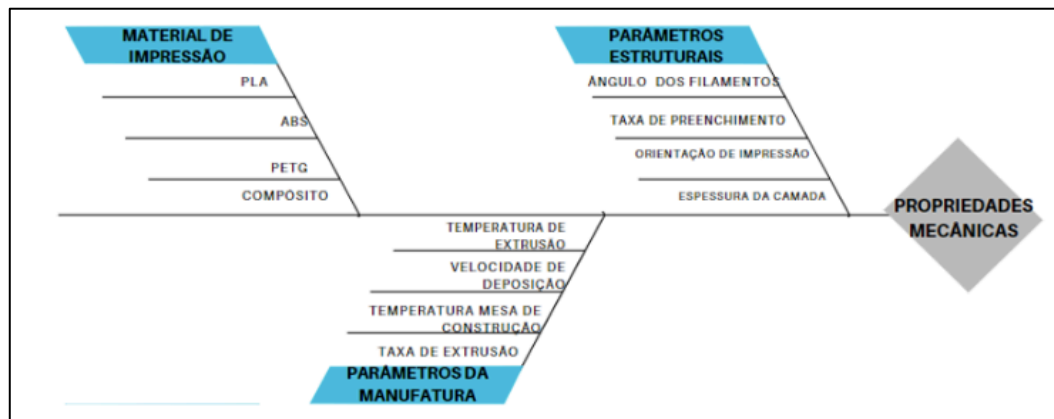


Fonte: Additive Manufacturing (2023).

2.3.5 Variáveis de impressão no processo de Manufatura Aditiva

O processo de manufatura aditiva envolve diversas variáveis que, dependendo de como são combinadas, resultam em peças com diferentes propriedades mecânicas. As três principais variáveis são: o material de impressão, os parâmetros de manufatura e os parâmetros estruturais. A Figura 26 apresenta um Diagrama de Ishikawa que ilustra algumas dessas variáveis. Neste tópico, destacam-se alguns parâmetros de impressão que podem ser ajustados para alcançar diferentes propriedades mecânicas na peça final.

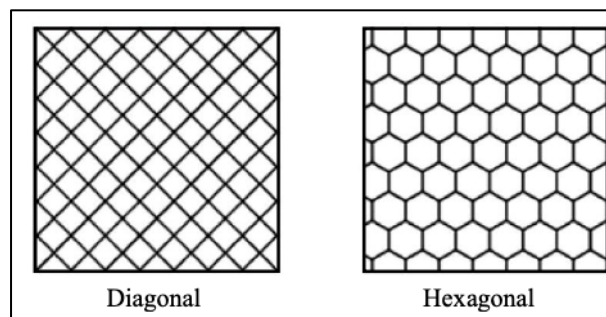
Figura 26 - Algumas variáveis no processo de manufatura aditiva.



Fonte: Domingos (2022).

O primeiro parâmetro a considerar é o formato de preenchimento na impressão 3D, que exerce grande influência nas propriedades mecânicas da peça. A escolha correta desse parâmetro pode resultar em uma resistência mecânica significativamente maior (ROSA, 2019). A Figura 27 mostra dois tipos de preenchimento: o diagonal e o hexagonal.

Figura 27 - Dois tipos de preenchimento possíveis na impressão 3D.



Fonte: Rosa (2019)

O formato hexagonal apresenta alta resistência mecânica e caminhos que não se cruzam durante a impressão. No entanto, uma desvantagem é o consumo de cerca de 25% mais material em comparação com outros tipos de preenchimento (IMPRESSORAS 3D, 2021).

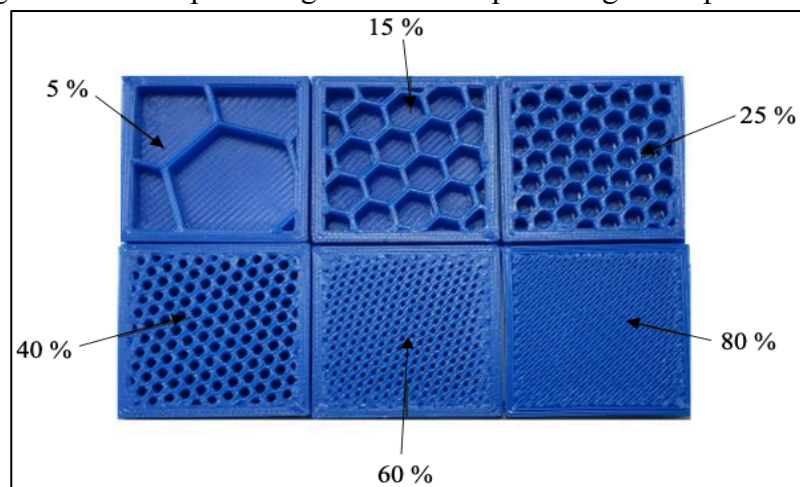
O formato diagonal consiste em linhas paralelas que se cruzam em ângulos retos, formando uma grade. Esse padrão acelera o processo de impressão, mas não é indicado para objetos que requerem alta resistência (INDUSMART, 2023).

Existe também o formato triangular, que é indicado quando há necessidade de maior resistência na direção da casca. A desvantagem desse preenchimento é o aumento do tempo de impressão (3D LAB, 2019).

Outro parâmetro importante é a porcentagem de preenchimento, que influencia as propriedades mecânicas da peça, bem como sua massa e o tempo de impressão. Quanto maior a porcentagem de preenchimento, maior será a massa final da peça e o tempo necessário para imprimi-la (ROSA, 2019).

Na maioria das peças impressas não se utiliza preenchimento 100% sólido. Em vez disso, escolhe-se apenas a quantidade necessária para garantir a rigidez da peça (REZENDE, 2018). A Figura 28 ilustra claramente diferentes níveis de preenchimento em um padrão hexagonal, variando desde um preenchimento mínimo de cerca de 5% até uma malha bem fechada equivalente a 80%.

Figura 28 - Exemplo de alguns níveis de porcentagem de preenchimento.



Fonte: Rosa (2019).

A temperatura de extrusão do bocal é um outro parâmetro de grande importância no processo de impressão 3D. O valor dessa temperatura deve ser selecionado de acordo com o tipo de material utilizado, conforme recomendado pelo fabricante do filamento. A temperatura adequada influencia na viscosidade do material durante a impressão; se não estiver adequada, pode prejudicar a fluidez do filamento e, conseqüentemente, a peça produzida apresentará defeitos (REZENDE, 2018).

Outro parâmetro importante é a velocidade do ventilador de arrefecimento, que determina a velocidade com que o ventilador de camada opera durante o resfriamento da peça. Essa velocidade varia conforme o tipo de material. Por exemplo, ao imprimir com PLA, o ventilador deve operar na máxima velocidade, enquanto, ao utilizar ABS, o ventilador geralmente permanece desligado (FILAMENT 2 PRINT, 2022).

A temperatura da mesa, assim como a temperatura de extrusão do bocal, também é um parâmetro que pode ser variado durante o processo de impressão 3D, dependendo do material que está sendo utilizado. Materiais como o ABS, por exemplo, são sensíveis a este processo e dependem de um bom controle de temperatura da mesa para que isso lhe garanta uma maior estabilidade de impressão, evitando trincas e distorção da peça. Já para a impressão de peças, cujo filamento é o PLA, não é preciso se atentar muito com a temperatura da mesa, uma vez que esse material é menos sujeito às variações térmicas (ROSA, 2019).

A velocidade de cabeçote, também chamada de velocidade de viagem, é um parâmetro de impressão que se refere ao movimento do cabeçote da impressora 3D quando não está sendo impresso, ou seja, quando não está sendo extrudado filamento. Um aumento dessa velocidade diminui consideravelmente o tempo de impressão, porém, pode afetar as mudanças de camada (IMPRESSORAS 3D, 2023).

Outro fator importante que se tem em um processo de impressão 3D via extrusão é o fator de extrusão, que é basicamente um ajuste fino da taxa do fluxo de extrusão. A própria impressora 3D possui de fábrica o fluxo padrão de material que sai pelo bico durante o processo de impressão a partir do movimento de rotação do motor. Se o fator de extrusão estiver abaixo do recomendado pelo fabricante, haverá falta de material para a construção das camadas, podendo tornar a peça quebradiça e frágil, prejudicando sua aparência, ao passo que, se o fator de extrusão estiver acima do recomendado pelo fabricante, um volume maior de material irá ser depositado durante o processo de impressão, podendo ocasionar rachaduras nas camadas inferiores (3D LAB, 2020).

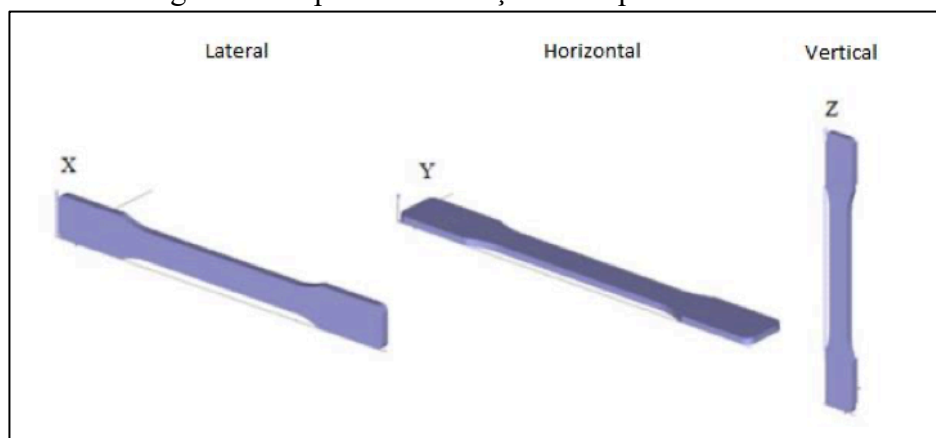
A altura da camada impressa é um parâmetro que define a espessura de cada camada, sendo que ela equivale à metade do diâmetro do bico. Portanto, para um bocal que possui um diâmetro de 0,4mm, a altura da camada será de 0,2mm, para um bocal que possui um diâmetro de 0,6mm, a altura da camada será de 0,3mm, e assim por diante (FILAMENT 2 PRINT, 2022).

Dependendo da peça a ser impressa, pode haver a necessidade de imprimir um suporte para sustentar partes suspensas durante o processo de impressão. Existe um parâmetro que permite habilitar ou desabilitar essa função. Além disso, é possível ajustar a porcentagem de

preenchimento do suporte, que geralmente varia entre 20% e 30%, uma vez que não é necessário um alto preenchimento para essa finalidade (BECKENKAMP, 2022).

A orientação de impressão é outro parâmetro de grande importância no processo de manufatura aditiva. Existem três tipos de orientação de impressão: horizontal (ou plana), vertical e lateral. A escolha da orientação influencia significativamente o tempo de fabricação da peça. A Figura 29 ilustra esses três tipos de orientação de impressão (VALENTE, 2022).

Figura 29 -Tipos de orientação de impressão 3D.



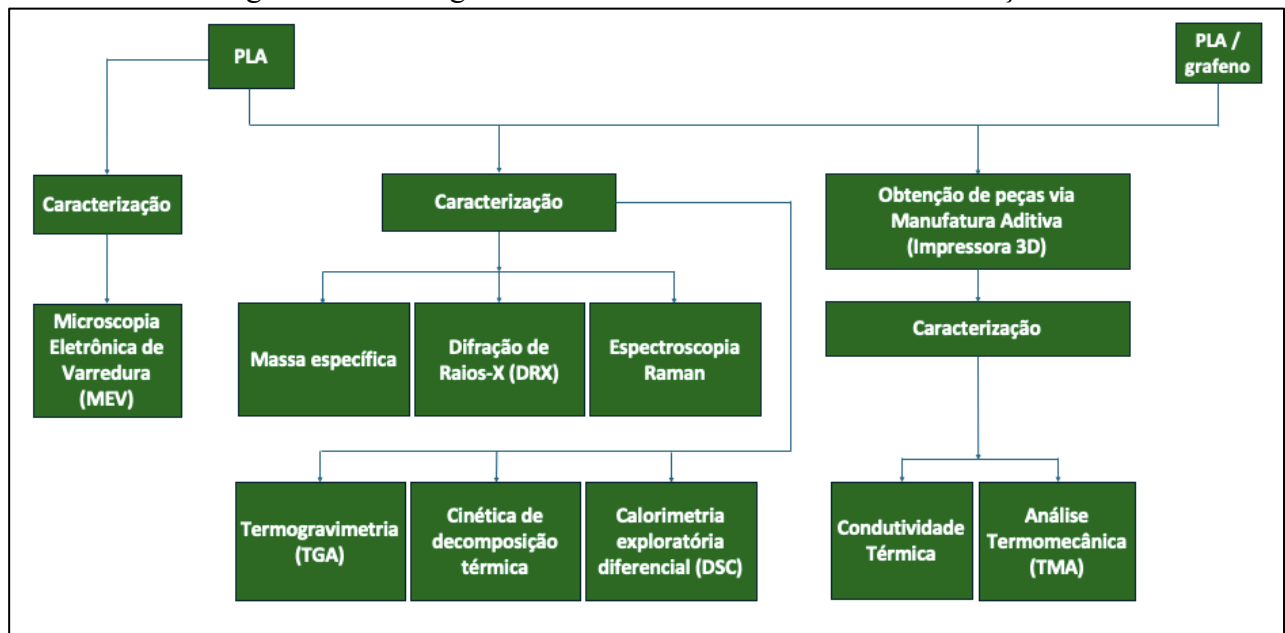
Fonte: Valente (2022).

Neste trabalho, as variáveis de impressão do processo de Manufatura Aditiva que foram alteradas, com o objetivo de comparar a condutividade térmica das amostras (corpos de prova) com e sem grafeno, foram: velocidade de deslocamento (viagem), a temperatura do extrusor e o padrão de preenchimento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são abordados os materiais, equipamentos e procedimentos utilizados para o desenvolvimento desta dissertação. A Figura 30 apresenta um fluxograma das atividades desenvolvidas na presente dissertação.

Figura 30 – Fluxograma dos ensaios realizados nesta dissertação.



Fonte: Autoria própria (2022)

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho foram filamentos comerciais para impressão 3D, sendo:

- PLA
- PLA/grafeno

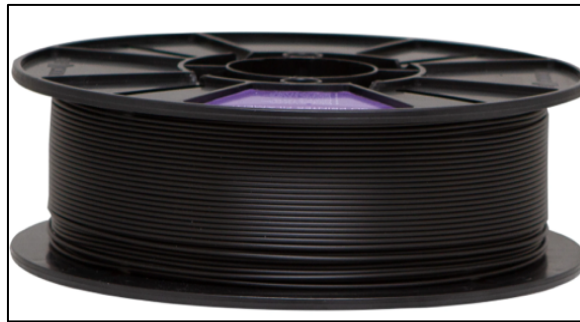
Ambos foram adquiridos da empresa Voolt3D, que é especializada na fabricação e venda de diversos tipos de filamentos utilizados em impressoras 3D. O filamento comercial de PLA utilizado (Figura 31) possui as especificações apresentadas no Quadro 3, conforme informado pelo fabricante.

Quadro 3 - Especificações técnicas do filamento comercial PLA.

Especificações técnicas	Dados
Marca	Voolt3D
Modelo	PLA Preto
Matéria prima	Poliácido Láctico
Diâmetro do filamento	1,75 mm $\pm$ 0,02 mm
Dimensões do carretel (D x A)	20 cm x 6 cm
Diâmetro do furo do carretel	$\pm$ 48,6 mm
Tamanho da embalagem (L x P x A)	21 cm x 21 cm x 8 cm
Peso com embalagem	$\pm$ 1,3 kg
Temperatura de impressão	190° C - 210° C
Temperatura da mesa	$\geq$ 60° C

Fonte: Voolt 3D (2023).

Figura 31 - Filamento comercial de PLA de cor preta fabricado pela Voolt3D.



Fonte: Voolt 3D (2023).

O filamento comercial de PLA/grafeno (Figura 32) utilizado possui as especificações apresentadas no Quadro 4, conforme informado pelo fabricante. A empresa fabricante desse filamento não forneceu maiores informações sobre o grafeno incorporado na matriz polimérica, tais como: tipo de grafeno, quantidade, concentração etc.

Quadro 4 - Especificações técnicas do filamento comercial PLA/grafeno.

Especificações técnicas	Dados
Marca	Voolt3D
Modelo	PLA grafeno
Matéria prima	Poliácido Láctico
Diâmetro do filamento	1,75 mm $\pm$ 0,05 mm
Dimensões do carretel (D x A)	20 cm x 6 cm
Diâmetro do furo do carretel	$\pm$ 48,6 mm
Tamanho da embalagem (L x P x A)	21 cm x 21 cm x 8 cm
Peso com embalagem	$\pm$ 1,3 kg
Temperatura de impressão	190° C - 210° C
Temperatura da mesa	$\geq$ 60° C

Fonte: Voolt 3D (2023).

Figura 32 - Filamento comercial de PLA/grafeno de cor preta fabricado pela Voolt3D.



Fonte: Voolt 3D (2023).

3.2 EQUIPAMENTOS

A impressora 3D utilizada na presente dissertação é fabricada pela empresa Flashforge, modelo Flashforge Creator Pro 2. Essa impressora 3D utiliza a tecnologia “Fused Filament Fabrication”, possuindo 2 extrusores e o peso padrão do filamento utilizado é de 1kg. É possível imprimir PLA e ABS, dentre outros materiais. O volume de impressão e resolução são de (200 x 148 x 150) mm e +/- (0,10 - 0,20) mm, respectivamente, possuindo capacidade de imprimir as amostras desta dissertação sem maiores dificuldades. A Figura 33 mostra uma imagem da impressora 3D utilizada nesse trabalho.

Figura 33 - Impressora 3D marca *Flash Forge* modelo *Creator Pro 2*.



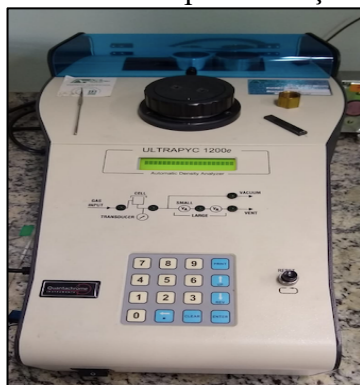
Fonte: Flash Forge (2023)

Para o ensaio de massa específica, utilizou-se um Picnômetro de hélio da *Quantachrome Instruments*, modelo *Ultrapyc 1200e*, com uma pressão de 17 MPa. Esse equipamento emprega gás hélio para calcular o volume da amostra e determinar sua massa

específica a partir da medição de sua massa. Ele realiza três medições de volume e de densidade, fornecendo os valores médios e $\pm$ o desvio padrão.

Nesta dissertação, foram analisadas amostras de filamento comercial de PLA e de filamento PLA/grafeno. Cada amostra foi medida três vezes, possuindo um diâmetro de 1,8 mm e um comprimento aproximado de 17 mm. A Figura 34 apresenta o equipamento utilizado.

Figura 34 - Equipamento utilizado para medição de massa específica.



Fonte: Elaborado pelo autor

O ensaio de difração de Raios-X foi realizado utilizando-se o equipamento da *Bruker*, modelo *D8 Advance Eco*, com tubo de cobre (Cu) de comprimento de onda de 1,5418 Å, voltagem de 40 kV e corrente de 25 mA, disponível na UNESP-Guaratinguetá. A velocidade de varredura foi de 10°/min, com incremento angular de 0,01°. O difratograma foi obtido na região de $2\theta = 10-50^\circ$. Foram analisadas tanto as amostras de PLA quanto as de PLA/grafeno. A Figura 35 mostra o equipamento utilizado nesse ensaio.

Figura 35 - Equipamento para realização de DRX (*D8 Advance Eco*).



Fonte: Bruker (2023).

A morfologia da superfície criofraturada das amostras de PLA e de PLA/grafeno foi estudada utilizando um equipamento *FEI (Inspect S50)*, operado a 12,5 keV. As amostras foram fraturadas com nitrogênio líquido, fixadas em porta amostras de alumínio e metalizadas com uma fina camada de ouro. A Figura 36 apresenta o equipamento utilizado nesse ensaio.

As análises de DSC foram realizadas utilizando um equipamento da *TA Instruments*, modelo Q20, mostrado na Figura 37, segundo norma ASTM D3418. Amostras de PLA e de PLA/grafeno, com aproximadamente 5 mg, foram encapsuladas em porta amostras herméticos de alumínio e aquecidas de 30°C a 230°C, a uma taxa de 10°C/min, em uma atmosfera de N₂ a 50 mL/min. Em seguida, foi realizada uma isoterma a 230°C por 5 minutos, seguida de resfriamento até 30°C a uma taxa de 10°C/min. Por fim, as amostras foram reaquentadas de 30°C a 230°C, também a uma taxa de 10°C/min.

Figura 36 - Equipamento utilizado para a realização do ensaio de MEV.



Fonte: Lab Wrench (2023).

Figura 37 - Equipamento para realização de DSC (TA, modelo Q20).



Fonte: Elaborado pelo autor.

As análises de TGA foram realizadas em equipamento da marca *SII Nanotechnology* – *Seiko*, modelo TG/DTA 6200, mostrado na Figura 38, baseando-se na norma ASTM E2550. Os ensaios de TGA seguiram duas metodologias distintas, descritas a seguir:

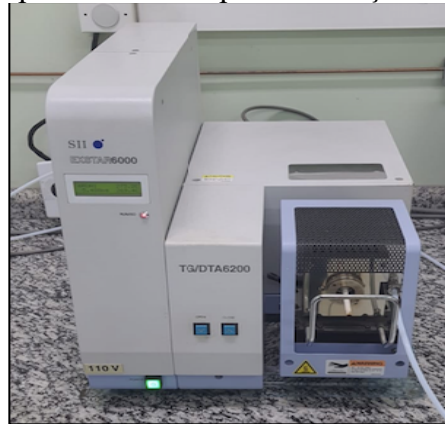
Metodologia 1

Amostras de PLA e de PLA/grafeno foram aquecidas de 30°C até 900°C, a uma taxa de 10°C/min, em atmosferas de nitrogênio (100 mL/min) e de ar sintético (100 mL/min). A massa da amostra utilizada em ambos os ensaios foi de aproximadamente 10mg. O objetivo dessa metodologia foi conhecer o perfil térmico das amostras.

Metodologia 2

Amostras de PLA e de PLA/grafeno foram aquecidas de 30°C até 600°C, com taxas de aquecimento de 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min, em uma atmosfera de nitrogênio (100 mL/min). O objetivo da Metodologia 2 foi estudar a cinética de decomposição térmica das amostras (ASTM E1641).

Figura 38 – Equipamento usado para realização do ensaio de TGA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise termomecânica (TMA) foi realizada no equipamento da *SII Nanotechnology, SEIKO*, modelo TMA/SS6100, segundo norma ASTM E831. Tanto as amostras de PLA como de PLA/grafeno foram avaliadas visando obter seus coeficientes de expansão térmica linear. A faixa de temperatura estudada foi de 25 a 140°C, com taxa de aquecimento de 3°C/min, ensaiados no modo expansão térmica. As amostras analisadas possuíam dimensões de 11 mm x 11 mm x 3 mm. A Figura 39 mostra o equipamento utilizado no ensaio.

Figura 39 - Equipamento usado no ensaio de TMA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

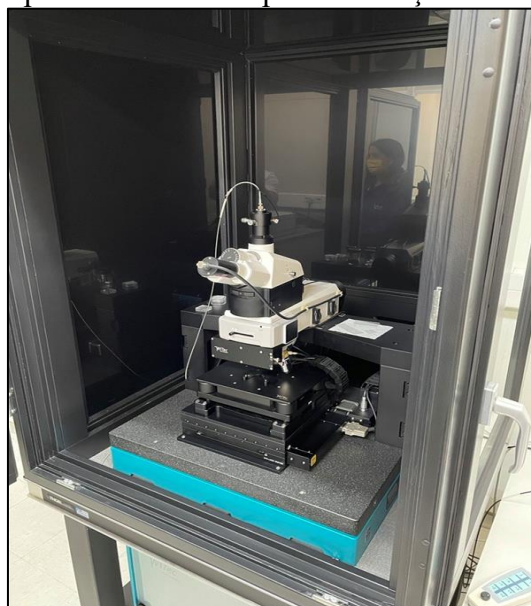
Para a realização das medidas de espectroscopia Raman, realizou-se o embutimento do filamento de PLA e do PLA/grafeno em resina EpoxiCure 2 com posterior etapas de lixamento e polimento. Todos os ensaios foram realizados em um espectrômetro Raman/AFM Witec Alpha 500RA, equipado com um microscópio confocal e detector CCD, disponível no Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT-SP).

As análises foram conduzidas no modo de espectro simples em três regiões diferentes na faixa de 500 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} , linha de laser de 532 nm ($2,33\text{ eV}$) com $\sim 0,5\text{ mW}$ de potência, 3 acumulações com tempo de integração de 120 s , grade de difração de 600 linhas/mm e objetiva de $100\times$.

Todos os espectros obtidos foram analisados no software *Peak Fit* por meio de ajuste teórico com função Lorentziana. A Figura 40 apresenta uma imagem do equipamento utilizado nesse ensaio.

As análises de condutividade térmica foram realizadas na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). O ensaio foi conduzido em duas temperaturas: 25°C e 60°C , selecionadas para avaliar o desempenho térmico das amostras em condições ambiente e em uma temperatura elevada típica de aplicações práticas na indústria automotiva. As amostras tinham um diâmetro de 11 mm e uma espessura de 3 mm . O equipamento utilizado foi o Netzsch, modelo LFA 457 (*Laser Flash Apparatus*), conforme a norma ASTM E1461-13. A Figura 41 mostra uma imagem desse equipamento.

Figura 40 - Equipamento utilizado para realização do ensaio de Raman.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 41 - Equipamento de ensaio de condutividade térmica.



Fonte: LMS Instruments Co (2023).

3.3 PRODUÇÃO DE AMOSTRAS VIA MANUFATURA ADITIVA

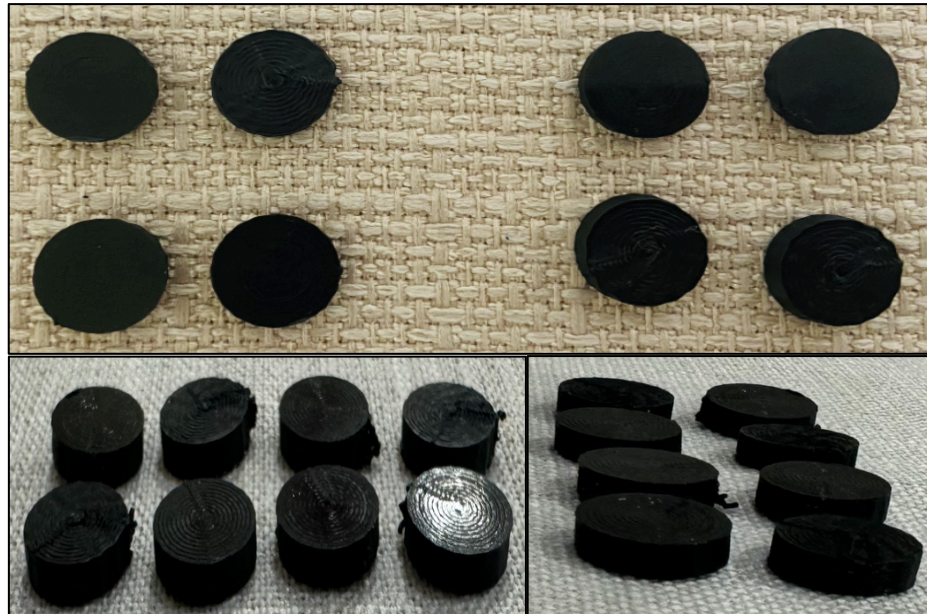
Para o ensaio de condutividade térmica, foram produzidas na impressora 3D, 8 amostras, sendo 4 com o filamento de PLA e 4 com o PLA/grafeno. As amostras possuem um diâmetro de 11mm e uma espessura de 3 mm. A Figura 42 mostra as peças impressas.

Para impressão das amostras, foram utilizados vários parâmetros de impressão, se destacando os seguintes principais:

- Temperatura da mesa: 50°C
- Altura da camada: 0,18mm
- Altura da primeira camada: 0,27mm
- Velocidade base de impressão: 60mm/s
- Perfil de fatiamento: Padrão
- Densidade de preenchimento: 100%

As amostras foram impressas seguindo uma sistemática que envolve a variação de alguns parâmetros de impressão 3D, com o objetivo de comparar a condutividade térmica das amostras com e sem grafeno. Os parâmetros alterados incluem a velocidade de deslocamento (viagem), a temperatura do extrusor e o padrão (formato) de preenchimento. As condições específicas de impressão para cada amostra estão detalhadas nas Tabelas 3 e 4.

Figura 42 - Peças impressas utilizadas para o ensaio de condutividade térmica.



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 3 - Condição de impressão de cada amostra de PLA.

Amostra	Status	Velocidade de viagem	Temperatura do extrusor	Formato de preenchimento
P	Padrão	80 mm/s	200°C	Hexagonal
FPA	Formato de preenchimento - Alterada	80 mm/s	200°C	Triangular
VVA	Velocidade de viagem - Alterada	75 mm/s	200°C	Hexagonal
TEA	Temperatura do extrusor - Alterada	80 mm/s	195°C	Hexagonal

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 4 - Condição de impressão de cada amostra de PLA/grafeno.

Amostra	Status	Velocidade de viagem	Temperatura do extrusor	Formato de preenchimento
P`	Padrão	80 mm/s	200°C	Hexagonal
FPA`	Formato de preenchimento - Alterada	80 mm/s	200°C	Triangular
VVA`	Velocidade de viagem - Alterada	75 mm/s	200°C	Hexagonal
	Temperatura do extrusor - Alterada	80 mm/s	195°C	Hexagonal

Fonte: Elaborado pelo autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MASSA ESPECÍFICA

A determinação da massa específica foi realizada para os dois materiais abordados nesta dissertação: PLA e PLA/grafeno. Foram feitas três medições para cada material. A seguir, são apresentadas as informações para ambos os materiais.

A massa da amostra utilizada no ensaio de PLA foi de 0,1417 g, enquanto a massa da amostra de PLA/grafeno foi de 0,1377 g. A Tabela 5 fornece as informações sobre volume, massa específica e desvio padrão obtidas nos ensaios.

Tabela 5 - Massa específica para os filamentos de PLA e de PLA/grafeno.

Material	Desvio padrão - volume	Volume - média [cm ³]	Massa específica - média [g/cm ³]
PLA	0,0011	0,1000	1,4174
PLA/grafeno	0,0018	0,0961	1,4336

Fonte: Elaborado pelo autor

Conforme pode ser verificado na Tabela 5, o valor médio de massa específica do filamento de impressão 3D do material PLA é de 1,4174 g/cm³ e para o material PLA/grafeno é de 1,4336 g/cm³.

De acordo com Santana *et al* (2016), o valor de massa específica de um filamento de impressão 3D do material PLA é de 1,2400 g/cm³, portanto, os dois valores estão próximos, sendo que o valor encontrado nesta Dissertação é cerca de 13% maior que o valor da literatura. Tal diferença pode estar associada ao tipo de polimerização na qual foi produzido o PLA, da matéria-prima natural utilizada na produção dele ou ainda algum aditivo utilizado para preparar o filamento.

De acordo com Liesenfeld (2023), o valor de massa específica de um filamento de impressão 3D do material PLA/grafeno é de 1,5000 g/cm³. Este filamento é proveniente da empresa Voolt3D, a qual não forneceu a quantidade de grafeno presente no mesmo. Portanto, os dois valores são muito próximos, sendo que o valor encontrado nesta Dissertação é cerca de 4,6% menor que o valor disponível em literatura. Tal diferença pode estar baseada em dois fatos: o primeiro relacionado com o próprio PLA (fonte natural utilizada ser diferente e o tipo de polimerização) e o segundo relacionado com a quantidade de grafeno existente em cada um dos filamentos.

Comparando os resultados entre o PLA e o PLA/grafeno, observa-se que a massa específica do filamento PLA/grafeno é 1,14% maior que a massa específica do material PLA. Esta diferença pode corroborar a existência de material grafênico na composição do filamento PLA/grafeno.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difratometria de raios-X pode ser utilizada para avaliar a estrutura cristalina dos materiais. Assim, ensaios de difração de raios-X foram realizados tanto para a amostra PLA quanto para a amostra PLA/grafeno. As Figuras 43 e 44 representam, respectivamente, os difratogramas para o PLA puro e para o PLA/grafeno.

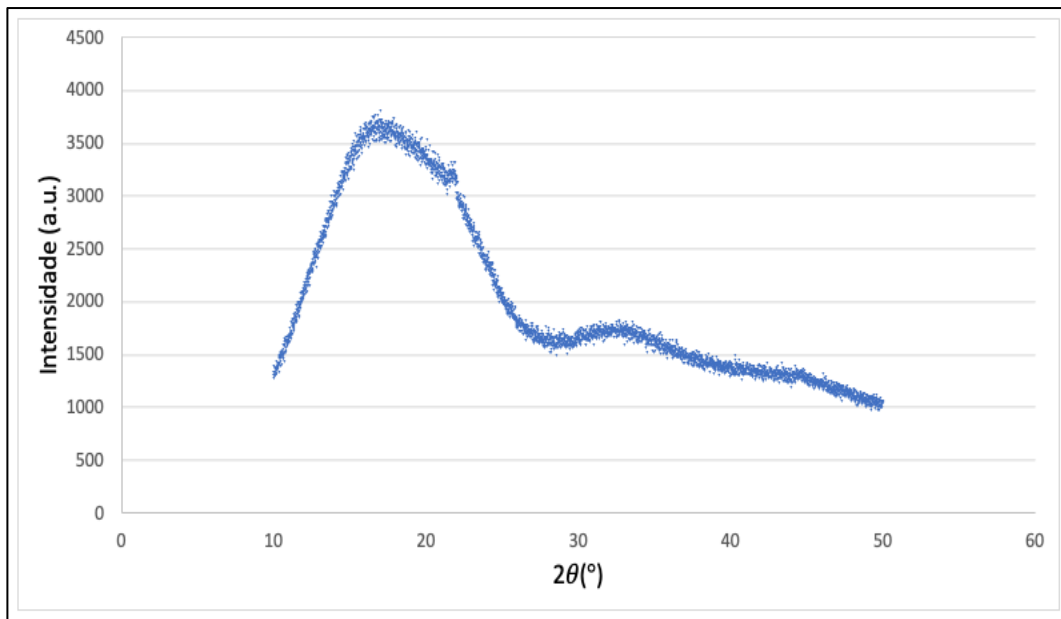
De acordo com os resultados encontrados neste estudo, o PLA apresenta pico de difração característico em $2\Theta = 17^\circ$, pertencente ao plano (200/110), correspondente a forma α do PLA. O PLA possui três formas cristalinas: α , β e γ . A forma alfa é a mais estável e comum, possuindo uma célula unitária ortorrômbica, cuja formação ocorre quando o PLA é cristalizado a partir de uma solução ou da fusão (TÁBI; HAJBA; KOVÁCS, 2016).

Conforme constatado por Liesenfeld (2023), o pico em 2Θ ocorre aproximadamente em 17° para o PLA, corroborando, assim, com os resultados encontrados neste estudo.

A incorporação das partículas de grafeno é responsável pelo aparecimento de um pico em $2\Theta = 26,8^\circ$ pertencente ao plano (002), comumente encontrado em materiais grafênicos. Este pico característico de um material grafênico (grafeno / nanoplaqueta de grafite) refere-se à distância entre as folhas de grafeno concêntricas que podem existir no material. De acordo com Liesenfeld (2023), tal pico ocorre em $2\Theta \sim 26,4^\circ$ para uma amostra de PLA/grafeno, validando e ratificando os resultados identificados nesta Dissertação de Mestrado.

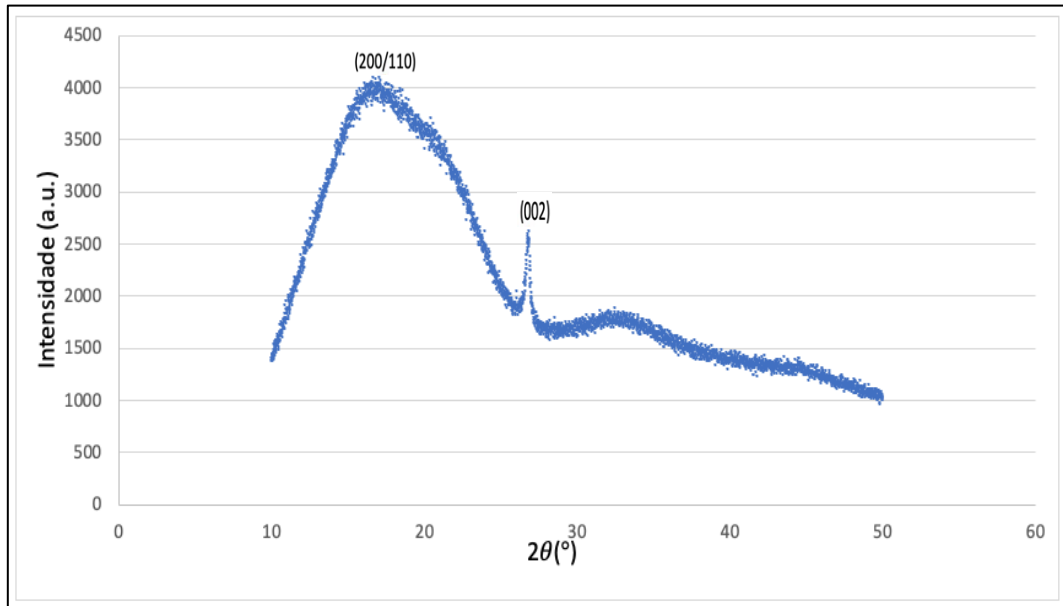
Não foi possível observar o pico (100), que se encontra em 43° e está associado à estrutura turbostrática (estrutura composta por planos de carbono que se assemelham a fitas entrelaçadas, com ordenação bidirecional e arranjo na terceira direção) (EDUARDO; REZENDE, 1998; SILVA; REZENDE, 2018) dos materiais carbonosos. Isto pode indicar que o material grafênico existente no filamento PLA/grafeno possa ser constituído somente de camadas de grafeno ou ainda por uma mistura de grafeno, grafite ou nanoplaquetas de grafite.

Figura 43 - Difratoograma de raios-X para o filamento de PLA.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 44 - Difratoograma de raios-X para o filamento de PLA/grafeno.



Fonte: Elaborado pelo autor

O ensaio de difração de raios-X também permite o cálculo da distância interplanar no cristal, conforme a lei de Bragg, descrita pela Equação 1 (GOMES; MATSUSHIMA; BALDAN, 2016).

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (1)$$

Onde:

d = distância interplanar no cristal;

λ = comprimento de onda da radiação incidente ($\lambda = 1,54\text{\AA}$);

$\sin \theta$ = ângulo entre o vetor de onda incidente e os planos cristalinos da amostra.

Neste trabalho, o valor de 2θ é de aproximadamente $26,4^\circ$. Utilizando a Equação 1, a distância interplanar no cristal, ou seja, a distância entre os planos de grafeno, é de $3,3733\text{\AA}$. Este valor está dentro do esperado para estruturas de grafeno, corroborando a precisão da metodologia aplicada e confirmando a presença de estruturas grafênicas.

4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O espectro Raman de materiais à base de grafeno é caracterizado por três bandas principais: a banda D, a banda G e a banda 2D. Estas bandas são indicadores fundamentais para avaliar o número de camadas, defeitos e o grau de desordem do grafeno.

A banda D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) está associada aos defeitos na estrutura do grafeno e à borda de partículas pequenas, como flocos de grafeno. A intensidade dessa banda geralmente está relacionada à presença de defeitos e à desordem no material. Em amostras de grafeno com poucas camadas e alta qualidade, a banda D é estreita e simétrica, indicando que o material tem uma menor quantidade de defeitos estruturais. Quando o grafeno possui menos camadas, a banda D tende a se apresentar mais simétrica e com menor intensidade, refletindo uma estrutura mais ordenada.

A banda G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) é característica das vibrações planas dos átomos de carbono sp^2 no grafeno. Ela está presente tanto em grafite quanto em grafeno e não é sensível ao número de camadas. No entanto, sua intensidade em relação à banda D pode fornecer informações sobre o grau de ordenação e o número de camadas presentes. A razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) pode ser usada para estimar a densidade de defeitos no material.

A banda 2D ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$) é a mais importante para a caracterização do número de camadas de grafeno. Diferente da banda D, ela não está associada a defeitos, mas sim ao empilhamento de camadas de grafeno. Em grafeno de uma única camada, a banda 2D é intensa, simétrica e geralmente possui uma largura reduzida em comparação com grafeno de múltiplas camadas.

Quando o grafeno tem menos camadas, a banda 2D tende a ser mais estreita e simétrica, e sua intensidade aumenta em relação à banda G. Isso é indicativo de grafeno com poucas camadas ou até mesmo monocamada. Em grafeno de muitas camadas, a banda 2D começa a se desdobrar em múltiplos picos e se torna menos simétrica.

A razão entre a intensidade da banda 2D e a banda G (I_{2D}/I_G) também é um indicador do número de camadas. Em grafeno de camada única, essa razão é geralmente maior que 2. Conforme o número de camadas aumenta, a intensidade da banda 2D diminui em relação à G, com a razão I_{2D}/I_G caindo para valores menores que 1.

O perfil da banda 2D é um dos principais indicadores de grafeno de alta qualidade. No caso de grafeno monocamada, a banda 2D aparece como um pico único, intenso e simétrico, com largura de meia altura (FWHM) em torno de 30 a 40 cm^{-1} . À medida que o número de camadas aumenta, a banda 2D se alarga e se desdobra, formando subpicos característicos de materiais com múltiplas camadas de grafeno, semelhantes ao espectro do grafite.

De acordo com Ferrari et al. (2006) e Malard et al. (2009), a análise da razão I_{2D}/I_G e a largura da banda 2D são métodos consagrados para identificar grafeno de diferentes números de camadas. Além disso, Cançado et al. (2011) reforçam que a simetria e a intensidade da banda 2D são diretamente proporcionais à qualidade do grafeno, com a banda se tornando mais assimétrica e dividida à medida que as camadas aumentam.

O ensaio de espectroscopia Raman foi realizado nos filamentos de PLA e PLA/grafeno. As Figuras 45(a) e 45(b) mostram que os espectros Raman obtidos nas diferentes regiões das amostras exibem todas as bandas características do PLA, a saber: ($\sim 2951 \text{ cm}^{-1}$), ($\sim 3006 \text{ cm}^{-1}$), ($\sim 2889 \text{ cm}^{-1}$), ($\sim 881 \text{ cm}^{-1}$) e ($\sim 705 \text{ cm}^{-1}$). Esses resultados são consistentes com o estudo realizado por Bouamer *et al.* (2018), que encontrou bandas em ($\sim 2949 \text{ cm}^{-1}$), ($\sim 3002 \text{ cm}^{-1}$), ($\sim 2882 \text{ cm}^{-1}$) e ($\sim 873 \text{ cm}^{-1}$), respectivamente. Portanto, os valores obtidos neste trabalho estão de acordo com a literatura. A Tabela 6 mostra a comparação desses resultados.

Tabela 6 - Comparação dos valores das bandas de PLA obtidos na dissertação com os valores da literatura.

PLA	
Dissertação (cm ⁻¹)	Literatura (cm ⁻¹)
2951	2949
3006	3002
2889	2882
881	873

Fonte: Elaborado pelo autor

Pode-se verificar, nas Figuras 46(a) e 46(b), que os espectros Raman do material PLA/grafeno obtidos nas diferentes regiões da amostra apresentam todas as bandas características dos materiais grafênicos: D (~1357 cm⁻¹), G (~1588 cm⁻¹), D' (~1626 cm⁻¹) e 2D (~2700 cm⁻¹), conforme apresentado no estudo realizado por Cambraia *et al.* (2020), cujos valores encontrados foram D (~1350 cm⁻¹) e G (~1585 cm⁻¹). A Tabela 7 mostra a comparação desses resultados.

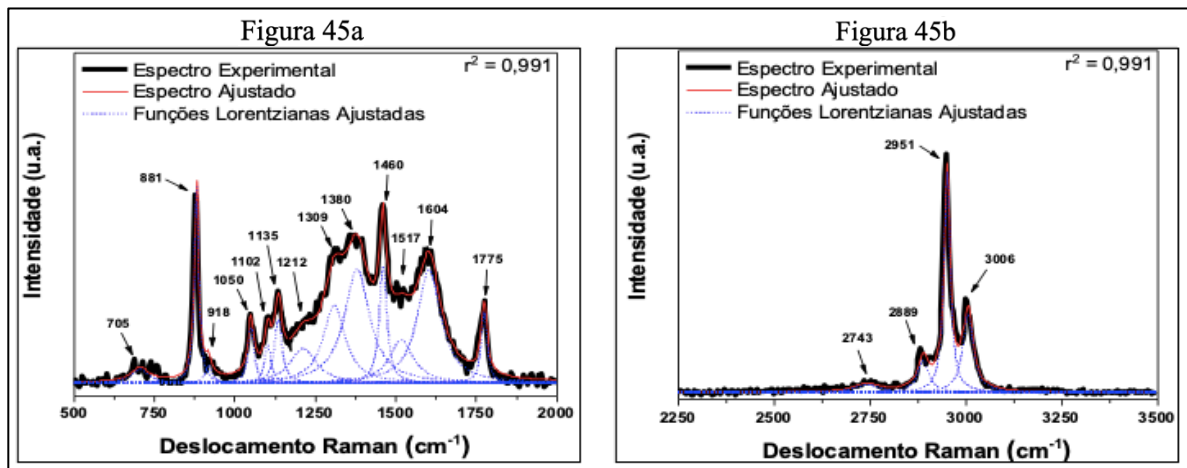
Tabela 7 - Comparação dos valores das bandas de PLA/grafeno obtidos na dissertação com os valores da literatura.

PLA/grafeno	
Dissertação (cm ⁻¹)	Literatura (cm ⁻¹)
1357	1350
1588	1585

Fonte: Elaborado pelo autor.

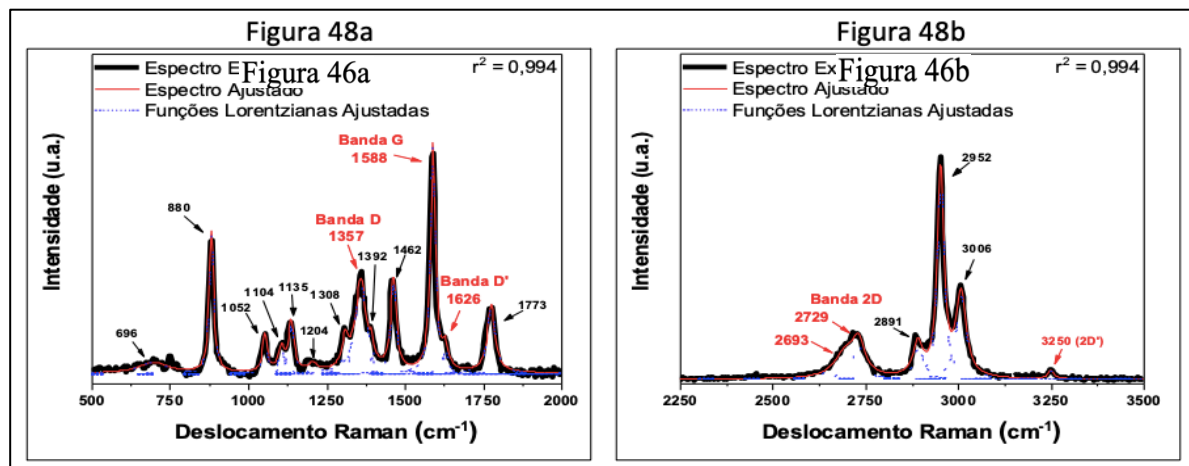
Com isto, pode-se afirmar que existe material grafênico no filamento comercial de PLA/grafeno estudado na presente dissertação. Esse material grafênico pode ser do tipo nanoplaca de grafite/grafeno, micrografite ou grafite, sendo corroborado pelos resultados de raios-X.

Figura 45 – Espectro Raman do filamento comercial de PLA, região: DG(a) e 2D(b).



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 46 - Espectro Raman do filamento comercial de PLA/grafeno, região 2: DG (a) e 2D (b).



Fonte: Elaborado pelo autor

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O ensaio de MEV foi realizado apenas para o material PLA/grafeno, uma vez que, a avaliação no PLA puro apresentaria apenas o aspecto de uma matriz homogênea.

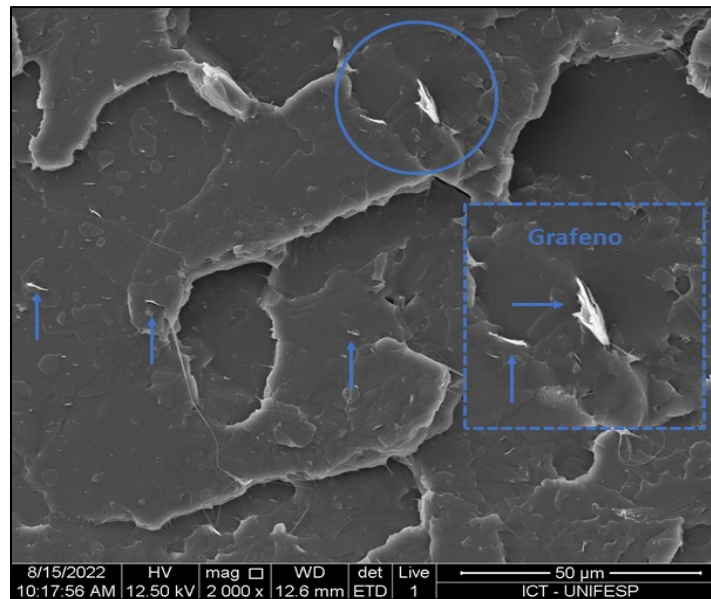
A morfologia do filamento de PLA/grafeno foi avaliada por MEV e encontra-se apresentada nas Figura 47 e 48. Observa-se que a dispersão do grafeno na matriz polimérica é relativamente homogênea em toda a área estudada (setas azuis na figura). As partículas aparentam possuir tamanhos da ordem de 10-30 μm , sugerindo a incorporação de material não esfoliado (grafite ou nanografite). Além das partículas mencionadas, também há a presença de partículas de menor tamanho, variando entre 2 a 5 μm , apresentando-se distribuídas ao longo da amostra, o que sugere a presença de partículas grafênicas na matriz de PLA.

Segundo experimento realizado por Cambraia e colaboradores (2020), durante o processamento de filamentos de PLA, geralmente o óxido de grafeno é utilizado para melhoria das propriedades termomecânica das peças que serão produzidas por impressão 3D. Durante a análise por MEV, os autores identificaram folhas de óxido de grafeno que criaram uma estrutura tridimensional muito porosa, sendo esta morfologia essencial para a obtenção de uma boa dispersão do grafeno no PLA. Essas partículas possuem valor próximo de 3 μm , tamanho este muito semelhantes aos resultados identificados nesse trabalho.

Vale ressaltar que como este filamento é comercial não se tem a informação se o mesmo está aditivado com grafeno ou com óxido de grafeno, conforme sugere a literatura (CAMBRAIA, et al., 2020), porém, a partir do perfil observado da banda 2D no ensaio de Raman, é possível concluir que se trata de material grafênico não funcionalizado e não de óxido de grafeno.

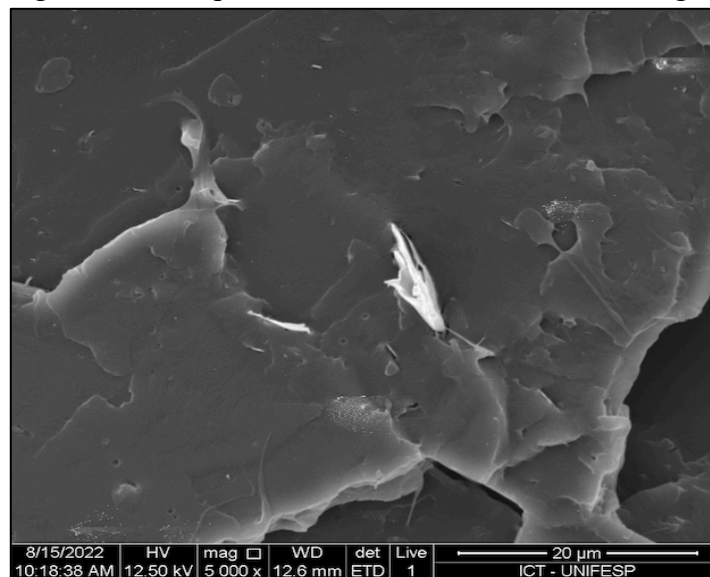
Com base nos resultados obtidos por difração de raios-X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV), pode-se concluir que o filamento comercial de PLA/grafeno contém partículas de grafeno adicionadas à matriz de PLA, bem como material não esfoliado de grafite ou nanografite. Portanto, o filamento não é constituído exclusivamente de grafeno, conforme indicado pelo fabricante.

Figura 47 - Imagem de MEV para o filamento comercial de PLA/grafeno (2.000x).



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 48 - Imagem de MEV para o filamento comercial de PLA/grafeno (5.000x).



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

O PLA pode ser encontrado em formas amorfas, semicristalinas ou altamente cristalinas, apresentando uma temperatura de transição vítrea de 60°C e uma temperatura de fusão entre 130°C e 180°C. Este polímero pode ser resistente ao calor, suportando temperaturas de até 110°C, e possui um módulo de tração que varia entre 2,7 e 16 GPa (BRITO *et al.*, 2011).

Portanto, é fundamental conhecer as propriedades térmicas do PLA estudado nesta dissertação. Para isso, foram realizadas análises de DSC no modo *dual scan*, onde as amostras foram aquecidas, resfriadas e aquecidas novamente.

4.5.1 Primeiro aquecimento

A Figura 49 apresenta a curva de DSC do filamento de PLA e do filamento PLA/grafeno referentes ao primeiro aquecimento da amostra. Observa-se a presença de três eventos térmicos: um desvio da linha base no sentido endotérmico (sobreposto a um processo de relaxação térmica); um evento exotérmico e, por último, um evento endotérmico. O desvio da linha base está relacionado à temperatura de transição vítrea do PLA, seguido de um processo de relaxação térmica que gera um ombro no sentido endotérmico. A T_g medida pelo método da “meia altura” corresponde a 61°C. De acordo com um estudo realizado por Santana e colaboradores (2016), a temperatura de transição vítrea encontrada para um filamento de PLA denominado “Natural B” foi de 62°C, portanto, o resultado observado encontra-se muito similar ao identificado na literatura.

Em temperaturas próximas a 118°C, observa-se a presença de um pico exotérmico, que é equivalente à cristalização a frio (do inglês *cold crystallization*) que o material possui, ou seja, no aquecimento, após o PLA passar pela transição vítrea, as moléculas poliméricas ganham mobilidade e algumas regiões que ainda não haviam sido cristalizadas e que, estavam presas na região amorfa, passam pelo processo de cristalização a quente.

Após a recristalização, observa-se a fusão do PLA, no qual a temperatura inicial é de 135°C; pico em 155°C; temperatura final em 178°C, com entalpia no valor de 28 J/g. Conforme estudo publicado por Santana e colaboradores (2016), a temperatura de fusão encontrada para um filamento de PLA denominado “Natural B” foi de 158°C, portanto, o resultado observado encontra-se próximo ao identificado na literatura. No que se refere ao resultado encontrado da entalpia, o valor também está muito próximo do indicado na literatura, que é de 27,20 J/g (VALAPA *et al.*, 2015).

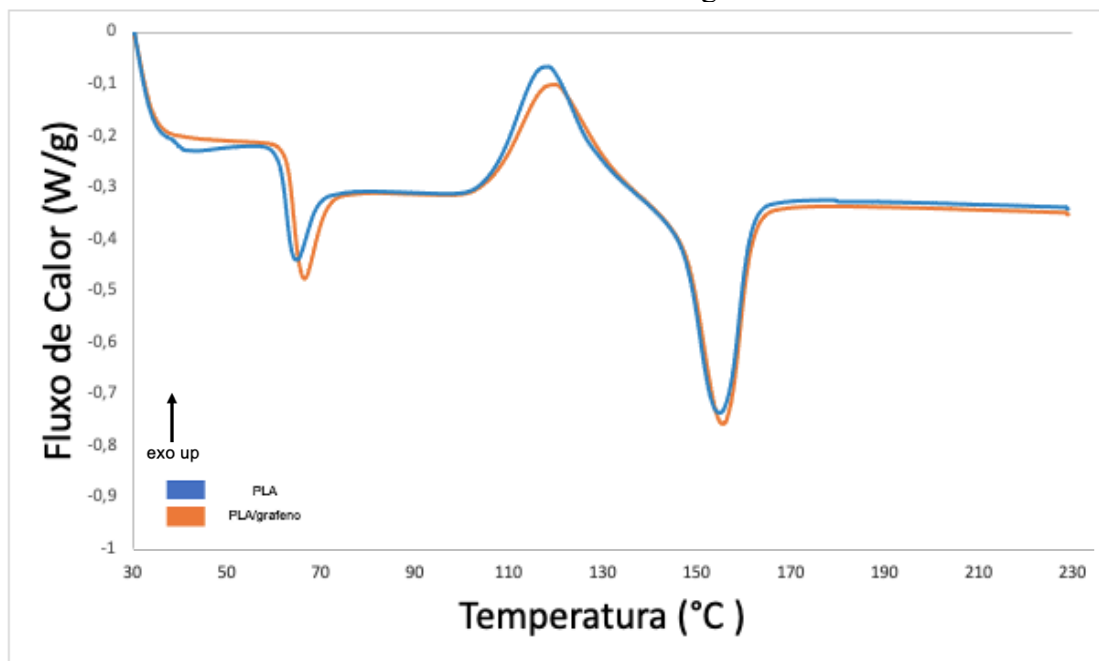
Conforme pode-se verificar na Figura 49, o material PLA/grafeno possui um desvio da linha base, correspondendo à temperatura de transição vítrea do material associado a uma relaxação térmica ou de tensão. A temperatura de transição vítrea é de 63°C. Segundo um estudo realizado por Liesenfeld (2023), a temperatura de transição vítrea observada em um filamento de PLA/grafeno foi de 65°C, portanto, próximo aos valores encontrados nesta Dissertação.

A partir da comparação da curva de aquecimento dos dois filamentos, pode-se verificar que a temperatura de transição vítrea do PLA é próxima a encontrada para o PLA/grafeno (61°C e 63°C, respectivamente).

Como já observado para o PLA puro, em aproximadamente 120°C, tem-se um pico exotérmico, que é equivalente à cristalização a quente que ocorre no PLA. A temperatura do pico exotérmico do PLA puro também é próxima a encontrada para o PLA/grafeno (118°C e 120°C, respectivamente).

Após a recristalização, tem-se a fusão do filamento de PLA/grafeno, no qual a temperatura de pico desse processo é igual a 156°C e possuindo uma entalpia no valor de 28 J/g. O valor de temperatura de fusão está bem próximo ao encontrado na literatura, no qual, para o PLA/grafeno, o valor é de 152°C (VALAPA *et al.*, 2015). No que se refere ao resultado encontrado para entalpia, o valor também está muito próximo do indicado na literatura, que é de 23 a 28 J/g (VALAPA *et al.*, 2015). A temperatura de pico do processo de fusão do PLA puro é similar ao PLA/grafeno (155°C e 156°C, respectivamente), bem como os valores de entalpia de fusão são os mesmos (28 J/g em ambos os casos). Desta forma, pode-se afirmar que a adição de grafeno no filamento de PLA não alterou significativamente as suas propriedades térmicas.

Figura 49 - Curvas de DSC referentes ao primeiro aquecimento dos filamentos comerciais de PLA e de PLA/grafeno.



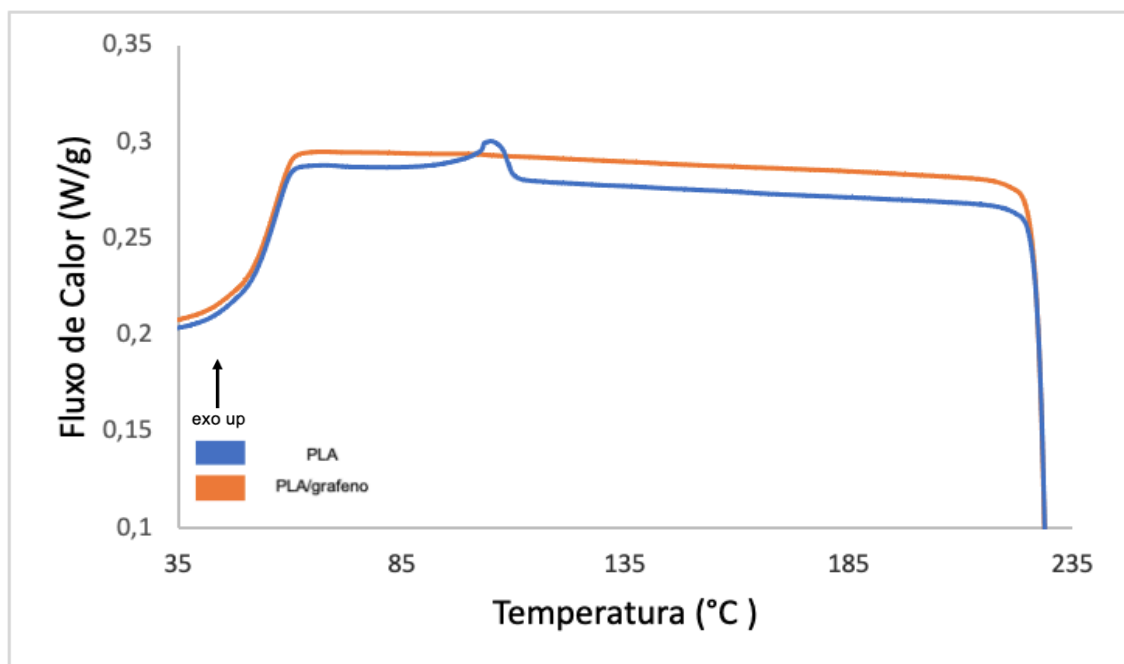
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5.2 Resfriamento

A Figura 50 apresenta a curva de DSC referente ao resfriamento do filamento de PLA e de PLA/grafeno. Observa-se que a temperatura *onset* de cristalização é de 110°C, com temperatura de pico equivalente em 105°C e uma entalpia de - 1,010J/g. Pode-se verificar que a fração cristalizada de PLA é bem menor que a fração fundida, uma vez que o valor da entalpia de cristalização é bem menor que o da entalpia de fusão.

Conforme pode-se verificar na Figura 50, o filamento de PLA/grafeno não apresentou nenhum evento térmico, não sendo possível identificar o processo de cristalização. Isto sugere que o material grafênico, de alguma forma, inibiu o processo de cristalização a frio do PLA.

Figura 50 – Curvas de DSC de resfriamento dos filamentos comerciais de PLA e PLA/grafeno.



Fonte: Elaborado pelo autor

4.5.3 Segundo aquecimento

Conforme pode-se verificar na Tabela 8 e na Figura 51, correspondente à curva de DSC do segundo aquecimento, o filamento de PLA, ao contrário da curva do primeiro aquecimento, não possui um pico endotérmico associado a T_g , uma vez que material já

passou pelo processo de relaxação térmica. A temperatura de transição vítrea obtida foi de 61°C, ou seja, mesmo valor obtido no primeiro aquecimento.

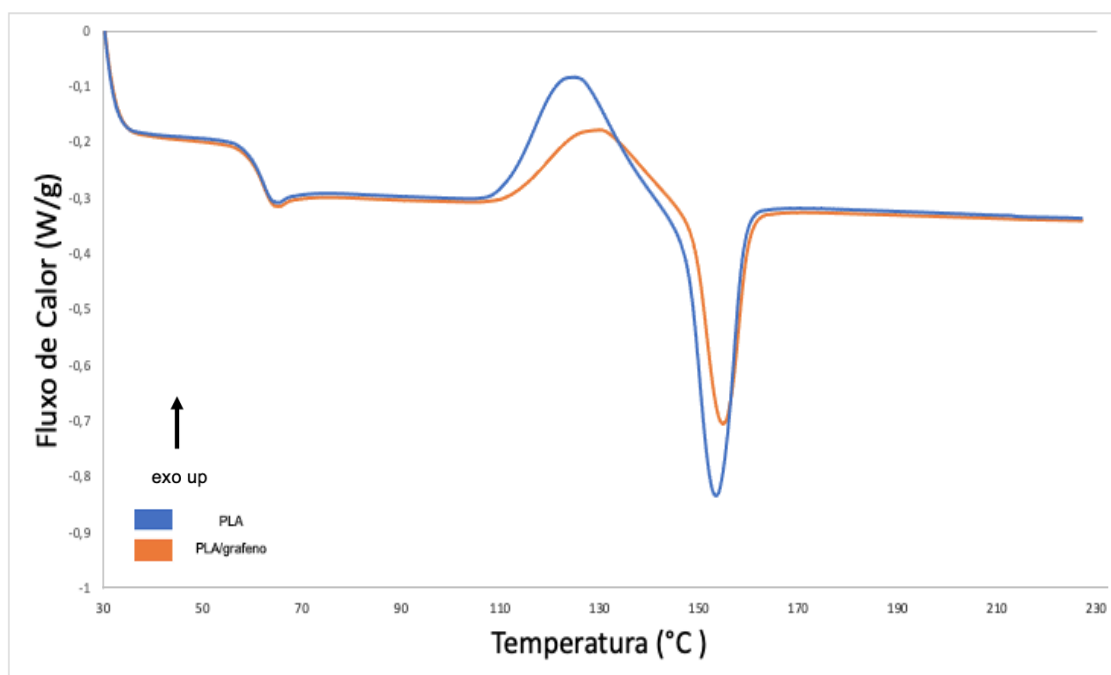
Novamente, verifica-se a presença de um pico exotérmico em aproximadamente 125°C, que é equivalente à cristalização à frio que ocorre no PLA no aquecimento. Após a recristalização, tem-se a fusão do material, no qual a temperatura de pico desse processo equivale a 153°C possuindo uma entalpia no valor de 26 J/g. Desta forma, pode-se afirmar que o histórico térmico tem pouca influência na fusão do presente filamento de PLA, uma vez que os valores de temperatura de pico de fusão e de entalpia do primeiro aquecimento são muito similares aos do segundo aquecimento.

Em relação ao PLA/grafeno, novamente, neste caso, não se observa um evento endotérmico associado à T_g, uma vez que o material já passou pelo processo de relaxação térmica ou de tensão. A temperatura de transição vítrea obtida foi de 61°C, ou seja, valor um pouco menor do que o encontrado no primeiro aquecimento, que foi de 63°C.

Como observado anteriormente, próximo a 130°C, há um pico exotérmico, que é equivalente à cristalização a frio que PLA possui. Após a recristalização, tem-se a fusão do material, na qual a temperatura de pico é igual a 155°C possuindo uma entalpia no valor de 18 J/g. Neste caso, verifica-se que o valor de entalpia diminuiu no segundo aquecimento, o que pode ser explicado pela ausência de cristalização no resfriamento, o que contribui para a redução das regiões cristalinas que se fundem no segundo aquecimento.

Pode-se observar, também, que a temperatura de transição vítrea do PLA referente ao segundo aquecimento, é a mesma observada para o PLA/grafeno (61°C). A temperatura do pico exotérmico do PLA foi um pouco menor que a observada para o PLA/grafeno (125°C e 130°C, respectivamente). A temperatura de pico do processo de fusão do PLA é muito similar a observada para o PLA/grafeno (153°C e 155°C, respectivamente), porém, possui uma entalpia maior (26 J/g e 18 J/g, respectivamente). Isto sugere que o material grafênico provavelmente dificulta a cristalização do PLA reduzindo a região ordenada e diminuindo, consequentemente, o valor da entalpia de fusão.

Figura 51 – Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento dos filamentos comerciais de PLA e PLA/grafeno.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 - Eventos térmicos resultantes dos ensaios de DSC.

Propriedade Térmica	Evento Térmico	PLA	PLA/Grafeno
Temperatura de fusão	Primeiro aquecimento	155 °C	156 °C
	Segundo aquecimento	153 °C	155 °C
Temperatura de transição vítrea	Primeiro aquecimento	61 °C	63 °C
	Segundo aquecimento	61 °C	61 °C
Entalpia de fusão	Primeiro aquecimento	28 J/g	28 J/g
	Segundo aquecimento	26 J/g	18 J/g
Temperatura cristalização à quente	Primeiro aquecimento	118 °C	120 °C
	Segundo aquecimento	125 °C	130 °C
Temperatura de cristalização	Resfriamento	105 °C	N/A

Fonte: Elaborado pelo autor.

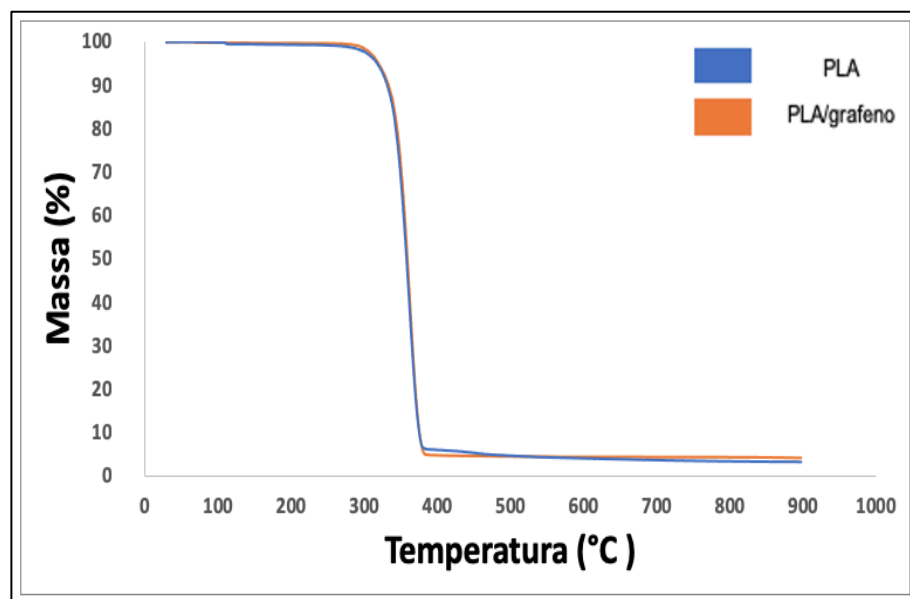
4.6 TERMOGRAVIMETRIA

As Figuras 52 e 53 apresentam as curvas provenientes das análises de TGA e DTG dos filamentos de PLA (curva em azul) e PLA/grafeno (curva em laranja) realizadas em atmosfera de nitrogênio. Pode-se observar que a decomposição térmica do PLA ocorre em pelo menos duas etapas, confirmadas pela presença de dois picos na DTG. Verifica-se que a

partir de 98°C até 117°C há uma pequena perda de 0,4% da massa do material, podendo esta perda ser correspondente a presença de voláteis como umidade, outras frações de baixo peso molecular e também pelo fato de que grande parte dos filamentos de impressão comerciais é aditivado com plastificantes. A segunda perda de massa de 94,5% ocorre entre 241°C e 494°C. Ao final da análise, observa-se um resíduo de 3,3% em massa a 885°C.

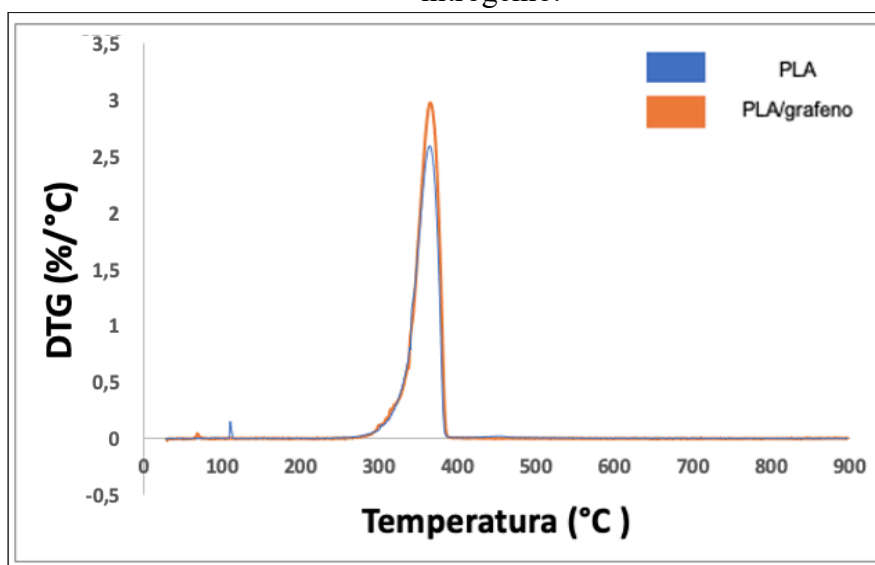
Com base na curva azul da Figura 53, que representa a DTG do PLA, observa-se que o pico máximo de perda de massa, ou seja, onde a perda de massa é mais significativa, ocorre na temperatura de aproximadamente 365°C. Este valor de temperatura é muito similar ao encontrado na literatura para o filamento de PLA puro, cujos valores variam de 360°C a 364°C (SANTANA et al., 2016).

Figura 52 - Curvas de TGA dos filamentos de PLA e de PLA/grafeno realizados em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 53 - Curvas de DTG dos filamentos de PLA e de PLA/grafeno realizados em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Já para o filamento de PLA/grafeno, Figuras 52 e 53 em laranja, observa-se que a sua decomposição térmica ocorre em pelo menos uma etapa, confirmada pela presença de apenas um pico na DTG. Pode-se verificar que a perda de massa de 95% ocorre entre 254 °C e 423°C. Ao final da análise, observa-se um resíduo de 4,3% em massa a 874°C. Partindo da premissa que na análise de TGA/DTG do PLA puro, observou-se um resíduo de massa de 3,3% e no PLA/grafeno de 4,3%, pode-se inferir que a diferença de 1,0% seja relativa à presença de grafeno no filamento. Como o fornecedor não informa qual a quantidade de grafeno presente em tal amostra, a análise de TGA/DTG pode ser um indicativo desta quantidade. Esse resultado corrobora o resultado do ensaio de massa específica.

Pode-se afirmar, ainda, que o evento de decomposição térmica em 241°C observado para o filamento puro de PLA é retardado pela presença do grafeno no filamento de PLA/grafeno, uma vez que este ocorre em 254°C. Esse comportamento da melhora da estabilidade térmica do compósito PLA/grafeno, comparado ao filamento de PLA puro, pode ser explicado pela presença do efeito de barreira das camadas de grafeno, que causa a limitação da emissão de gases de degradação e na transmissão de calor ocasionando, portanto, a melhoria na estabilidade térmica do material (VALAPA *et al.*, 2015).

Valada e colaboradores (2015) observaram, ainda, que um filamento de PLA/grafeno possui a temperatura máxima de decomposição térmica em 347°C (medida no pico da DTG).

Este valor está muito próximo ao observado no presente trabalho, no qual foi medido em 365°C.

4.7 CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Para o estudo de cinética de decomposição térmica, foi escolhido o método de Flynn-Wall-Ozawa, que é muito utilizado no estudo de decomposição térmica de materiais poliméricos e é normatizado pela ASTM E1641.

As Figuras 54 e 55 apresentam, respectivamente, a variação de massa em função da temperatura nas diferentes taxas de aquecimento estudadas para o filamento de PLA e de PLA/grafeno. Já as curvas 56 e 57 mostram a taxa de variação da massa nas diferentes taxas de aquecimento estudadas para o filamento de PLA e de PLA/grafeno. Para o estudo da cinética de decomposição térmica, as curvas de TGA foram divididas em cinco etapas conforme sugere a norma ASTM E1641, sendo: o ponto *a* se refere à perdas de produtos voláteis que possuem baixa massa molar (solventes/água); região *b* que é referente ao início do processo de decomposição; região *c* que evidencia a velocidade máxima de decomposição; ponto *d* equivale ao decaimento da reação de decomposição e estabilização da perda de massa, e região *e* que equivale ao final da reação de decomposição e resíduo.

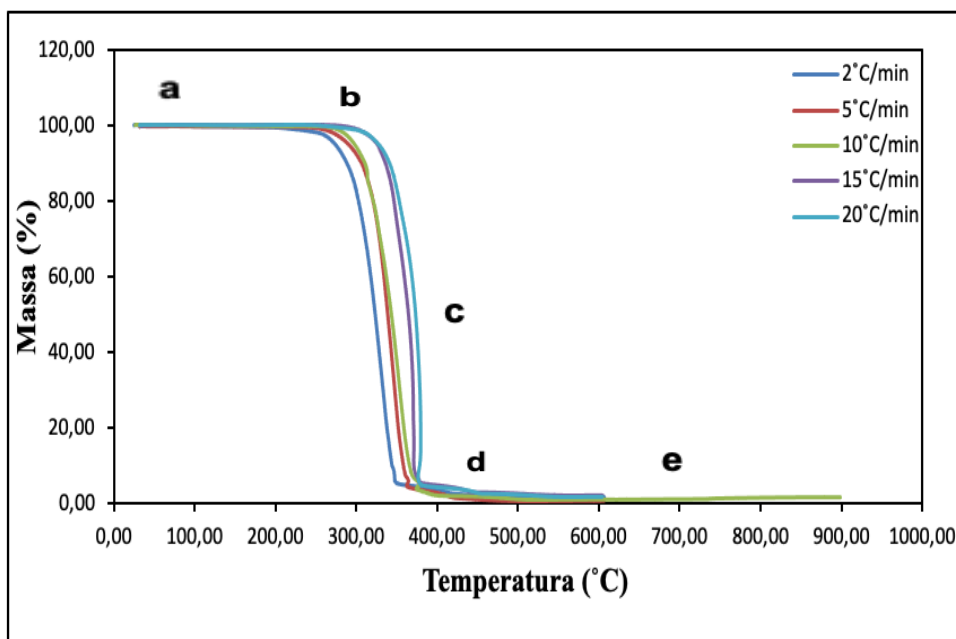
Com base nos dados das Figuras 54 a 57, curvas isoconversionais foram obtidas pelo método de O-W-F para os filamentos de PLA e de PLA/grafeno, utilizando fatores de conversão de 2,5 a 15%, em intervalos de 2,5%, e são apresentadas nas Figuras 58 e 59, respectivamente. É possível constatar que as curvas apresentam um espaçamento não regular, ou seja, as retas paralelas não estão espaçadas de forma regular, sendo que este comportamento é o esperado em processos de decomposição térmica que possuem quebras de ligações covalentes com níveis de energia diferentes (RIBEIRO, 2011).

Conforme Valapa *et al.* (2015) observaram em seu estudo, quanto maior a perda de massa, maior o coeficiente angular da reta formada, ou seja, a reta possui uma inclinação menor, além do fato de que, à medida que se aumenta a perda de massa, menor é o valor encontrado no eixo x ($1000/T(K^{-1})$). Para uma perda de massa de 0,9% para o filamento de PLA, o valor encontrado no estudo de Valapa *et al.* (2015) foi de $\log(\beta)$ 1,3 para $1,55 K^{-1}$ e $\log(\beta)$ 1,0 para $1,56 K^{-1}$, valores estes próximos aos encontrados nesta dissertação para a perda de massa de 2,5%, que foram $\log(\beta)$ 1,3 para $1,70K^{-1}$ e $\log(\beta)$ 1,0 para $1,79K^{-1}$. Para o PLA/grafeno, o valor de Valapa *et al.* (2015), cujo grafeno possui concentração de 0,5% em

massa, foi de $\log(\beta)$ 1,3 para $1,50\text{K}^{-1}$ e $\log(\beta)$ 1,0 para $1,58\text{K}^{-1}$, valores próximos aos encontrados nesta dissertação considerando perda de massa de 2,5%, que foram $\log(\beta)$ 1,3 para $1,68\text{K}^{-1}$ e $\log(\beta)$ 1,0 para $1,74\text{K}^{-1}$. Portanto, pode-se verificar também que, quanto menor o $\log(\beta)$, maior será o valor de $1000/T(\text{K}^{-1})$. As linhas retas, que são próximas de serem paralelas, podem ser observadas tanto na Figura 58 quanto na Figura 59, considerando diferentes taxas de aquecimento. Isso mostra uma boa conformidade do método F-W-O com o objetivo de haver a investigação da cinética de decomposição térmica em todas as diferentes condições de grau de conversão (VALAPA et al, 2015).

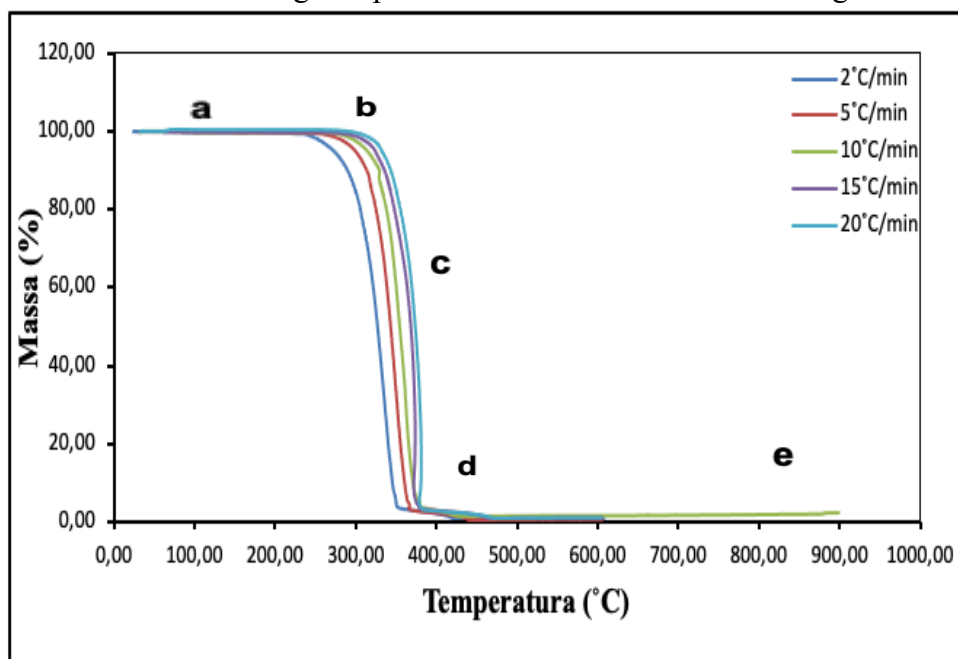
Nas curvas da cinética de decomposição térmica, somente a taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ foi estudada até 900°C , ao passo que, nas outras taxas de aquecimento, o estudo foi feito até 600°C . Essa estratégia foi realizada pois o comportamento das curvas após 600°C é semelhante nessas diferentes taxas de aquecimento, não sendo necessário fazer o ensaio de todas as taxas de aquecimento até a temperatura de 900°C .

Figura 54 - Curvas de TGA realizadas em diferentes taxas de aquecimento em atmosfera de nitrogênio para o filamento comercial de PLA.



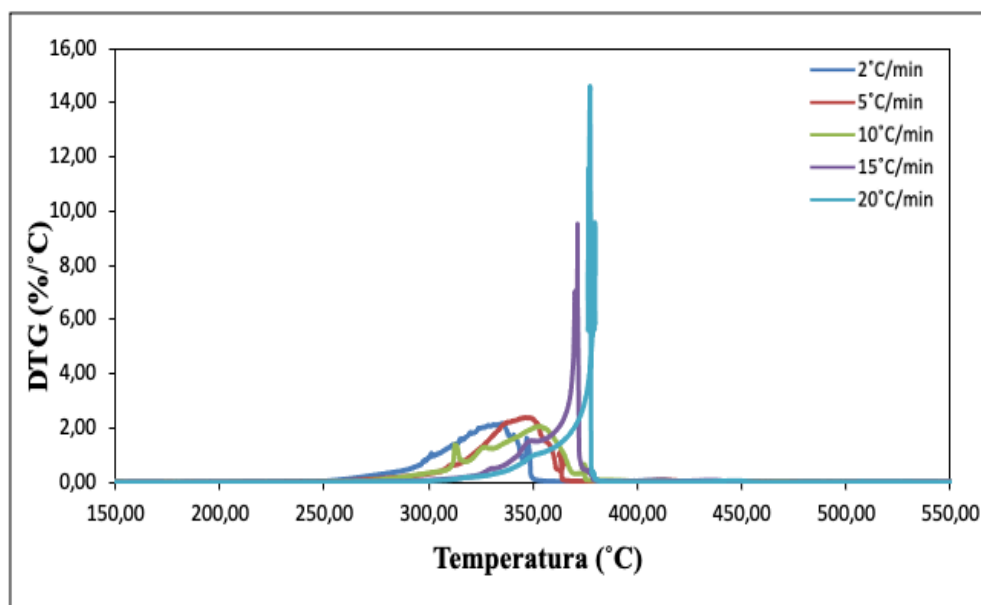
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 55 - Curvas de TGA realizadas em diferentes taxas de aquecimento em atmosfera de nitrogênio para o filamento comercial de PLA/grafeno.



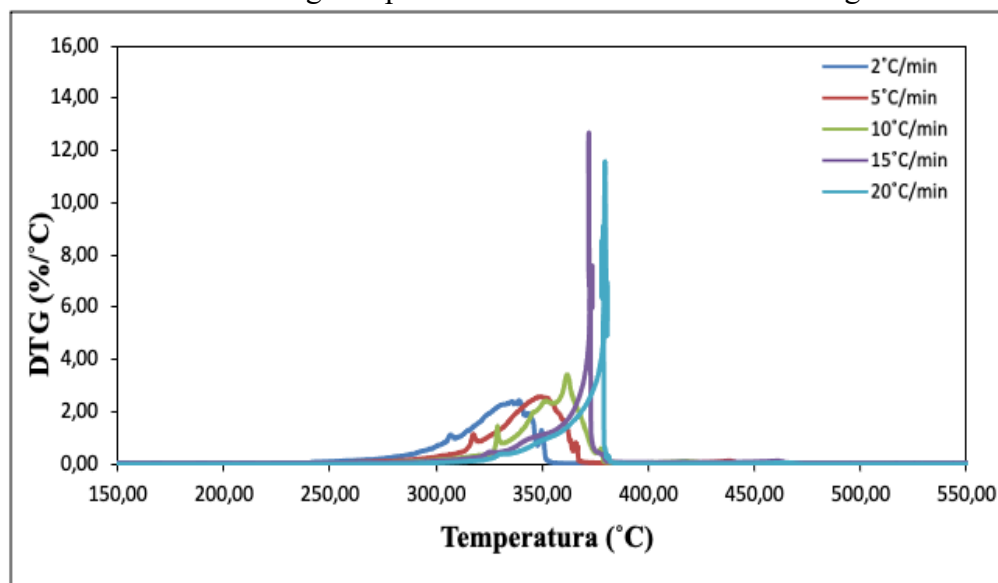
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 56 - Curvas de DTG realizadas em diferentes taxas de aquecimento em atmosfera de nitrogênio para o filamento comercial de PLA.



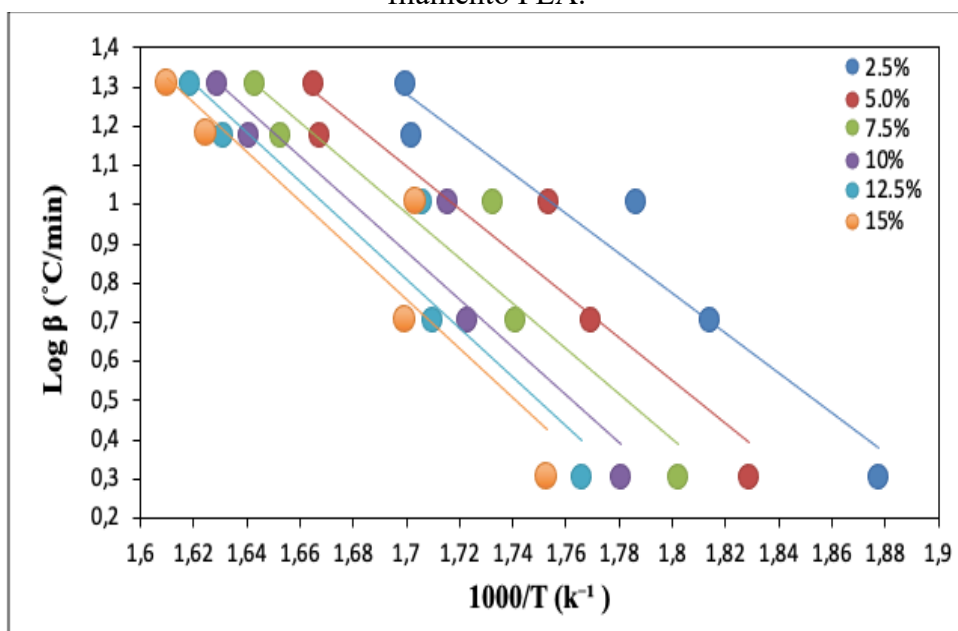
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 57 - Curvas de DTG realizadas em diferentes taxas de aquecimento em atmosfera de nitrogênio para o filamento comercial de PLA/grafeno.



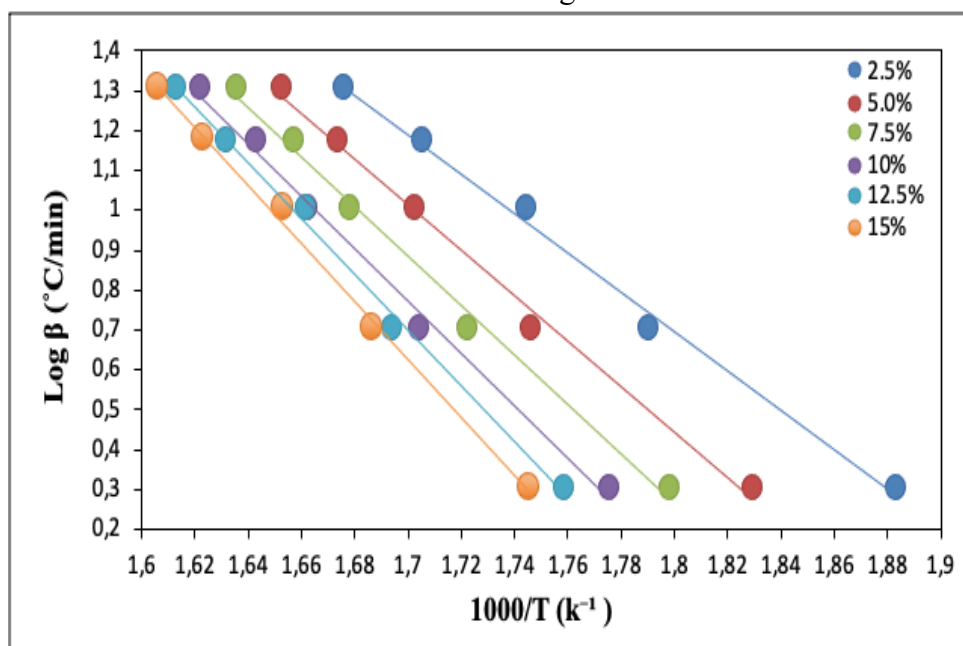
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 58 - Curvas isoconversionais obtidas pelo método de O-W-F para o filamento PLA.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 59 - Curvas isoconversionais obtidas pelo método de O-W-F para o filamento de PLA/grafeno.



Fonte: Elaborado pelo autor

A energia de ativação, de acordo com a perda de massa, foi calculada tanto para o PLA quanto para o PLA/grafeno. Os valores estão demonstrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Energia de ativação do PLA e PLA/grafeno

α (Perda de Massa)	PLA	PLA/grafeno
	Ea (kJ/mol)	
2,5%	89,0	85,3
5,0%	95,5	100,2
7,5%	101,4	109,9
10,0%	107,2	116,7
12,5%	109,9	123,7
15,0%	110,1	129,1

Fonte: Elaborado pelo autor

Conforme pode ser verificado na Tabela 7, tanto para o PLA quanto para o PLA/grafeno, a energia de ativação (Ea) aumenta de acordo com o aumento da perda de massa. Esse comportamento é o esperado, uma vez que quanto maior a perda de massa, maior a dificuldade de ocorrer a decomposição térmica dos compósitos nanoestruturados, e por consequência disso, maior a energia necessária para alcançar a barreira de ativação.

Os valores encontrados para a E_a do PLA, que varia de 89,023 a 110,094 kJ/mol, estão de acordo com a literatura, que apresenta o valor de 104,80 kJ/mol para o PLA puro (YIGA *et al.*, 2023).

O maior valor de E_a ocorre para o PLA/grafeno com perda de massa em 15% enquanto o menor valor de E_a também é do material PLA/grafeno com perda de massa em 2,5%.

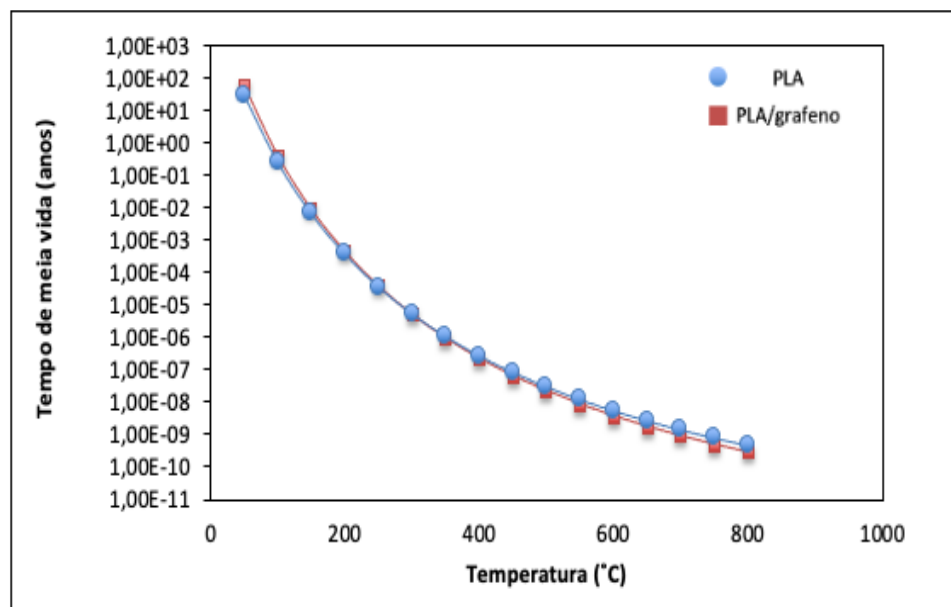
Pode ser observado também que, com exceção da perda de massa a 2,5%, que o material PLA/grafeno possui E_a maior que o PLA para todas as perdas de massa. Esse comportamento é o esperado, pois o grafeno atua aumentando a dificuldade de acontecer a decomposição térmica, fazendo com que a energia de ativação seja maior. A literatura, conforme estudado por Chrissafis (2010), corrobora essa constatação, pois nesse estudo realizado, foi verificado que a energia de ativação do PLA possui menores valores, para todas as conversões de massa, se comparado com o nanocompósito formado de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. De acordo com outro estudo realizado, nesse caso, por Valapa *et al.* (2015), foi verificado que a adição de grafeno ao PLA causou um aumento da energia de ativação, ou seja, o grafeno atuou para aumentar a energia de ativação do compósito PLA/grafeno se comparado ao PLA puro.

A Figura 60 apresenta o tempo de meia vida em anos para o filamento de PLA (curva em azul) e de PLA/grafeno (curva em laranja). Para o cálculo do tempo de meia vida, considerou-se uma conversão ou perda de massa de 5%, na faixa de temperatura de 50°C a 800°C. Pode-se verificar que os dois filamentos possuem comportamentos semelhante, porém é possível observar que o grafeno aumentou a estabilidade térmica do PLA, uma vez que houve um aumento do tempo de vida do filamento PLA/grafeno. Para 50°C, o PLA puro tem um tempo de meia vida de 28,7 anos, já o PLA/grafeno de 58,4 anos.

Segundo estudo realizado por Mandal, Bhunia e Bajpai (2018), o PLA na temperatura de 100°C possui tempo de vida de cerca de 10 anos, enquanto o resultado encontrado na presente dissertação foi de 10,47 anos. Já para 117°C, o tempo de meia vida foi de aproximadamente 1 ano e o valor encontrado na presente dissertação foi de 2,32 anos. Portanto, os resultados apresentados nesta dissertação estão coerentes com os valores descritos pela literatura e considerando apenas o envelhecimento por temperatura. Vale ressaltar que o PLA é um polímero biodegradável, ou seja, ele possui instabilidade frente a biodegradação, pois dependendo do ambiente no qual ele está inserido, a biodegradação pode ser acelerada ou retardada. Os principais fatores que alteram a biodegradação são: temperatura, umidade, local de descarte, pH, ambiente marinho, solo rico em microrganismos, etc.

Conforme trabalho realizado por Hayoune *et al.* (2020), no qual foi feito uma análise da decomposição térmica de um compósito de PP (polipropileno) e PLA, para uma temperatura de 150°C, o valor do tempo de meia vida foi aproximadamente 0,002 anos ($0,002 \text{ anos} \times 365,25 \text{ dias/ano} = 0,7305 \text{ dias}$, ou, 17,5 horas). No presente estudo, os filamentos de PLA e de PLA/grafeno apresentaram tempo de meia vida de 0,006 anos, ou seja, de 2,19 dias para 150°C. Essa diferença pode ser explicada uma vez que no presente trabalho estudou-se apenas o filamento de PLA e de PLA/grafeno, e não um compósito de PLA com PP.

Figura 60 - Tempo de meia vida em função da temperatura para os filamentos de PLA (curva em azul) e PLA/grafeno (curva em laranja).



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.8 ANÁLISE TERMOMECHANICA (TMA)

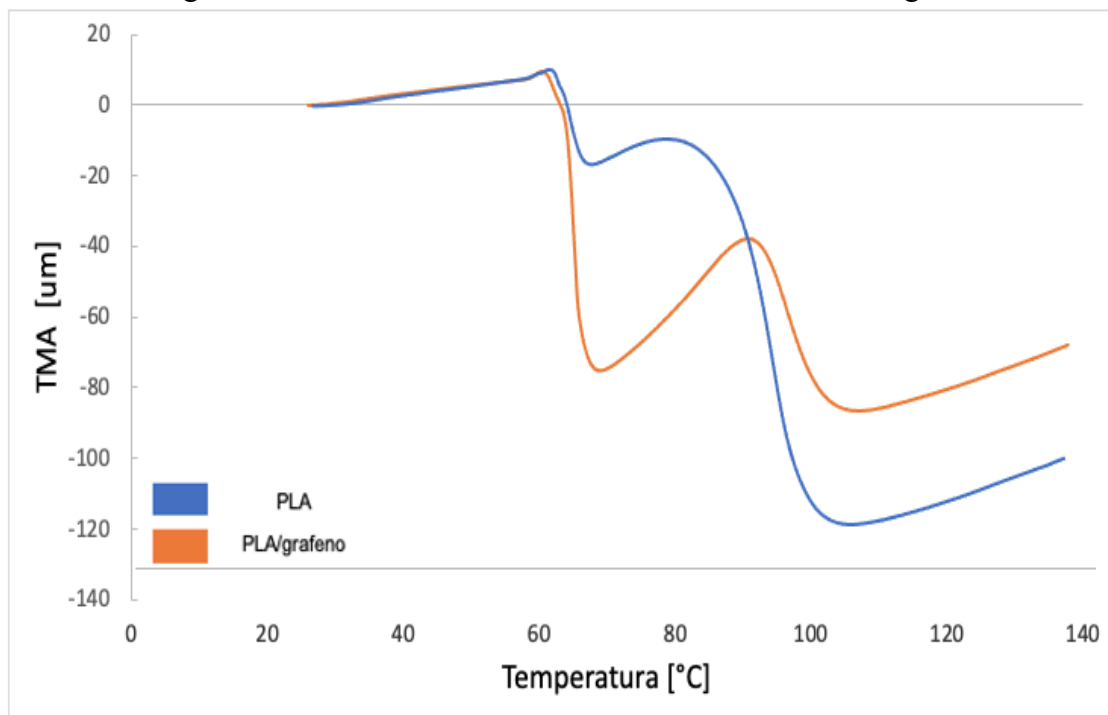
O coeficiente de expansão térmica linear (α ou CETL) é um parâmetro crítico para filamentos poliméricos usados na impressão 3D, pois influencia diretamente na precisão dimensional, na adesão entre camadas e na integridade estrutural das peças impressas.

A Figura 61 apresenta as curvas de TMA referente aos filamentos de PLA e de PLA/grafeno. A curva de PLA é representada pela cor azul, enquanto a curva de PLA/grafeno possui a cor laranja. Sobre a curva de PLA, observa-se que com o aumento da temperatura, primeiramente ocorre uma dilatação térmica do material, acompanhada da temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA, que pode ser verificada em 63°C (valor semelhante ao

encontrado no experimento de DSC, no qual a T_g obtida foi de 61°C). Em seguida, observa-se um segundo evento térmico, o amolecimento do PLA em aproximadamente 84°C . O valor obtido para o coeficiente de expansão térmica do PLA foi de $88\ \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$.

Segundo informado pela empresa Indusmart, o coeficiente de expansão térmica do PLA fornecido é de $70\ \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$, encontrando-se bem próximo do valor obtido na presente dissertação (INDUSMART, 2024). O valor de T_g encontrado também está muito próximo do valor verificado em um experimento realizado por Cambraia e colaboradores, cuja T_g encontra-se na faixa de 57°C a 58°C (CAMBRAIA *et al.*, 2020).

Figura 61 - Curva de TMA dos filamentos de PLA e PLA/grafeno.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Um alto CETL indica que o material expandirá e contrairá significativamente com as mudanças de temperatura. Isso pode causar variações nas dimensões finais das peças, especialmente em peças grandes ou com tolerâncias apertadas. Para o PLA, que possui um CETL relativamente baixo em comparação com outros materiais (ABS, CETL de 70 a $90\ \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$, dependendo da formulação), as variações dimensionais devido à temperatura são minimizadas, resultando em peças mais precisas (GIBSON, ROSEN, STUCKER, 2015).

Além disso, durante a impressão 3D, a temperatura do material varia conforme ele é extrudado e solidificado. Um CETL alto pode causar tensões entre as camadas à medida que

elas esfriam e contraem, potencialmente resultando em delaminação ou falhas de adesão. O PLA, com seu CETL moderado, tende a ter boa adesão entre camadas, contribuindo para a integridade mecânica da peça impressa.

Materiais com um CETL alto são mais suscetíveis a deformações (*warping*) durante a impressão, especialmente em impressoras sem câmaras aquecidas. O PLA é menos propenso a esse problema devido ao seu menor CETL. Isso torna o PLA adequado para impressoras de mesa e condições de impressão sem controle de temperatura estrito. A diferença entre o CETL do material de impressão e o material da base de impressão pode afetar a adesão da primeira camada. Se os materiais se expandem e contraem de forma diferente, a peça pode se descolar da base durante a impressão. O PLA geralmente apresenta boa compatibilidade com superfícies de impressão comuns, como vidro e fita adesiva, devido ao seu comportamento térmico estável (GIBSON, ROSEN, STUCKER, 2015).

Após a impressão, peças obtidas de materiais com um alto CETL podem sofrer mais com a distorção devido às variações de temperatura ambiente. O PLA, com um CETL moderado, oferece melhor estabilidade dimensional após a impressão, o que é importante para peças funcionais ou que precisam manter suas dimensões ao longo do tempo (GIBSON, ROSEN, STUCKER, 2015).

Sobre a curva de PLA/grafeno, observa-se a presença de dois eventos térmicos na curva de TMA. Primeiramente, ocorre uma dilatação térmica do material, acompanhada da temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA/grafeno, que pode ser verificada em 61°C (valor semelhante ao encontrado no experimento de DSC, no qual a T_g obtida foi de 61°C). Em seguida, observa-se um segundo evento térmico, também relacionado com a dilatação térmica, e amolecimento do PLA/grafeno em aproximadamente 96°C . Apesar de não se observar uma variação da T_g com a adição de grafeno no filamento, a temperatura de amolecimento aumentou 14% em relação ao filamento de PLA puro. O valor obtido para o coeficiente de expansão térmica do PLA/grafeno foi de $87 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$. Desta forma, pode-se afirmar que não houve variação significativa do coeficiente de expansão térmica linear do filamento com a adição de grafeno.

O valor de T_g encontrado para o filamento de PLA/grafeno está próximo do valor observado em um experimento realizado por Cambraia e colaboradores, cuja T_g obtida foi de 50°C a 57°C , dependendo da porcentagem de grafeno presente no compósito (CAMBRAIA *et al.*, 2020).

Com isto pode-se concluir, que os valores do coeficiente de expansão térmica linear do filamento de PLA ou do PLA/grafeno estudados no presente trabalho confirmam a sua

popularidade na impressão 3D devido à sua capacidade de produzir peças precisas, com boa adesão entre camadas e mínima deformação térmica.

4.9 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

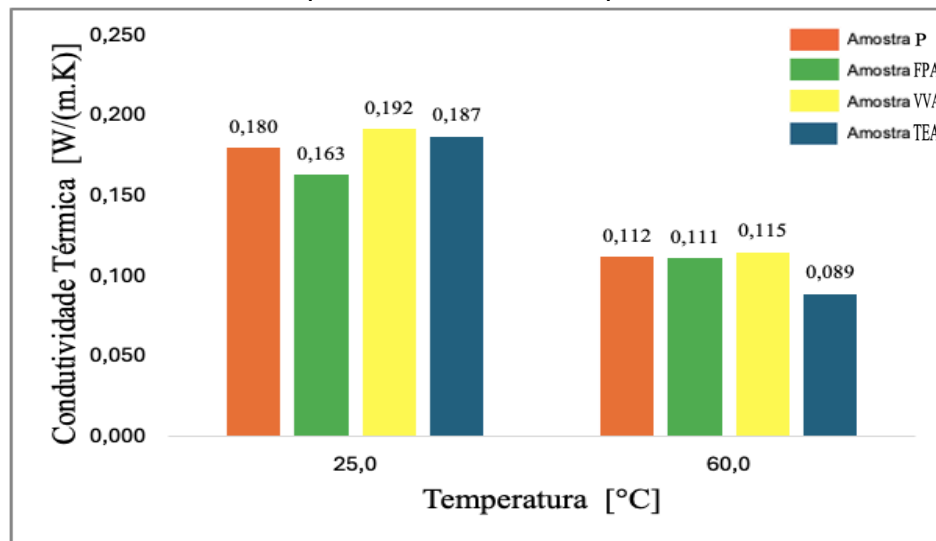
A condutividade térmica influencia diretamente o desempenho das peças impressas em aplicações onde a dissipação de calor é crítica. Peças com alta condutividade térmica podem ser mais adequadas para dissipadores de calor ou componentes que operam em ambientes com variações de temperatura. Assim, a Tabela 10 e as Figuras 62 e 63 apresentam os resultados dos ensaios de condutividade térmica realizados em duas temperaturas (25°C e 60°C), tanto para as amostras de PLA quanto para as de PLA/grafeno impressas com diferentes condições, explicadas na Tabela 3 e 4 (variação do formato de preenchimento; de velocidade de viagem e de temperatura de extrusor).

Tabela 10 - Resultados do ensaio de condutividade térmica realizado a 25°C e 60°C para as amostras de PLA e de PLA/grafeno impressas com diferentes parâmetros.

Material	Amostra	Temperatura [°C]	Condutividade Térmica [W/(m.K)]
PLA	P	25,0	0,180
PLA	P	60,0	0,112
PLA	FPA	25,0	0,163
PLA	FPA	60,0	0,111
PLA	VVA	25,0	0,192
PLA	VVA	60,0	0,115
PLA	TEA	25,0	0,187
PLA	TEA	60,0	0,089
PLA+Grafeno	P	25,0	0,162
PLA+Grafeno	P	60,0	0,092
PLA+Grafeno	FPA	25,0	0,146
PLA+Grafeno	FPA	60,0	0,090
PLA+Grafeno	VVA	25,0	0,194
PLA+Grafeno	VVA	60,0	0,118
PLA+Grafeno	TEA	25,0	0,118
PLA+Grafeno	TEA	60,0	0,106

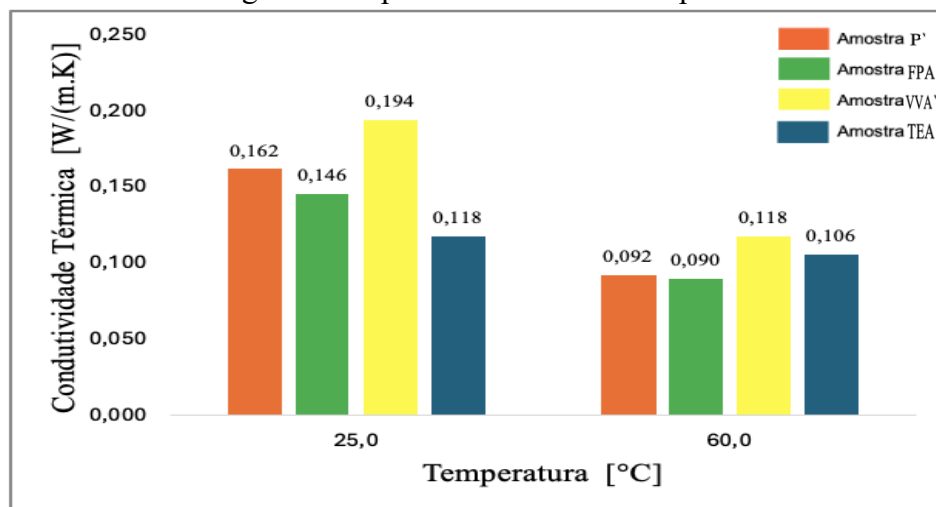
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 62 - Valores de condutividade térmica obtidos para as amostras de PLA impressas com diferentes parâmetros.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 63 - Valores de condutividade térmica obtidos para as amostras de PLA/grafeno impressas com diferentes parâmetros.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme pode ser observado nas Figuras 62 e 63, referentes as amostras de PLA e de PLA/grafeno, respectivamente, é possível verificar que o valor da condutividade térmica obtido em todas as condições de impressão é maior na temperatura de 25°C do que na temperatura de 60°C. Tal fato pode ser explicado baseando-se em diferentes fatores, como aumento da mobilidade molecular com aumento da temperatura, proximidade da transição vítrea, dispersão de fônons com aumento da temperatura, mudanças na estrutura cristalina e

efeitos de dilatação térmica. Estes fatores combinados resultam em uma menor eficiência na condução de calor a temperaturas mais elevadas.

A 25°C, as cadeias poliméricas do PLA estão em um estado mais ordenado e menos móvel, resultando em uma melhor transmissão de calor. À medida que a temperatura aumenta para 60°C, a mobilidade das cadeias poliméricas aumenta, o que pode criar mais desordem e reduzir a eficiência com que o calor é conduzido através do material.

As amostras de PLA e de PLA/grafeno estudadas possuem uma temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 60°C. Próximo ou acima dessa temperatura, o material começa a passar de um estado vítreo rígido para um estado mais flexível/borrachoso. Esse aumento na mobilidade das cadeias poliméricas e a transição para um estado mais amorfo podem diminuir a condutividade térmica. Além disto, a estrutura cristalina do PLA pode se alterar com a temperatura. A 25°C, a estrutura pode ser mais cristalina e ordenada, favorecendo a condução térmica. A 60°C, a estrutura pode se tornar mais amorfa e desordenada, reduzindo a condutividade térmica.

A condutividade térmica em polímeros é, em grande parte, conduzida por fônons (quanta de energia vibracional). Em temperaturas mais altas, a dispersão de fônons aumenta devido à maior agitação térmica, o que reduz a eficiência da condução térmica, reduzindo, consequentemente, o valor da condutividade térmica.

Esse comportamento de redução do valor da condutividade térmica, em função do aumento de temperatura, foi corroborado pela literatura (ALI *et al.*, 2016), no qual para o PLA com borracha natural líquida, a condutividade térmica diminuiu de aproximadamente 0,200 W/(m.K) a 30°C para aproximadamente 0,080 W/(m.K) a 120°C. O mesmo comportamento foi identificado para um compósito de PLA com borracha natural líquida aditado com 1,5% de massa de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, diminuindo de 0,520 W/(m.K) a 30°C para aproximadamente 0,400 W/(m.K) a 120°C (ALI *et al.*, 2016).

Outra observação importante a ser feita é que, tanto para as amostras de PLA como para as de PLA/grafeno, medidas tanto em 25°C como 60°C, a condição que apresentou maior condutividade térmica foi a 3(VVA), ou seja, quando a velocidade de viagem foi reduzida de 80 mm/s para 75 mm/s mantendo-se as demais condições padrão, temperatura de extrusão em 200°C e formato de preenchimento hexagonal. Portanto, a redução da velocidade de viagem (de 80mm/s para 75mm/s) proporcionou um aumento do valor de condutividade térmica nas duas amostras. Conclui-se então, que esta é a melhor condição para a obtenção de maiores valores de condutividade térmica.

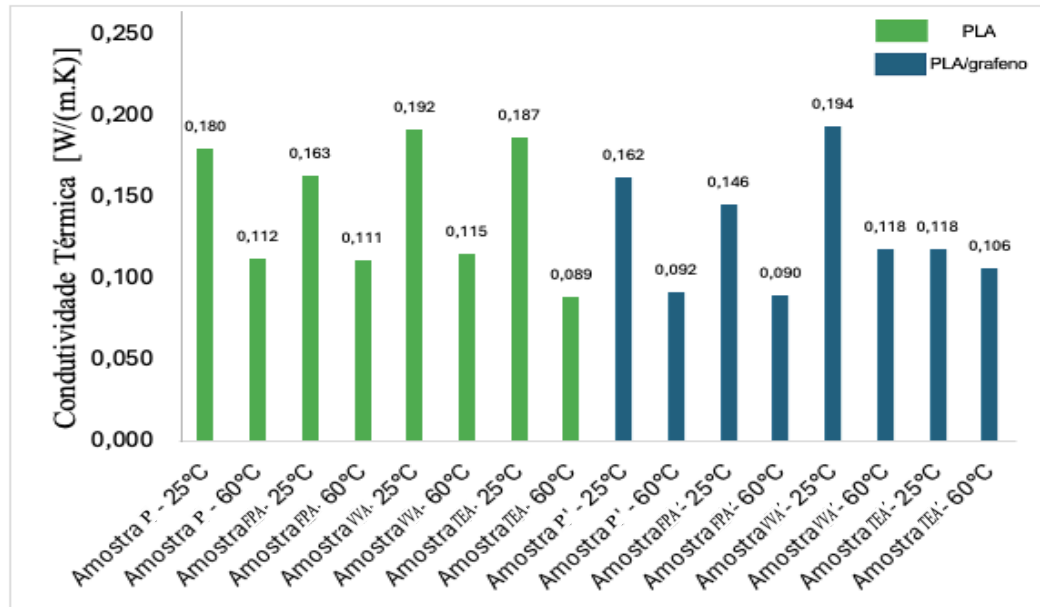
A seguir, são apresentados os parâmetros utilizados para a obtenção do maior valor de condutividade térmica, de acordo com o estudo realizado nesta Dissertação:

- Temperatura da mesa: 50°C
- Altura da camada: 0,18mm
- Altura da primeira camada: 0,27mm
- Velocidade base de impressão: 60mm/s
- Perfil de fatiamento: Padrão
- Densidade de preenchimento: 100%
- Velocidade de viagem: 75 mm/s
- Temperatura do extrusor: 200°C
- Formato de preenchimento: Hexagonal
- Material: PLA/grafeno

Por outro lado, na temperatura de 60°C, a condição que apresentou a menor condutividade térmica para as amostras de PLA foi a 4 enquanto, para o PLA/grafeno, foi a 2(FPA). Ou seja, para o PLA puro, a temperatura do extrusor afeta consideravelmente a condutividade térmica. E para o PLA/grafeno, a forma de preenchimento é que gera influência negativa na condutividade térmica.

A Figura 64 mostra a comparação da condutividade térmica das amostras de PLA (barra verde) e de PLA/grafeno (barra azul) para ambas as temperaturas medidas 25°C e 60°C.

Figura 64 - Comparação dos valores de condutividade térmica obtidos as amostras de PLA e PLA/grafeno medidos em 25°C e 60°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base na Figura 64, pode-se elencar as cinco melhores combinações referentes às três características (material & temperatura do ensaio & condição de impressão) que apresentaram maiores valores de condutividade térmica, sendo:

1- PLA/grafeno, 25°C e condição de impressão 3(VVA) (velocidade de viagem alterada, temperatura de extrusora padrão e formato de preenchimento padrão): 0,194 W/(m.K);

2- PLA, 25°C e condição de impressão 3(VVA) (velocidade de viagem alterada, temperatura de extrusora padrão e formato de preenchimento padrão): 0,192 W/(m.K);

3- PLA, 25°C e condição de impressão 4(TEA) (velocidade de viagem padrão, temperatura de extrusora alterada e formato de preenchimento padrão): 0,187 W/(m.K);

4- PLA, 25°C e condição de impressão 1(P) (velocidade de viagem padrão, temperatura de extrusora padrão e formato de preenchimento padrão): 0,180 W/(m.K);

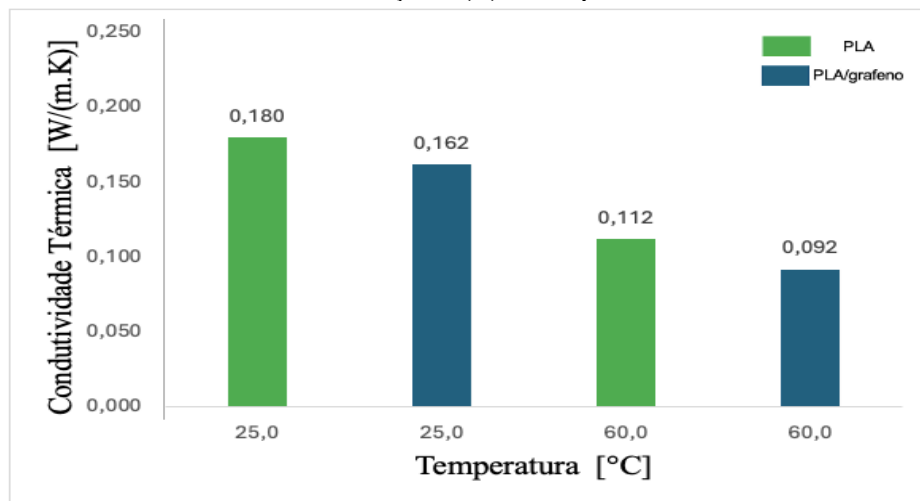
5- PLA, 25°C e condição de impressão 2(FPA) (velocidade de viagem padrão, temperatura de extrusora padrão e formato de preenchimento alterado): 0,163 W/(m.K).

Portanto, dentre as cinco maiores condutividades térmicas, quatro delas são referentes ao PLA, logo, pode-se afirmar que o grafeno exerceu pouca ou nenhuma alteração nos valores de condutividade térmica quando adicionado ao PLA. O esperado era que houvesse

um aumento de condutividade térmica no compósito de PLA/grafeno se comparado ao PLA puro, ajudando, portanto, o PLA a superar sua restrição em termos de condutividade térmica.

A Figura 65 mostra a comparação dos valores de condutividade térmica do PLA e do PLA/grafeno das amostras na condição 1(P) de impressão, ou seja, condição padrão: velocidade de viagem 80mm/s + temperatura do extrusor 200°C + formato de preenchimento hexagonal. Verifica-se que o PLA possui maior valor de condutividade térmica do que o PLA/grafeno para ambas as temperaturas de ensaio, 25°C e 60°C.

Figura 65 - Valores de condutividade térmica para as amostras de PLA e PLA/grafeno na condição 1(P) de impressão.

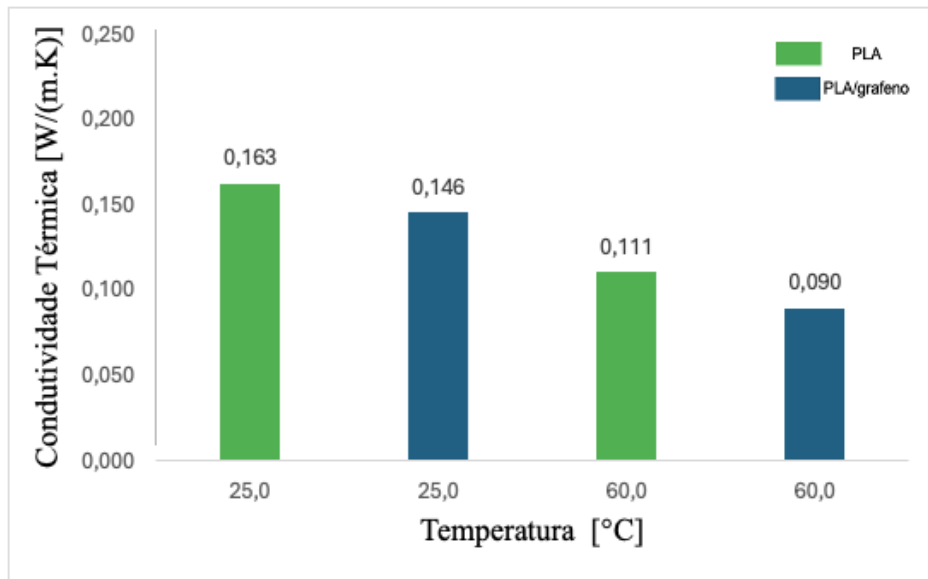


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 66 apresenta a comparação dos valores de condutividade térmica do PLA e do PLA/grafeno na condição 2(FPA) de impressão, ou seja, condição com formato de preenchimento alterado: velocidade de viagem 80mm/s + temperatura do extrusor 200°C + formato de preenchimento triangular. Novamente, pode-se verificar que o PLA possui maior valor de condutividade térmica do que o PLA/grafeno para ambas as temperaturas de ensaio, 25°C e 60°C.

Outro aspecto importante a ser destacado é a comparação entre as amostras 1/1'(P/P') e 2/2'(FPA/FPA'). A 60°C, os valores de condutividade térmica de ambos os materiais são praticamente idênticos, diferentemente do que ocorre a 25°C, onde as amostras 1/1'(P/P') apresentam valores de condutividade térmica superiores aos das amostras 2/2'(FPA/FPA'). Isso indica que, a 25°C, a variação do formato de preenchimento de hexagonal para triangular resultou em um aumento na condutividade térmica desses materiais.

Figura 66 - Valores de condutividade térmica para as amostras de PLA e PLA/grafeno na condição 2(FPA) de impressão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

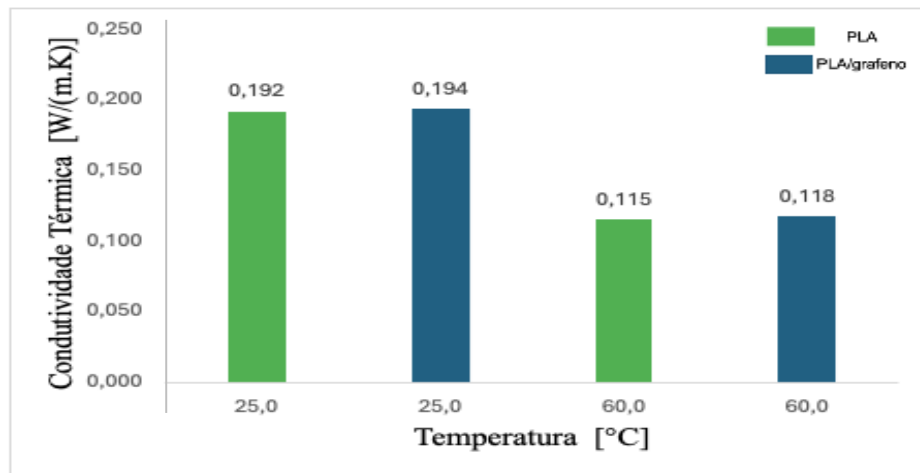
A Figura 67 mostra a comparação dos valores de condutividade térmica das amostras de PLA e de PLA/grafeno na condição 3(VVA) de impressão, ou seja, condição com velocidade de viagem alterada: velocidade de viagem 75mm/s + temperatura do extrusor 200°C + formato de preenchimento hexagonal.

Observa-se que o PLA possui menor condutividade térmica do que o PLA/grafeno, tanto a 25°C quanto a 60°C.

Diferente das condições anteriores (1/1' e 2/2') (P/P' e FPA/FPA'), em ambas as temperaturas o PLA apresenta valores inferiores de condutividade térmica em comparação com o PLA/grafeno. Isso indica que a alteração da velocidade de viagem contribuiu para o aumento da condutividade térmica do PLA/grafeno, superando assim os valores do PLA puro.

Como já mencionado, as amostras obtidas pela condição 3/3'(VVA / VVA') são as que possuem o maior valor de condutividade térmica tanto para o PLA puro quanto para o PLA/grafeno, quando avaliados na temperatura de 25°C.

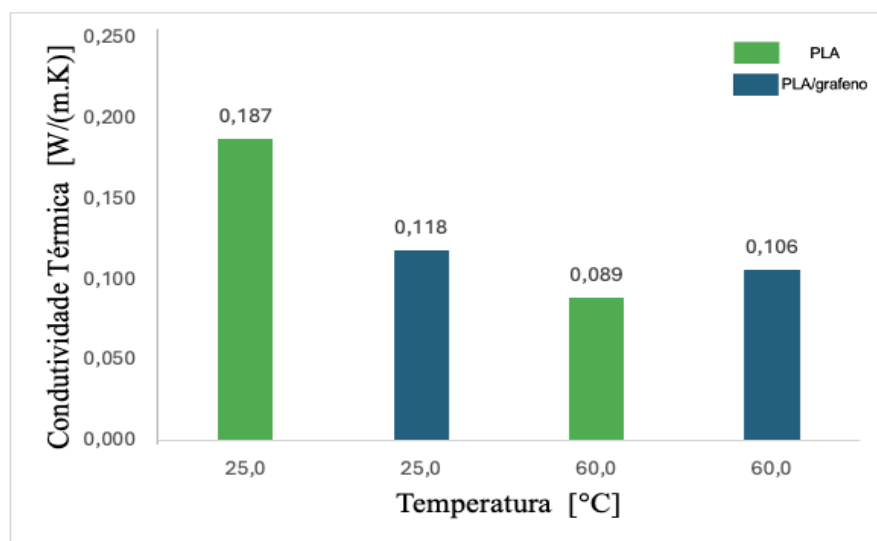
Figura 67 - Valores de condutividade térmica para as amostras de PLA e PLA/grafeno na condição 3(VVA) de impressão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 68 apresenta a comparação dos valores de condutividade térmica das amostras de PLA e PLA/grafeno na condição 4(TEA) de impressão, ou seja, condição com temperatura do extrusor alterada: velocidade de viagem 80mm/s + temperatura do extrusor 195°C + formato de preenchimento hexagonal. Pode-se verificar que o PLA possui maior condutividade térmica do que o PLA/grafeno a 25°C, sendo que a diferença de condutividade térmica, 37%, é a maior dentre todas as condições testadas. Em relação à temperatura de ensaio de 60°C, a condutividade térmica do PLA/grafeno é 19% maior que do PLA.

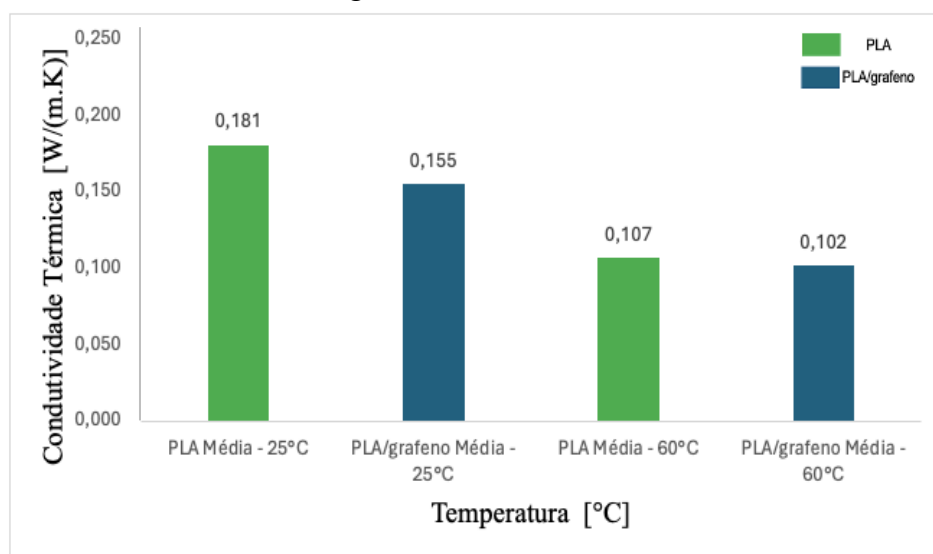
Figura 68 - Valores de condutividade térmica para as amostras de PLA e PLA/grafeno na condição 4(TEA) de impressão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 69 apresenta a média dos valores de condutividade térmica das amostras de PLA e PLA/grafeno, nas duas temperaturas ensaiadas, 25°C e 60°C. O valor médio da condutividade térmica a 25°C encontrado para o PLA foi 0,181 W/(m.K), e está de acordo com a literatura, no qual o valor de condutividade térmica do PLA puro medido a 23°C foi de 0,183 W/(m.K) (SPINELLI *et al*, 2022).

Figura 69 - Valores médios de condutividade térmica para as amostras de PLA e PLA/grafeno medidos a 25°C e 60°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se que o valor médio da condutividade térmica do PLA, medido nas duas temperaturas de ensaio (25°C e 60°C) para as quatro condições de impressão, é maior do que a média do PLA/grafeno nas mesmas temperaturas. Dessa forma, pode-se afirmar que o grafeno não aumentou a condutividade térmica da matriz polimérica. Esta conclusão é corroborada pelos resultados obtidos nos ensaios de DSC e TMA, que não mostraram diferenças significativas nestas propriedades térmicas estudadas entre os dois materiais.

Guo e colaboradores (2019) estudaram um compósito formado por 70% PLA, 20% TPU (poliuretano termoplástico) e 10% WF (farinha de madeira), ao qual foram adicionadas nanopartículas de grafite em concentrações de 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30% em massa, com o objetivo de avaliar o comportamento da condutividade térmica. Eles observaram que a condutividade térmica do compósito puro e com 1% de nanografite apresentou valores praticamente iguais, em torno de 0,180 W/m·K. Em contrapartida, com 30% de nanografite, o valor subiu para 0,320 W/m·K (GUO *et al.*, 2019).

Considerando que o filamento comercial de PLA/grafeno estudado possui aproximadamente 1% em massa de material grafênico, conforme determinado por medições de massa específica e análises de TGA/DTG, os resultados do comportamento da condutividade térmica do compósito produzido nesta dissertação de Mestrado estão alinhados com os dados da literatura. A adição de 1% em massa de material grafênico não resultou em um aumento significativo na condutividade térmica, o que é consistente com os achados para os compósitos contendo 1% de nanografite.

5 CONCLUSÕES

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi realizada a caracterização de filamentos comerciais de PLA e PLA/grafeno, comparando suas propriedades térmicas. Foram produzidas oito peças utilizando impressão 3D, sendo quatro de PLA puro e quatro de PLA/grafeno, para avaliar a condutividade térmica em função de diferentes parâmetros de impressão.

Os principais pontos observados a partir dos ensaios realizados são:

- **Massa Específica:** O filamento de PLA/grafeno apresentou uma massa específica 1,14% maior que a do PLA puro, indicando a presença de material grafênico na composição do filamento.
- **Difração de Raios-X:** As análises revelaram a presença de partículas grafênicas no filamento de PLA/grafeno, evidenciado por um pico em $2\theta = 26,8^\circ$, característico do plano (002) de materiais grafênicos. Este resultado é consistente com os dados obtidos por espectroscopia Raman e MEV.
- **Espectroscopia Raman:** Os espectros Raman confirmaram a presença de partículas grafênicas no filamento de PLA/grafeno, alinhando-se com os perfis observados na literatura e corroborando a análise de MEV.
- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):** A dispersão do grafeno na matriz de PLA foi relativamente homogênea, com partículas de 10-30 μm e menores de 2-5 μm , indicando a presença de grafeno e de material não esfoliado.
- **Análises Térmicas (DSC, TGA e TMA):** A adição de material grafênico não alterou significativamente as propriedades térmicas do PLA, com temperaturas de transição vítrea e de fusão semelhantes entre PLA puro e PLA/grafeno. A temperatura de decomposição térmica aumentou 0,05% com a adição de grafeno, e a temperatura de amolecimento aumentou 14%. O coeficiente de expansão térmica linear de ambos os filamentos foi de 87 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$, indicando que a adição de grafeno não alterou este parâmetro.
- **Cinética de decomposição:** O material grafênico aumentou o tempo de vida do PLA em 103% na temperatura de 50°C e a energia de ativação em 5%, considerando perda de massa de 5%. As curvas isoconversionais apresentaram espaçamentos não regulares, indicando decomposição térmica a partir de processos com quebras de ligações covalentes com diferentes níveis de energia.

- **Condutividade Térmica:** Observou-se que os valores de condutividade térmica medidos foram maiores a 25°C do que a 60°C. A condição de impressão que gerou maior valor de condutividade térmica foi a obtida com velocidade de viagem de 75 mm/s; temperatura de extrusão de 200°C e preenchimento hexagonal. Contudo, a adição de material grafênico não aumentou a condutividade térmica da matriz de PLA, indicando que provavelmente ele esteja com pouca ou nenhuma interação com a matriz de PLA.

Em conclusão, o grafeno não aumentou a condutividade térmica da matriz polimérica, sugerindo uma interação mínima ou inexistente com a matriz de PLA. No entanto, a adição de grafeno proporcionou um aumento de 104% no tempo de vida estimado do PLA, com base na cinética de decomposição térmica (considerando apenas a temperatura como fator de envelhecimento acelerado). Ainda assim, não houve ganho significativo nos valores de condutividade térmica dos filamentos comerciais analisados.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios mecânicos nos dois filamentos com o objetivo de verificar e comparar as propriedades mecânicas desses dois tipos de materiais;
- Realizar estudo do grau de cristalinidade dos filamentos;
- Determinar o teor de cinzas desses filamentos segundo norma ASTM e fazer DRX das cinzas para identificar a presença de carbonatos/silicatos.

REFERÊNCIAS

- AÇOS ROMAN. SAE 4140 aço cromo-molibdênio. **Aços Roman**, Água Branca, [2023]. Disponível em: <https://aco.com.br/aco/sae-4140-cromo-molibdenio-cr-mo/>. Acesso em: 25 set. 2023.
- ALENCAR, E.; SANTANA, D. Processos de obtenção do grafeno, suas aplicações e sua importância para o Brasil. **Revista Acadêmica Oswaldo Cruz**, São Paulo, 2016. Disponível em: <https://www.scribd.com/document/345650250/Processos-de-Obtencao-Do-Grafeno-Suas-Aplicacoes-e-Sua-Importancia-Para-o-Brasil>. Acesso em: 20 abr. 2023.
- ALI, A. M.; AHMAD, S. H.; TARAWNEH, M. A. Effect of multi walled carbon nanotubes on thermal conductivity of polylactic acid nanocomposite. **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, Putrajaya, v. 20, p. 1084-1089, 2016. Disponível em: http://www.ukm.my/mjas/v20_n5/pdf/Adilah_20_5_13.pdf. Acesso em: 20 abr. 2023.
- ARAUJO, V. C. **Manufatura aditiva e suas aplicações na indústria: uma revisão de literatura**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Ceará, Russas, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/57827>. Acesso em: 30 nov. 2023.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E1641-18**: decomposition kinetics by thermogravimetry using the Ozawa/Flynn/Wall Method. West Conshohocken: ASTM, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D3418-21**: standard test method for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry. West Conshohocken: ASTM, 2021.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E2550-21**: standard test method for thermal stability by thermogravimetry. West Conshohocken: ASTM, 2021.
- BECKENKAMP, F. **Manufatura aditiva: estudo de parâmetros de impressão**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/255810>. Acesso em 15 nov. 2023.
- BOUAMER, A.; BENREKAA, N.; YOUNES, A.; AMAR, H. Characterization of the polylactic acid stretched uniaxial and annealed by raman spectrometry and differential scanning calorimetry. **IOP Conf. Series: materials science and engineering**, Pilsen, v. 461, 2019. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/461/1/012006>. Acesso em: 30 jun. 2023.
- BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v.6.2, p.127-139, 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/289427889_Biopolimeros_polimeros_biodegradaveis_e_polimeros_verdes. Acesso em: 15 jan. 2024.

BRUKER. D8 Advance Eco. **X-ray diffraction(xrd)**, Billerica, [2023]. Disponível em: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/d8-advance-family/d8-advance-eco.html>. Acesso em: 04 set. 2023.

CAI, C.; WANG, T.; QU, G.; FENG, Z. High thermal conductivity of graphene and structure defects: prospects for thermal applications in graphene sheets. **Chinese Chemical Letters**, Amsterdã, v. 32, p.1293-1298, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1001841720306136?via%3Dihub>. Acesso em: 30 nov. 2023.

CAMBRAIA, L. V.; FERREIRA, F. L. Q.; BERNARDES, M. R. F.; SILVA, G. G. Desenvolvimento de filamentos de PLA e óxido de grafeno para melhoria termomecânica de peças produzidos por impressão 3D. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.6, n.9, p.69623-69636, 2020. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/16828/13730>. Acesso em: 30 jun. 2024.

CANÇADO, L.G.; JORIO, A.; MARTINS FERREIRA, E.H.; STAVALE, F.; ACHETE, C.A.; CAPAZ, R.B.; MOUTINHO, M.V.O.; LOMBARDO, A.; KULMALA, T.S.; FERRARI, A.C. Quantifying defects in graphene via raman spectroscopy at different excitation energies. **Nano Letters**, Evanston, v. 11, 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl201432g>. Acesso em: 7 jun. 2023.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2002.

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2004. Disponível em: <https://www.scribd.com/document/332603014/tecnicas-de-caracterizacao-de-polimeros#>. Acesso em: 10 maio 2023.

CHRISSAFIS, K. Detail kinetic analysis of the thermal decomposition of PLA with oxidized multi-walled carbon nanotubes. **Thermochimica Acta**, Amsterdã, v. 511, p. 163-167, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004060311000314X>. Acesso em: 25 jul. 2024.

COMPOSTOS. Indústria automotiva e o impacto dos veículos elétricos no uso de polímeros. **Compostos**, Cotia, 13 maio 2021. Disponível em: <https://www.compostos.com.br/blog/industriaautomotiva-e-polimeros>. Acesso em: 24 set. 2023.

DOMINGOS, C. M. **Análise comparativa das propriedades do poliácido láctico (PLA) de fornecedores distintos para aplicações em manufatura aditiva**: Uma avaliação dos parâmetros de impressão na busca da otimização do processo de impressão 3D via Fabricação Filamento Fundido (FFF). 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/233029>. Acesso em: 10 nov. 2023.

FERRARI, A. C.; MEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAH, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.; GEIM, A.K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical Review Letters**, Nova Iorque, v.97, 2006. Disponível em: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.97.187401>. Acesso em: 28 jun. 2024.

FLASH FORGE. **Impressora 3D Flashforge Creator Pro 2**. Zhejiang: Flashforge Headquarter, [2023]. Disponível em: <https://flashforge.com.br/impressora-3d-flashforge-creator-pro-2>. Acesso em: 20 maio 2023.

FILAMENT 2 PRINT. Parâmetros básicos de laminação. **Filament 2 print**, Nigrán, 04 de abr. 2022. Disponível em: https://filament2print.com/pt/blog/150_parametros-basicos-de-laminacao.html. Acesso em: 27 nov. 2023.

GIBSON, I.; ROSEN, D.; STUCKER, B. **Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing**. 2.ed. Nova Iorque: Springer, 2015.

GOMES, M. L. M.; MATSUSHIMA, J. T.; BALDAN, M. R. Síntese e caracterização de óxido de grafeno e/ou grafeno pelo método de oxidação química do grafite visando suas aplicações como materiais nanoestruturados em capacitores eletroquímicos. **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais**, São José dos Campos, 2014.

GOMES, M. L. M.; MATSUSHIMA, J. T.; BALDAN, M. R. Síntese e caracterização de óxido de grafeno e/ou grafeno pelo método de oxidação química do grafite visando suas aplicações como materiais nanoestruturados em capacitores eletroquímicos. **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais**, São José dos Campos, 2016.

GOOGLE TRENDS. Additive manufacturing. **Explore**, Mountain View: Google Headquarter, [2023]. Disponível em: <https://trends.google.com/trends/explore?date=all&geo=US&q=additive%20manufacturing&hl=en>. Acesso em: 25 nov. 2023.

GOOGLE TRENDS. 3D printing. **Explore**, Mountain View: Google Headquarter, [2023]. Disponível em: <https://trends.google.com/trends/explore?date=all&geo=US&q=3D%20PRINTING&hl=en>. Acesso em: 25 nov. 2023.

GRALA, C. M. **Fabricação e análise dimensional de gabaritos de controle produzidos por manufatura aditiva**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Maria, Cachoeira do Sul, 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/27990>. Acesso em: 20 fev. 2024.

GUO, R.; REN, Z.; BI, H.; XU, M.; CAI, L. Electrical and thermal conductivity of polylactic acid (PLA)- based biocomposites by incorporation of nano-graphite fabricated with fused deposition modeling. **Polymers**, Grosspeteranlage, v. 11, p. 549, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/3/549>. Acesso em: 25 nov. 2023.

HAYOUNE, F.; CHELOUCHE, S.; TRACHE, D.; ZITOUNI, S.; GROHENS, Y. Thermal decomposition kinetics and lifetime prediction of a PP/PLA blend supplemented with iron stearate during artificial aging. **Thermochimica Acta**, Amsterdã, v. 690, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004060312030294X?via%3Dihub>. Acesso em: 30 jan. 2023.

HUANG, J.; ZHU, Y.; XU, L.; CHEN, J.; JIANG, W.; NIE, X. Massive enhancement in the thermal conductivity of polymer composites by trapping graphene at the interface of a polymer blend. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 129, p. 160-165, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0266353816301683?via%3Dihub>. Acesso em: 29 jan. 2023.

HUANG, X.; ZHI, C.; LIN, Y.; BAO, H.; WU, G.; JIANG, P.; MAI, Y.W. Thermal conductivity of graphene-based polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering R**, Lausanne, v. 142, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927796X20300358?via%3Dihub>. Acesso em: 27 jan. 2024.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D.P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentos de transferência de calor e massa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

IMPRESSORAS 3D. Melhor padrão de preenchimento para prusa slicer. **Impressoras 3D**, Almería, 20 dez. 2023. Disponível em: <https://www.impresoras3d.com/pt/melhor-padrao-de-preenchimento-para-fatiador-prusa/>. Acesso em: 27 set. 2023.

IMPRESSORAS 3D. Otimize a velocidade da sua impressora 3D. **Impressoras 3D**, Almería, 28 mar. 2023. Disponível em: <https://www.impresoras3d.com/pt/otimize-a-velocidade-da-sua-impressora-3d/>. Acesso em: 27 set. 2023.

INDUSMART. O que é infill ou densidade na impressão 3D?. **Impressão 3D**, Porto Alegre, 27 mar. 2023. Disponível em: <https://www.indusmart.com.br/blog/o-que-e-infill-ou-densidade-na-impressao-3d/>. Acesso em: 27 set. 2023.

INDUSMART. PLA. **Materiais**, Porto Alegre, [2024]. Disponível em: <https://www.indusmart.com.br/materiais/pla>. Acesso em: 05 mar. 2024.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO/TS 21356-1: Nanotechnologies structural characterization of graphene Part 1 graphene from powders and dispersions**. Geneva: ISO, 2021.

JACOB, T.J **Avaliação das propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados com diferentes estruturas carbonosas**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/xmlui/handle/11338/8415?locale-attribute=it>. Acesso em: 15 set. 2023.

JAVELIN. How to convert CAD to STL for 3D printing. **Javelin**, Glen Allen, 17 Jun. 2019. Available from: <https://www.javelin-tech.com/blog/2019/06/cad-to-stl-for-3d-printing>. Access in: 24 Nov. 2023.

LAB WRENCH. FEI company: inspect. **Electron Microscopes**, Midland, [2023]. Available from: <https://www.labwrench.com/equipment/7220/fei-company-inspect-trade>. Access in: 20 Jun. 2023.

LAGE, L. G.; KAWANO, Y. Estudos sobre a cinética de decomposição térmica do poli (sulfeto de fenileno). **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v.4, p. 82-85, 1999. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/ZstvmJG4bzCMwXNR8vjXZsr/?lang=pt>. Acesso em: 26 jan. 2024.

LASPRILLA, A. J. R. **Síntese do poli-ácido láctico a partir do ácido láctico para aplicação biomédica**. Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2011.

LIESENFELD, J. **Efeito do pós-processamento por recozimento sobre as propriedades do PLA impresso com e sem adição de grafeno**. 2023. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/29629>. Acesso em: 15 jan. 2024.

LMS INSTRUMENTS CO. LFA 457 micro flash. **Thermal Conductivity**, Bangkok, [2023]. Available from: <https://www.lmsinstruments.co.th/product/thermal-analysis/thermal-conductivity/thermal-conductivity/lfa-457-microflash.html>. Access in: 15 May 2023.

LOJA VOOLT 3D. Filamento PLA com grafeno premium 1 kg. **Grafeno**, Santo André, [2023]. Disponível em: <https://www.voolt3d.com.br/alta-performance/grafeno/filamento-pla-com-grafeno-velvet-premium>. Acesso em: 15 maio 2023

LOJA VOOLT 3D. Filamento PLA preto. **PLA**, Santo André, [2023]. Disponível em: <https://www.lojavoolt3d.com.br/Filamento-PLA-Preto>. Acesso em: 15 maio 2023

MALARD, L. M.; PIMENTA, M.A.; DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, M.S. Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, Amsterdã, v.473, p. 51-87, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0370157309000520>. Acesso em: 20 mar. 2024.

MANDAL, D. K.; BHUNIA, H.; BAJPAI, P. K. Thermal degradation kinetics of PP/PLA nanocomposite blends. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, Newark, v. 32, p.1714-1730, 2019. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0892705718805130>. Acesso em: 25 jan. 2024.

MARION, B.; HASAN, N. Grafeno: inovações, aplicações e sua comercialização. **Interfaces Científicas – Exatas e Tecnológicas**, Aracaju, v. 2, p. 29-40, 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/296684721_Grafeno_Inovacoes_Aplicacoes_e_sua_Comercializacao. Acesso em: 25 ago. 2023.

MATHIAS, R. F. **Análise experimental de amostras produzidas por manufatura aditiva em PLA através de ensaio de tração**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/26935>. Acesso em: 20 nov. 2023.

MAHARANA, T.; MOHANTY, B.; NEGI, Y. S. Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 34, p. 99-124, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S007967000800097X>. Acesso em: 25 fev. 2024.

MC FIBRA. Compósitos: significado, aplicações e vantagens. **Mc fibra**, São Bernardo do Campo, [2023]. Disponível em: <https://mcfibra.ind.br/compositos-significado-aplicacoes-e-vantagens/>. Acesso em: 05 out. 2024.

NETTO, A, C, S.; SANTANA, L.; PEREIRA, I.; PAGGI, R, A.; LENCINA, D, C. Avaliação de corpos de prova produzidos em PLA por manufatura aditiva por extrusão e moldagem por injeção. *In*: CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE ENGENHARIA MECÂNICA ,13., 2017, Lisboa. **Anais[...]**. Disponível em: https://www.academia.edu/34990986/Avaliação_de_corpos_de_prova_produzidos_em_pla_por_manufatura_aditiva_por_extrusão_e_moldagem_por_injeção. Acesso em: 15 abr. 2023.

OLIVEIRA, J. M. **Obtenção e caracterização de compósitos biodegradáveis de poliácido láctico (PLA) reforçados com fibras de curauá**. 2016. Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia) – Universidade de Brasília, Brasília, 2016. Disponível em: <http://www.realp.unb.br/jspui/handle/10482/22120>. Acesso em: 20 fev. 2024.

PALACIO, M.G.; REIS, E.A.P. Grafeno: o novo material de grande potencial para área industrial. **Soluções na engenharia e desenvolvimento de materiais**, Presidente Prudente, v.17, n.17, 2021. Disponível em: <http://intertemas.toledoprudente.edu.br/index.php/ETIC/article/view/9207>. Acesso em: 7 jan. 2024.

PATTNAIK, S.; SUTAR, M. K. Graphene base nanocomposites: an overview. **Materials today: Proceedings**, Telangana, v.18, p.5432-5437, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214785319327622>. Acesso em: 27 jan. 2024.

PERES, R. V. **Caracterização e processamento do poli (ácido láctico) 70/30 para impressão 3D**. 2016. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: https://oasisbr.ibict.br/vufind/Record/BRCRIS_fac45af84e5f6a88ac7af720d7ec43d5. Acesso em 30 nov. 2023.

REZENDE, S.M.F. **Estudo e caracterização de componentes confeccionados por manufatura aditiva**. 2018. Dissertação (Mestrado em Modelagem e Otimização) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2018. Disponível em:

<https://repositorio.ufcat.edu.br/items/c0886175-4ed6-496b-9aba-175c77d1f2ec>. Acesso em: 19 nov. 2023.

RIBEIRO, B. **Estudo da cinética de cristalização e de degradação de compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6/nanotubos de carbono**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

ROSA, I. C. C. **Estudo experimental e teórico das influências dos parâmetros de controle da manufatura aditiva nas propriedades mecânicas de flexão do PLA extrudado**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. Disponível em: https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/27289?locale=pt_BR. Acesso em: 15 fev. 2024.

RYAN, K. R.; DOWN, M. P.; HURST, N. J.; KEEFE, E. M.; BANKS, C. E. Additive manufacturing (3D printing) of electrically conductive polymers and polymer nanocomposites and their applications. **eScience**, Manchester, v. 2, p. 365-381, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667141722000817>. Acesso em: 27 nov. 2023.

SADASIVUNI, K. K.; DESHMUKH, K.; ALMAADEED, M. A. 3D and 4D printing of polymer nanocomposite materials. **Processes, Applications, and Challenges**, Amsterdã, p. 527-560, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/book/9780128168059/3d-and-4d-printing-of-polymer-nanocomposite-materials>. Acesso em: 02 jan. 2024.

SANTANA, L.; AHRENS, C. H.; NETTO, A. C. S.; OLIVEIRA, G. M. B.; MERLINI, C. Avaliação da composição química e das características térmicas de filamentos de PLA para impressoras 3D de código aberto. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 2016, Fortaleza. **Anais[...]**. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/316721515_Avaliacao_da_composicao_quimica_e_das_caracteristicas_termicas_de_filamentos_de_pla_para_impessoras_3d_de_codigo_aberto. Acesso em: 20 set. 2023.

SANTOS, L.T.S.; SOUZA, D.M. **Grafeno: propriedades e aplicações**. Trabalho de Conclusão de Curso. 2019. (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade de Taubaté, Taubaté, 2019. Disponível em: <http://repositorio.unitau.br/jspui/bitstream/20.500.11874/4494/1/Leonardo%20Takeo%20Shimazu%20Santos%20-%20Diego%20Moreira%20Souza.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2024.

SHEN, C.; OYADIJI, S. O. The processing and analysis of graphene and the strength enhancement effect of graphene-based filler materials: a review. **Materials Today Physics**, Houston, v.15, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S254252932030081X>. Acesso em: 25 jan. 2024.

SILVA, A. L. A.; FEITOSA, A. D.; ALBUQUERQUE, R. M.; XAVIER, A. S. Manufatura aditiva: caracterização e comparação com os processos de produção existentes. In: XXXVIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 2018, Maceió. **Anais[...]**. Disponível em: <https://abepro.org.br/publicacoes/artigo.asp?e=enegep&a=2018&c=35268>. Acesso em: 15 abr. 2023.

SILVA, M. C.; OLIVEIRA, S. V.; ARAUJO, E. M. Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT/PLA. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v.9, p.112-117, 2014. Disponível em: <https://remap.revistas.ufcg.edu.br/index.php/remap/article/view/430>. Acesso em: 05 nov. 2023.

SILVA, P. C.; SANTANDREA, R. S.; BRANDAO, L. C.; XAVIER, M. V. A.; VOLPINI, V. L. Manufatura aditiva: Revisão sistemática da literatura. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 6, p. 84502-84515, 2020. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/19274>. Acesso em: 10 jan. 2024.

SPINELLI, G.; KOTSILKOVA, R.; IVANOV, E.; GEORGIEV, V.; NADDEO, C.; ROMANO, V. Thermal and dielectric properties of 3D printed parts based on polylactic acid filled with carbon nanostructures. **Macromolecular Symposia**, Weinheim, v. 405, 2022. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/masy.202100244>. Acesso em: 01 nov. 2023.

TÁBI, T.; HAJBA, S.; KOVÁCS, J.G. Effect of crystalline forms (α' and α) of poly(lactic acid) on its mechanical, thermo-mechanical, heat deflection temperature and creep properties. **European Polymer Journal**, Oxford, v.82, p. 232-243, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0014305716305316?via%3Dihub>. Acesso em: 04 nov. 2023.

TAMANINI, C.; WILTGEN, F. Manufatura aditiva e as mudanças na indústria automotiva. **Revista Eletrônica Científica Inovação e Tecnologia**, Medianeira, v. 13, n. 90, p.104-65, 2022. Disponível em: <https://periodicos.utfpr.edu.br/recit/article/view/000014510>. Acesso em: 25 fev. 2024.

TERRA, I. A. A.; AOKI, P. H. B.; DELEZUK, J. A. de M.; MARTINS, M. A.; MANRICH, A.; SILVA, M. J.; COSTA, M. M.; TORRES, B. B. M.; AVANSI JUNIOR, W.; FERREIRA, C. S. G.; SOUSA, M. S.; VOLPATI, D.; MIRANDA, P. B. **Nanotecnologia aplicada a polímeros**. São Paulo: Blucher, 2022.

TIENE, K. S.; OLIVEIRA, M. B.; ASSIS, C. L. F. Avaliação da resistência mecânica do PLA reciclado para aplicações em impressão 3D. In: MOSTRA CIENTÍFICA, CULTURAL E TECNOLÓGICA, 2022, Presidente Epitáfio. **Anais[...]**. Disponível em: <https://vtp.ifsp.edu.br/images/nupem/Artigo06-2022.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2024.

TOTVS. O que é manufatura aditiva, tecnologias, vantagens e muito mais!. **Gestão ambiental**, São Paulo, 06 set. 2022. Disponível em: <https://www.totvs.com/blog/gestao-industrial/manufatura-aditiva>. Acesso em: 12 nov. 2023.

TURBOGARAGE. Grafeno o que é e sua aplicação no setor automotivo: inovação. **Turbo garage**, São Paulo, [2022]. Disponível em: <https://turbogarage.com.br/grafeno-no-setor-automotivo>. Acesso em: 12 nov. 2023.

CCDM. Manufatura Aditiva: entenda melhor o processo que está revolucionando a fabricação. **CCDM**, São Carlos, 21 ago. 2020. Disponível em: <http://www.ccdm.ufscar.br/2020/08/21/manufatura->

aditiva/#:~:text=No%20processo%20de%20manufatura%20aditiva,definidas%20dependen do%20do%20processo%20utilizado. Acesso em: 19 nov. 2023.

VALAPA, R.B.; PUGAZHENTHI, G.; KATIYAR, V. Effect of graphene content on the properties of poly(lactic acid) nanocomposites. **RSC Advances**, Londres, v.5, p-28410-28423, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c4ra15669b>. Acesso em: 30 jan. 2023.

VALAPA, R.; HUSSAIN, S.; IYER, P. K.; PUGAZHENTHI, G. Influence of graphene on thermal degradation and crystallization kinetics behaviour of poly(lactic acid). **Journal of Polymer Research**, Heidelberg, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/280933613_Influence_of_graphene_on_thermal_degradation_and_crystallization_kinetics_behaviour_of_polylactic_acid. Acesso em: 30 nov. 2023.

VALENTE, R. L. **Influência dos parâmetros de impressão 3D na resistência à flexão de corpos de prova impressos em ácido polilático (PLA) utilizando modelagem por fusão e deposição (FDM)**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/23773>. Acesso em: 30 abr. 2024.

VEIT, D. R. **Impactos da manufatura aditiva nos sistemas produtivos e suas repercussões nos critérios competitivos**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção e Sistemas) – Universidade do Vale do Rio do Sinos – UNISINOS, São Leopoldo, 2019. Disponível em: https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/USIN_15ea3215ad1c8f9a97f6f1c82e0b12db. Acesso em: 16 abr. 2024.

VIANA, S. T. **Fabricação e análise térmica experimental de um trocador de calor de compósitos híbridos**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/176700>. Acesso em: 15 abr. 2024.

VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, E. O. Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 11, p. 54–57, 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/316459823_Grafeno_Uma_revisao_sobre_propriedades_mecanismos_de_producao_e_potenciais_aplicacoes_em_sistemas_energeticos. Acesso em: 7 jan. 2023.

WISHBOX TECHNOLOGIES. Tudo sobre impressão 3D: o que é, como funciona e tipos. **Wishbox**, Balneário Camboriú, 25 nov. 2019. Disponível em: <https://www.wishbox.net.br/blog/impressao-3d/>. Acesso em: 25 nov. 2023.

WISHBOX TECHNOLOGIES. Filamento PLA vs ABS: qual a diferença? **Wishbox**, Balneário Camboriú, 24 mar. 2021. Disponível em: <https://www.wishbox.net.br/blog/pla-vs-abs/>. Acesso em: 10 ago. 2024.

YIGA, V. A.; LUBWAMA, M.; OLUPOT, P. W. Thermal stability of NaOH modified rice husk fiber-reinforced polylactic acid composites: Effect of rice husks and clay loading.

Results in Materials, Fort Collins, v. 18, 2023. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590048X23000365>. Acesso em: 10 jan. 2024.

3D LAB. Qual a influencia da temperatura na impressão 3D?. **3D Lab**, Betim, [2019].

Disponível em: <https://3dlab.com.br/temperatura-na-impressao-3d>. Acesso em: 12 abr. 2021.

3D LAB. Aprenda como escolher o tipo e percentual de preenchimento na impressão 3D!.

3D Lab, Betim, [2019]. Disponível em: <https://3dlab.com.br/preenchimento-na-impressao-3d>. Acesso em: 27 set. 2023.

3D LAB. Fator de extrusão: para que serve e qual importância desse parâmetro?. **3D Lab**,

Betim, [2020]. Disponível em: <https://3dlab.com.br/fator-de-extrusao>. Acesso em: 27 nov. 2023.

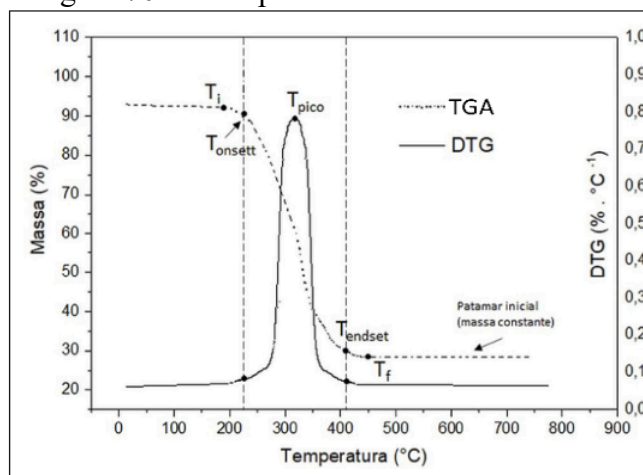
ANEXO A – PROPRIEDADES / CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS

Tendo em vista que um dos objetivos dessa Dissertação de Mestrado foi a de avaliar a influência de alguns parâmetros de impressão na processabilidade e na condutividade térmica do compósito obtido, é de suma importância a introdução de alguns conceitos térmicos, como por exemplo: TGA, condutividade térmica, DMA e TMA.

TGA – Análise termogravimétrica

A termogravimetria (TGA) tem como objetivo realizar a avaliação da variação da massa de uma determinada amostra em relação ao tempo e/ou temperatura. A variação de massa de um determinado material em função do aumento da temperatura pode ocorrer devido às transformações no material, como por exemplo: decomposição, absorção, redução, oxidação, sublimação, etc. Para realizar os experimentos de TGA, utiliza-se um termo balança que possibilita a pesagem de uma forma contínua de amostra no decorrer da mudança de temperatura. Esses experimentos permitem a construção de curvas que possibilitam verificar informações do material tanto em relação à estabilidade térmica quanto em relação à composição que a amostra possui. Existe ainda a termogravimetria derivada (DTG), no qual se permite avaliar a derivada da massa em relação ao tempo em função da temperatura e/ou tempo. As equações que representam a TGA e DTG são: TGA: $m = f(T \text{ ou } t)$ e DTG: $dm/dt = f(T \text{ ou } t)$ (TERRA *et al.*, 2022). A Figura 70 mostra um exemplo de curva de TGA e DTG, no qual tem-se a variação de massa em função da temperatura.

Figura 70 - Exemplo de curva de TGA e DTG.



Fonte: Terra *et al.* (2022)

Na Figura 70 há algumas temperaturas e informações importantes e necessárias para o entendimento do conceito. Conforme pode ser observado na curva TGA, houve uma diminuição da porcentagem de massa com o aumento da temperatura. O início extrapolado da perda de massa ocorre na temperatura *Tonset* e o final extrapolado da perda de massa ocorre, por sua vez, na temperatura *Tendset*. Pode-se destacar ainda as temperaturas T_i e T_f , que representam, respectivamente, o início e o fim da decomposição. A curva DTG fornece a informação da temperatura de pico do processo, ou seja, a temperatura em que a variação de massa atinge o valor máximo. É importante ressaltar também que a área abaixo da curva DTG é diretamente proporcional à alteração de massa que ocorre durante esse processo de decomposição de uma determinada amostra (TERRA *et al.*, 2022).

Temperatura de transição vítrea (T_g)

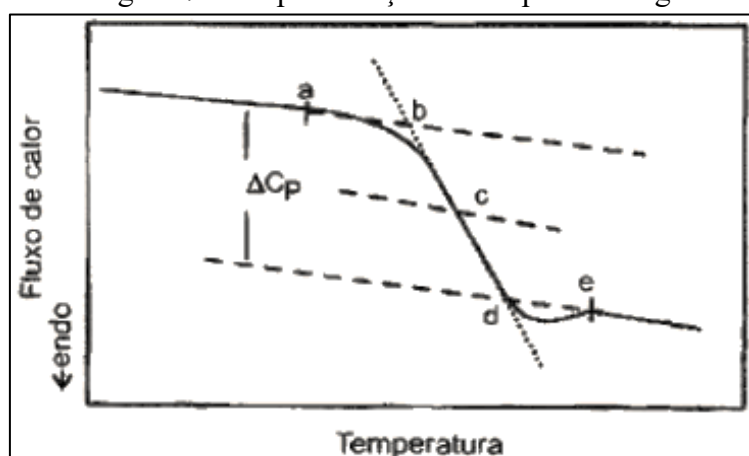
Durante o processo de aquecimento de um polímero, existe uma faixa de temperatura na qual o material adquire mobilidade, isto é, obtém a capacidade de mudança de conformação. A média dessa faixa de temperatura é denominada temperatura de transição vítrea, T_g . O polímero com temperatura menor que a T_g não possui energia suficiente para que promova o deslocamento devido à mudança de conformação, ou seja, o material está num estado rígido e quebradiço, semelhante ao vidro, por isso a letra “g”, de *glass*, que traduzido para o idioma Português, significa vidro. Na temperatura de transição vítrea, T_g , ocorre uma transição termodinâmica de segunda ordem, afetando, portanto, as variáveis termodinâmicas secundárias. Algumas propriedades podem ser utilizadas para determinação da T_g , pois elas mudam com a T_g . Alguns exemplos dessas propriedades são: calor específico, índice de refração, módulo de elasticidade, coeficiente de expansão térmico, dentre outras (CANEVAROLO, 2002).

Em outras palavras, a temperatura de transição vítrea é a temperatura a partir da qual o movimento de segmentos da cadeia polimérica se inicia, passando de um estado vítreo, que é um estado mais ordenado, para um estado de “borracha” ou flexível, ou seja, um estado que é menos ordenado e mais fluido (CANEVAROLO, 2004).

Para a determinação da T_g por DTA ou DSC, pode ser utilizado as normas ASTM D 3418 e ASTM E 1356, dentre outras. A linha base da curva de DTA ou DSC sofre variação, pois ocorre uma mudança no calor específico da amostra, uma vez que essa transição é de segunda ordem. Na Figura 71, pode ser observado uma demonstração de como se fazer uma

correta avaliação da Tg. O ponto “a” caracteriza-se como o início do evento de variação do calor específico da amostra, enquanto que, o ponto “e”, representa o fim desse evento. O ponto “b” é o início extrapolado (“onset”) e o ponto “d” é o final extrapolado (“endset”). A faixa de temperatura entre os pontos “b” e “d” representa a transição vítrea de um polímero. O ponto “c”, ou seja, a média dessa faixa de transição, é denominado de temperatura de transição vítrea, Tg, que pode ser representada por $\frac{1}{2} \Delta C_p$ (CANEVAROLO, 2004).

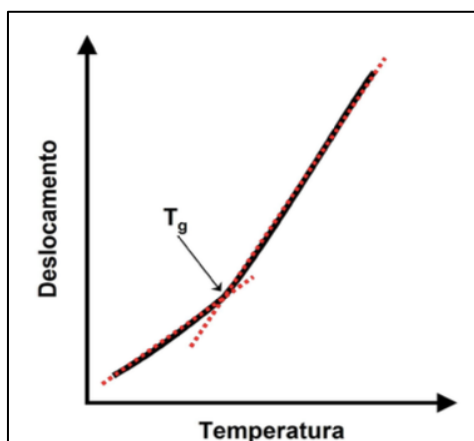
Figura 71 - Representação da temperatura Tg.



Fonte: Canevarolo (2004).

Utilizando a análise termomecânica (TMA) para a determinação da Tg, tem-se que essa temperatura corresponde à interseção de duas linhas retas, em uma curva de deslocamento x temperatura, na qual acima da Tg, o material tem um comportamento de um estado flexível, possuindo maior grau de liberdade molecular, ao passo que, abaixo da Tg, o material tem um comportamento de um estado sólido não cristalino, possuindo graus de liberdade de translação e rotação fixos, conforme pode ser observado na Figura 72 (TERRA *et al.*, 2022).

Figura 72 - Técnica de análise termomecânica (TMA) para determinar a T_g .



Fonte: Terra *et al.* (2022)

Condutividade Térmica

A condutividade térmica é uma propriedade de transporte que evidencia a proporção na qual a energia é transferida de um corpo a outro através do processo de difusão. Essa propriedade depende da estrutura molecular, atômica e física da matéria. A Equação 2 demonstra o conceito de condutividade térmica relacionada à condução na direção x (INCROPERA *et al.*, 2008):

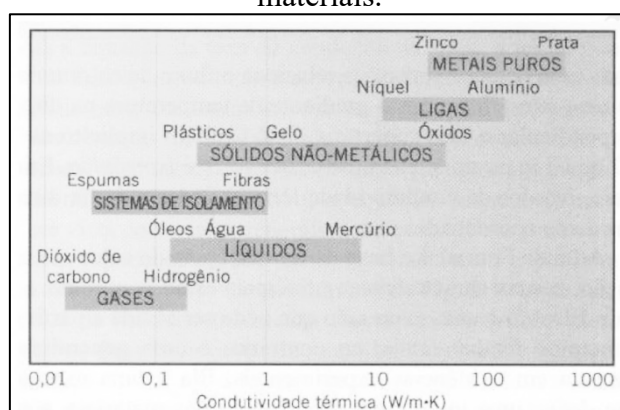
$$k_x \equiv - \frac{q_x''}{(\partial T / \partial x)} \quad (2)$$

Conforme pode ser observado na equação apresentada, pode-se verificar que a condutividade térmica (k) é diretamente proporcional ao fluxo de calor (q''), ou seja, quanto maior o valor do fluxo de calor, maior a condutividade térmica e vice-versa, para um determinado gradiente de temperatura. De uma forma geral, a condutividade térmica de um sólido é maior que a de um líquido, que por sua vez, é maior que a de um gás. Isso se dá principalmente devido ao espaçamento intermolecular, que é diferente nesses três tipos de estados da matéria (INCROPERA *et al.*, 2008).

Para ilustrar de uma forma mais ampla, a Figura 73 apresenta a condutividade térmica de vários estados da matéria em temperatura e pressão normais. Pode ser verificado que os gases possuem um valor menor de condutividade térmica, enquanto, os líquidos possuem um valor mais elevado se comparado com os gases. Os metais puros, como por exemplo, zinco e prata, possuem um elevado valor de condutividade térmica (INCROPERA *et al.*, 2008).

Uma possível solução para aumentar a condutividade térmica em polímeros é misturá-los com materiais condutores de calor. Essa mistura irá resultar em um compósito que terá a união das propriedades dos dois materiais. Quanto maior a quantidade de carga condutora adicionada à matriz polimérica, maior será a contribuição para o aumento da condutividade térmica do compósito. Vale ressaltar que o aumento de condutividade térmica não é linear, sendo que esse comportamento pode ser explicado pela teoria da percolação (VIANA, 2016).

Figura 73 - Condutividade térmica de alguns materiais.



Fonte: Incropera *et al.* (2008)

Cinética de decomposição térmica

A termogravimetria (TGA), mais precisamente o estudo cinético de decomposição térmica de materiais, tem sido muito útil para ajudar a estimar o tempo de meia vida de um polímero em certas condições e, também, a possibilitar o cálculo dos parâmetros cinéticos que estão presentes em um determinado processo. Para que esse cálculo seja realizado, dois fatores são determinantes, sendo estes: o método de cálculo empregado e as condições experimentais (tipo de cadinho, atmosfera, taxa de aquecimento e massa da amostra). Pela necessidade de se padronizar os fatores para que o cálculo seja realizado, a ASTM elaborou

a norma ASTM E 1641, objetivando o estudo cinético a partir da TGA. O método de cálculo realizado pela norma ASTM E 1641-94 é empregado para amostras que possuem apenas uma etapa de decomposição, além do fato de que a cinética deve ser de primeira ordem (LAGE e KAWANO, 1999). Uma outra forma de abordagem é escolher apenas o pico principal de decomposição térmica para ser estudado.

Em relação às equações, pode ser destacada a Equação 3 (ASTM E 1641, 2018):

$$d\alpha / dT = A(1 - \alpha) \exp[- E / RT] / \beta \quad (3)$$

Onde:

α = Fração reativa/grau de conversão (sem dimensão)

A=Fator pré exponencial (min^{-1})

β = Taxa de aquecimento (K/min)

E= Energia de ativação(J/mol)

R= Constante Universal dos gases (8,316 J/(mol K))

T= Temperatura absoluta (K)

exp= Número exponencial de Euler

$d\alpha/dT$ = Taxa de mudança de α com T

Utilizando o método de Ozawa, Wall e Flynn, a Equação 3 pode ser resolvida na Equação 4, a partir da energia de ativação (ASTM E 1641, 2018):

$$E_1 = -(R / b) \Delta \log[\beta] / \Delta(1 / T) \quad (4)$$

Onde:

E_1 = Derivada de Doyle com valores evidenciados no Quadro 5

b = valor do Quadro 5 (Constantes de integração numérica)

Utilizando regressão linear, pode ser determinado o valor de $\Delta \log[\beta] / \Delta (1/T)$, a partir da utilização de um ponto de conversão constante de uma série de curvas de decomposição obtido através de diferentes taxas de aquecimento. Assumindo um valor inicial para $b = 0,457$, uma primeira aproximação para energia de ativação (E') é obtida utilizando a Equação 3. Essa energia de ativação aproximada é utilizada para determinar um novo valor de b' utilizando o Quadro 5 (o Quadro 5 referencia as constantes de integração numérica). Esse processo de iteração é realizado até que o valor da energia de ativação não mude com a próxima iteração. Para reações de primeira ordem ($n=1$), o valor de A (Fator pré exponencial) pode ser determinado usando a Equação 5 (ASTM E 1641, 2018). O Quadro 5 lista todas as constantes de integração numérica.

$$A = (-\beta R / E) (\ln [1 - \alpha]) 10^a \quad (5)$$

Onde:

a = aproximação de Doyle obtido do Quadro 5

Quadro 5 - Constantes de integração numérica

E/RT	a	b
8	5.3699	0.5398
9	5.8980	0.5281
10	6.4167	0.5187
11	6.928	0.511
12	7.433	0.505
13	7.933	0.500
14	8.427	0.494
15	8.918	0.491
16	9.406	0.488
17	9.890	0.484
18	10.372	0.482
19	10.851	0.479
20	11.3277	0.4770
21	11.803	0.475
22	12.276	0.473
23	12.747	0.471
24	13.217	0.470
25	13.686	0.469
26	14.153	0.467
27	14.619	0.466
28	15.084	0.465
29	15.547	0.463
30	16.0104	0.4629
31	16.472	0.462
32	16.933	0.461
33	17.394	0.461
34	17.853	0.459
35	18.312	0.459
36	18.770	0.458
37	19.228	0.458
38	19.684	0.456
39	20.141	0.456
40	20.5967	0.4558
41	21.052	0.455
42	21.507	0.455
43	21.961	0.454
44	22.415	0.454
45	22.868	0.453
46	23.321	0.453
47	23.774	0.453
48	24.226	0.452
49	24.678	0.452
50	25.1295	0.4515
51	25.5806	0.4511
52	26.0314	0.4508
53	26.4820	0.4506
54	26.9323	0.4503
55	27.3823	0.4500
56	27.8319	0.4498
57	28.2814	0.4495
58	28.7305	0.4491
59	29.1794	0.4489
60	29.6281	0.4487

Fonte: ASTM E 1641 (2018)