



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Diego Moreira da Silva

**Caracterização de corpos de prova de poliácido-láctico reforçado
com grafeno produzidos por fabricação por filamento fundido**

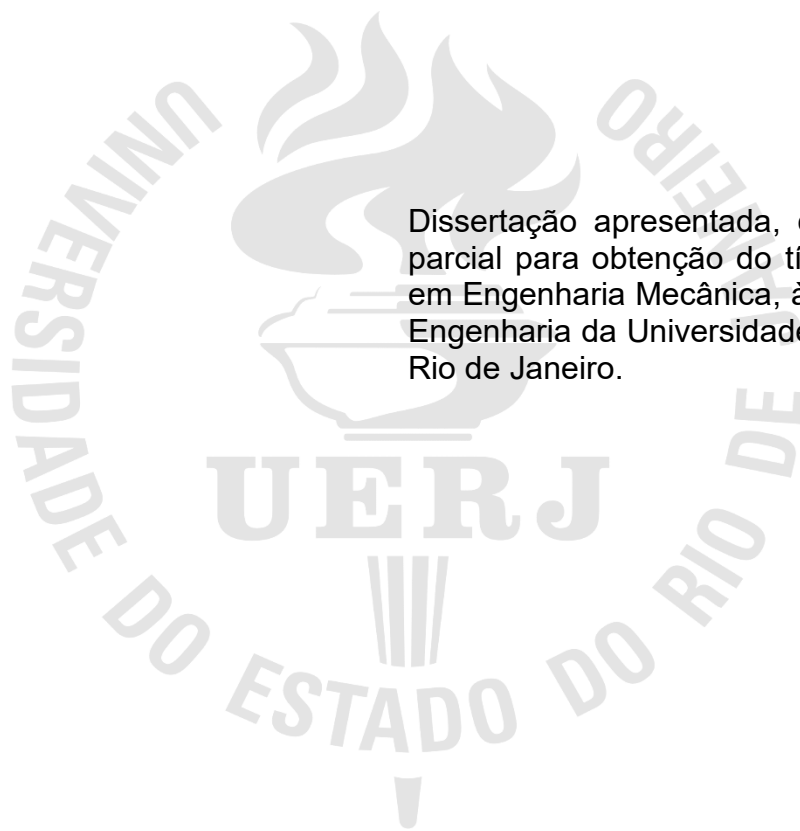
Rio de Janeiro

2022

Diego Moreira da Silva

Caracterização de corpos de prova de políácido-láctico reforçado com grafeno produzidos por fabricação por filamento fundido

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, à Faculdade de Engenharia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.



Orientador: Prof. DSc. José Brant de Campos

Coorientador: DSc. Eric Cardona Romani

Rio de Janeiro

2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

S586 Silva, Diego Moreira da.
Caracterização de corpos de prova de poliácido-láctico reforçado com grafeno produzidos por Fabricação por filamento fundido / Diego Moreira da Silva. – 2022.
97f.

Orientador: José Brant de Campos.
Coorientador: Eric Cardona Romani.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Engenharia de materiais - Teses. 3. Resistência de materiais - Teses. 4. Polímeros - Teses.
I. Campos, José Brant de. II. Romani, Eric Cardona. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 620.17

Júlia Vieira – Bibliotecária – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Diego Moreira da Silva

**Caracterização de corpos de prova de poliácido-láctico reforçado com grafeno
produzidos por fabricação por filamento fundido**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, à Faculdade de Engenharia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovado em 17 de março de 2022.

Banca Examinadora:

Prof. DSc. José Brant de Campos (Orientador)
Faculdade de Engenharia – UERJ

DSc. Eric Cardona Romani (Coorientador)
PD&I – Instituto SENAI

Prof. DSc. Manoel Antônio Da Fonseca Costa Filho
Faculdade de Engenharia – UERJ

Prof^a. DSc. Letícia dos Santos Aguilera
Instituto Politécnico – UERJ

Prof. DSc. José Luis Lopes da Silveira
Faculdade de Engenharia – UFRJ

Prof^a. DSc. Cecília Vilani
Faculdade de Química – PUC-RJ
Rio de Janeiro

2022

RESUMO

SILVA, Diego Moreira da. *Caracterização de corpos de prova de políácido-láctico reforçado com grafeno produzidos por fabricação por filamento fundido*. 2022. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Este trabalho estudou a influência do grafeno sobre o políácido-láctico (PLA) com amostras feitas por impressão 3D, técnica de fabricação por filamento fundido (FFF). Foi visto, preliminarmente, que a presença de grafeno reduziu a microdureza Vickers e na amostra de políácido-láctico com grafeno (GPLA) houve redução da dureza devido à redução da espessura de camada da amostra. Por causa da redução de microdureza foi estudada a influência dos parâmetros de impressão 3D pela técnica FFF sobre a microdureza Vickers em amostra de PLA com objetivo de obter uma combinação que otimize os ganhos de dureza e possa ser reproduzido para o material de GPLA. As cargas do teste de microdureza Vickers foram 25, 50, 100 e 200 g. Os parâmetros estudados da técnica FFF foram densidade de preenchimento (20%, 40%, 60%, 80% e 100%), padrão de preenchimento (concêntrico, grade e linha) e espessura de camada (0,1 mm e 0,2 mm). As combinações dos parâmetros de impressão somam 30 possibilidades que ao serem aplicadas as 4 cargas geram 120 casos e cada ensaio de microdureza exige minimamente 10 indentações totalizando 1200 medições. A média de microdureza do PLA é 17,81 HV. Esses dados foram avaliados pela ANOVA com o objetivo de verificar se há validação estatística segundo o teste de hipóteses. Linhas de Meyer foram analisadas caracterizando a carga como fator irrelevante na variação de microdureza. Com isso, a ANOVA aplicada no estudo foi de três fatores. Teste de Tukey foi utilizado indicando que os parâmetros separadamente e as interações dois a dois apontaram para as combinações de máximos valores de microdureza. As combinações que resultaram nos maiores valores de microdureza foram comparadas quanto ao consumo de filamento, tempo de fabricação e ganho de microdureza relativo a média. A melhor combinação é espessura de camada 0,2 mm, padrão de preenchimento grade e densidade de preenchimento de 40%. Esta combinação apresenta uma dureza de 20,16 HV com ganho relativo de 13,19 % a média do PLA e consumiu 879 mm de filamento durante 9 minutos e 43 segundos de produção da amostra. Foram aplicados ensaios de compressão, flexão, tração e tribológicos em amostras de PLA e GPLA produzidas por FFF. Adição de grafeno melhorou as propriedades de compressão e flexão. No ensaio de tração houve perda de ductilidade, aumento do módulo de Young e coeficiente de Poisson. Ensaio tribológicos demonstraram redução do coeficiente de atrito devido ao grafeno. Foram feitas caracterizações por microscopia ótica, espectroscopia Raman e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). O MEV mostrou nanoestruturas tubulares nas amostras de GPLA.

Palavras-chave: Manufatura aditiva. Fabricação por Filamento Fundido. FFF. NOVA. Grafeno. PLA. PLA-grafeno. Microdureza.

ABSTRACT

SILVA, Diego Moreira da. *Characterization of graphene-reinforced poly (lactic acid) specimens produced by fused filament fabrication*. 2022. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

This work studied the influence of graphene on polylactic acid (PLA) with samples made by 3D printing, fused filament fabrication (FFF) technique. It was seen, preliminarily, that the presence of graphene reduced the Vickers microhardness and in the sample of polylactic acid with graphene (GPLA) there was a reduction of the hardness due to the reduction of the layer thickness of the sample. Because of the microhardness reduction, the influence of 3D printing parameters by the FFF technique on Vickers microhardness in PLA sample was studied in order to obtain a combination that optimizes hardness gains and can be reproduced for the GPLA material. The Vickers microhardness test loads were 25, 50, 100 and 200 g. The studied parameters of the FFF technique were fill density (20%, 40%, 60%, 80% and 100%), fill pattern (concentric, grid and line) and layer thickness (0.1 mm and 0.2 mm). The combinations of printing parameters add up to 30 possibilities that, when applied, the 4 loads generate 120 cases and each microhardness test requires a minimum of 10 indentations, totaling 1200 measurements. The average microhardness of PLA is 17.81 HV. These data were evaluated by ANOVA in order to verify if there is statistical validation according to the hypothesis test. Meyer lines were analyzed characterizing the load as an irrelevant factor in the microhardness variation. Thus, the ANOVA applied in the study consisted of three factors. Tukey's test was used indicating that the parameters separately and the two-by-two interactions pointed to the combinations of maximum microhardness values. The combinations that resulted in the highest microhardness values were compared for filament consumption, manufacturing time and relative to average microhardness gain. The best combination is 0.2mm layer thickness, grid fill pattern, and 40% fill density. This combination has a hardness of 20.16 HV with a relative gain of 13.19 % on average for PLA and consumed 879 mm of filament during 9 minutes and 43 seconds of sample production. Compression, bending, tensile and tribological tests were applied to samples of PLA and GPLA produced by FFF. Addition of graphene improved the compression and bending properties. In the tensile test, there was a loss of ductility, an increase in Young's modulus and Poisson's ratio. Tribological tests showed a reduction in the coefficient of friction due to graphene. Characterizations were made by optical microscopy, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). SEM showed tubular nanostructures in the GPLA samples.

Keywords: Additive manufacturing. Fused Filament Fabrication. FFF. ANOVA. Graphene. PLA. Graphene PLA. Microhardness.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Processo de manufatura aditiva geral.....	19
Figura 2 – Fabricação por Filamentos Fundido.....	20
Figura 3 – Representação gráfica da orientação de construção.....	21
Figura 4 – Descolamento das camadas por tração.....	22
Figura 5 – Representação de impressão	23
Figura 6 – Deposição de camadas com diferentes ângulos de <i>raster</i>	25
Figura 7 – Ilustração do parâmetro intervalo de sobreposição	26
Figura 8 – Padrões de impressão	49
Figura 9 – Fluxograma da ordem do trabalho	50
Figura 10 – Espectrômetro Raman	51
Figura 11 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV-FEG).....	52
Figura 12 – Microtribômetro	52
Figura 13 – Microdurômetro	53
Figura 14 – Máquina Universal para ensaios mecânicos	55
Figura 15 – Cotas da amostra para ensaio de compressão (medidas em mm)	55
Figura 16 – Amostra de PLA sobre ensaio de compressão	56
Figura 17 – Cotas da amostra para ensaio de flexão.....	56
Figura 18 – Ensaio de flexão na amostra composta de PLA.....	57
Figura 19 – Cotas tipo 1 das amostras para ensaio de tração	58
Figura 20 – Espectroscopia Raman do PLA e GPLA	59
Figura 21 – Imagens obtidas por microscopia óptica e MEV	61
Figura 22 – Imagens de MEV feitas nas amostras de GPLA com 30.000X de aumento	61
Figura 23 – Imagens de MEV feitas nas amostras de GPLA com 60.000X de aumento	62
Figura 24 – Imagens de MEV feitas nas amostras de GPLA com 110.000X de aumento	63
Figura 25 – Resultados de COF e Raman	64
Figura 26 – Amostras falhando por compressão.....	73
Figura 27 – Amostras após a falha no ensaio de flexão.....	75
Figura 28 – Fratura dos ensaios de tração.....	78

Figura 29 – Adição de arquivos.....	91
Figura 30 – Botão colocação de objetos	92
Figura 31 – Cubo rotacionado em relação ao eixo X em 75°, ao eixo Y 38° e ao eixo Z 200°	92
Figura 32 – Tela do botão fatiar	92
Figura 33 – Tela do botão de configuração	92
Figura 34 – Exemplificação de um corpo de prova de tração fatiado com aderência tipo brim	92
Figura 35 – Localizando o botão de impressão e de confirmação de ligação da impressora	92

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Linha de Meyer de microdureza PLA.....	68
Gráfico 2 – Curvas tensão deformação de compressão	74
Gráfico 3 – Curvas tensão deformação de flexão.	76
Gráfico 4 – Curva tensão deformação de tração.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação das variantes de grafeno de acordo com o número de camadas e dimensões laterais.....	32
Tabela 2 – O módulo experimental de <i>Young</i> , a resistência à tração e a condutividade térmica dos materiais nanoestruturados pertencente à família dos nanotubos de carbono.	32
Tabela 3 – Módulo de <i>Young</i> experimental e resistência à tração da família do grafeno.....	33
Tabela 4 – Propriedades mecânicas do polímero PLA/GO nanocompósito	34
Tabela 5 – Tabela de ANOVA de fator único, modelo de efeitos fixos	46
Tabela 6 – Parâmetros de impressão 3D	48
Tabela 7 – Microdureza de PLA com variação de padrão de preenchimento.....	65
Tabela 8 – Microdureza de PLA e GPLA.....	66
Tabela 9 – Média e desvio padrão de microdureza Vickers.	67
Tabela 10 – ANOVA de três fatores	69
Tabela 11 – Comparação do tempo de impressão, comprimento do filamento e dureza máxima para a fabricação de amostra com espessura de camada 0,1 mm.	70
Tabela 12 – Comparação do tempo de impressão, comprimento do filamento e dureza máxima para a fabricação de amostra com espessura de camada 0,2 mm	71
Tabela 13 – Dados do ensaio de compressão.	74
Tabela 14 – Dados do resultado de flexão.	76
Tabela 15 – Valores esperado para tensão de flexão e deformação sobre flexão....	77
Tabela 16 – Dados obtidos no ensaio de tração.	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Acrilonitrila Butadieno Estireno (<i>Acrylonitrile butadiene styrene</i>)
ANOVA	Análise de Variância
CAD	Desenho Assistido por Computador (<i>Computer Aided Design</i>)
CNTs	Nanotubos de Carbono
COF	Coeficiente de Atrito
CPE	Eletrodo de Pasta de Carbono
CVD	Deposição Química na Fase Vapor
FC	Fibra de Carbono
FDM	Modelagem por Deposição Fundida
FFF	Fabricação por Filamento Fundido
FV	Fibra de Vidro
FLG	Poucas Camadas de Grafeno (<i>Few-Layer Graphene</i>)
GNPs	Nanoplacas de Grafeno
GNSs	Nanofolhas de Grafeno
GO	Grafeno Oxidado
GPLA	Grafeno com Ácido Polilático
HOPG	Grafite Sintético de Alta Pureza
ISO	Organização Internacional de Padronização
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-FEG	Microscópio Eletrônico de Varredura de Emissão de Campo
PE	Polietileno
PEEK	Poliéter-Cetona
PLA	Poliácido-lático
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
rGO	Óxido de Grafeno reduzido
SLA	Estereolitografia
SLS	Sinterização Seletiva a <i>Laser</i>

TBHQ	Tertbutilidroquinona
TrGO	Redução Térmica de Óxido de Grafeno
UHV	Ultra Alto Vácuo
PA12	Poliamida 12
vFLG	<i>Very Few Layer Graphene</i>
MLG	Grafeno multicamada (<i>Multilayer Graphene</i>)
MWCNT	Nanotubos de Carbono Multicamadas (<i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i>)
SWCNT	Nanotubos de Carbono Monocamada <i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i>
SDS	Dodecil Sulfato De Sódio
HMPF ₆	Hexafluorofosfato
H ₁	Hipótese alternativa
H ₀	Hipótese nula

LISTA DE SÍMBOLOS

MPa	Mega Pascal
GPa	Giga Pascal
mm	Milímetro
nm	Nanómetro
%	Percentual
mm/s	Milímetro por segundo
°C	Grau Celsius
Å	Angstrom
S/cm	Siemens por centímetro
W/mK	Watt por metro Kelvin
N	Newton
E	Modulo de Young
Sccm	Centímetro cúbico padrão por minuto
Min	Minuto
Bar	Bar
Mbar	Milibar
L	Litro
mL	Mililitro
mAh/g	Miliampare hora por grama
mA/g	Miliampare por grama
g/L	Grama por litro
HV	Dureza Vickers
Wh/Kg	Watt hora por quilograma
mF/cm ²	Milifarad por centímetro quadrado
μM	Micromolar
mM	Milimolar
α	Nível de significância

$F_{\text{crítico}}$	Valor estatístico crítico
F_0	Valor estatístico
SS	Soma dos quadrados
SS_E	Soma dos quadrados dos erros
MS	Média dos quadrados
MS_E	Média dos quadrados dos erros
g/cm^3	Gramas por centímetro cúbico
N/mm^2	Newton por milímetro quadrado
σ	Tensão
ϵ	Deformação
μ	Coefficiente de atrito

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	15
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1.1	Manufatura aditiva	18
1.1.1	<u>Fabricação por Filamento Fundido</u>	19
1.1.2	<u>Parâmetros do processo de FFF</u>	20
1.1.2.1	Orientação de impressão	21
1.1.2.2	Espessura de camada	23
1.1.2.3	Densidade de preenchimento	24
1.1.2.4	Ângulo de raster	25
1.1.2.5	Intervalo de sobreposição	26
1.1.2.6	Velocidade de impressão	26
1.1.2.7	Padrão de preenchimento	27
1.1.2.8	Temperatura de extrusão	28
1.1.2.9	Diâmetro do bico	28
1.1.2.10	Largura do raster	29
1.1.2.11	Largura e número de contornos	29
1.2	Poliácido-láctico	29
1.3	Grafeno	30
1.3.1	<u>Síntese</u>	34
1.3.1.1	Microesfoliação mecânica	35
1.3.1.2	Deposição química em fase vapor	35
1.3.1.3	Crescimento epitaxial	37
1.3.2	<u>Grafeno oxidado (GO)</u>	37
1.3.3	<u>Óxido de grafeno reduzido (rGO)</u>	38
1.3.4	<u>Nanocompósito à base de grafeno</u>	39
1.4	Estado da arte da impressão 3D usando FFF em nanocompósitos de grafeno	41
1.5	Estatística	43
1.5.1	<u>Anova de 3 fatores</u>	46
1.5.2	<u>Linhas de Meyer</u>	47
2	METODOLOGIA	48

2.1	Impressão 3D	48
2.2	Caracterização das amostras	50
2.2.1	<u>Espectroscopia RAMAN</u>	50
2.2.2	<u>Microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica</u>	51
2.2.3	<u>Testes tribológicos</u>	52
2.2.4	<u>Microdureza Vickers</u>	53
2.2.5	<u>Ensaio de compressão</u>	54
2.2.6	<u>Ensaio de flexão</u>	56
2.2.7	<u>Ensaio de tração</u>	57
2.2.8	<u>Análise de variância</u>	58
3	RESULTADOS	59
3.1	Espectroscopia RAMAN	59
3.2	Microscopia ótica e eletrônica de varredura	60
3.3	Tribologia	63
3.4	Microdureza Vickers	65
3.5	Ensaio de compressão	72
3.6	Ensaio de flexão	75
3.7	Ensaio de tração	78
	CONCLUSÕES	80
	TRABALHOS FUTUROS	82
	REFERÊNCIAS	83
	APÊNDICE – REPETIER-HOST V 2.1.6	91

INTRODUÇÃO

A manufatura avançada da indústria 4.0 vem exigindo novos produtos e serviços customizados em larga escala. A manufatura aditiva atingiu um nível tecnológico superior de produção e foi incluída como um dos principais métodos de produção da manufatura avançada. A manufatura aditiva permite a criação de objetos com baixos custo e perda de material, adicionando material, camada por camada, usando um modelo digital tridimensional, geralmente produzido por meio de um sistema desenho assistido por computador (do inglês *Computer Aided Design* – CAD) (WOHLERS e GORNET, 2014). Atualmente, existem muitas técnicas de impressão 3D usando os mais diversos materiais como polímeros, cerâmicas e ligas metálicas (AGRAWAL, 2021).

A fim de agregar propriedades aos materiais aplicados nas técnicas de impressão 3D, o grafeno tornou-se um dos materiais mais estudados recentemente devido às propriedades de alta resistência mecânica, alto módulo de *Young*, transparência e flexibilidade. Além disso, possui uma mobilidade de carga dez vezes superior ao silício. A combinação dessas propriedades permitiram o uso de grafeno em aplicações como bioeletrônica (CHOI, WANG, *et al.*, 2013), biossensores (SHAO, WANG, *et al.*, 2010; TEHRANI, BURWELL, *et al.*, 2014), supercapacitores (LU, HUANG, *et al.*, 2014), baterias (KUCINSKIS, BAJARS e KLEPERIS, 2013) e revestimentos em aço (ROMANI, LARRUDÉ, *et al.*, 2017).

A formação de nanocompósito de poliácido-láctico (PLA) com grafeno oxidado (GO) (NORAZLINA e Y.KAMAL, 2015; HE, WU, *et al.*, 2015) e estudo quanto ao efeito de cargas de grafeno na resistência à tração em matriz de PLA (VALAPA, PUGAZHENTHI e KATIYAR, 2015). A formação de nanocompósito na matriz de PLA com adição de GO com ácido esteárico aprimoraram a matriz em 32% quanto a resistência à tração (CHARTARRAYAWADEE, MOLLOY, *et al.*, 2017). Adição de grafeno na matriz de PLA resultou em aumento de 17% na resistência à tração e 51% no alongamento até ruptura (VALAPA, PUGAZHENTHI e KATIYAR, 2015).

A manufatura aditiva baseada em materiais nanocompósitos à base de grafeno tem sido utilizada por várias técnicas, como Fabricação por Filamento Fundido (do inglês *Fused Filament Fabrication* - FFF) conhecido também como Modelagem por Deposição Fundida (do inglês *Fused Deposition Modeling* - FDM), Estereolitografia

(do inglês *Stereolithography* - SLA), Sinterização seletiva a Laser (do inglês *Selective Laser Sintering* - SLS) e *Direct Ink Write* (DIW) ou *Robocasting* (GUO, LV e BAI, 2019) com aplicações para reforço estrutural (QIN, JUNG, *et al.*, 2017), armazenamento de energia (FOSTER, DOWN, *et al.*, 2017), eletroanálise (Palenzuela, *et al.*, 2018) e circuitos elétricos (Flowers, *et al.*, 2017).

O desenvolvimento de grafeno 3D para materiais sólidos porosos com densidade inferior ao ar foi estudado o uso de modelagem computacional acrescido de experimentos baseados em modelos 3D. No estudo de Qin, *et al.*, (2017) obteve-se como resultado uma densidade de carbono de 4,6% resulta em 10 vezes mais força que aço-carbono. Amostras produzidas por impressora 3D pela técnica FFF usando filamentos de GPLA para fabricação de eletrodos apresentaram atividade eletroquímica, sendo adequadas para o uso como ânodos em baterias de íon-lítio e em supercapacitores de estado sólido (FOSTER, DOWN, *et al.*, 2017). O desenvolvimento de eletrodos de grafeno impressos em 3D para detecção eletroquímica de ácido pícrico e ascórbico além do uso de PLA produzido por FFF como agente ativador por meio de dissolução parcial do PLA gerando aumento na eletroatividade e no desempenho eletroquímico (PALENZUELA, NOVOTNÝ, *et al.*, 2018). O uso de GPLA comercial da *BlackMagic*[®] para impressão 3D de circuitos e componentes eletrônicos foi estudado e desenvolvido uma metodologia para esta aplicação (FLOWERS, REYES, *et al.*, 2017). Aplicação de amostras de GPLA foram estudadas quanto a dureza e COF. A dureza foi aprimorada para 146 MPa comparado à 123 MPa da matriz de PLA. O COF demonstrou redução no nanocompósito para tensões maiores, nos primeiros minutos de teste, justificadas pela formação de tribofilme de grafeno devido a dissociação do grafeno durante o deslizamento acarretando em auto lubrificação. Após muitos ciclos, os valores do COF igualaram-se entre a matriz e o nanocompósito (BUSTILLOS, MONTERO, *et al.*, 2019).

Segundo Vidakis (2019), há poucos estudos que utilizam filamentos de GPLA para impressão 3D com objetivo de estudar suas propriedades mecânicas. Por este motivo ele estudou a relevância dos parâmetros de impressão sobre as propriedades mecânicas das amostras produzidas pela técnica FFF e constatou que os parâmetros de impressão interferem significativamente.

Este trabalho teve como objetivo principal estudar e maximizar a dureza dos corpos de prova de PLA e minimizar o consumo de filamento e tempo diante a influência dos parâmetros densidade de preenchimento, padrão de preenchimento e

espessura de camada da técnica FFF para serem replicadas com GPLA. Devido à conhecida correlação entre a dureza e as demais propriedades mecânicas, optou-se por iniciar esta pesquisa procurando as combinações entre os parâmetros de impressão que resultassem em uma maior microdureza dos corpos de prova. Por isso, a microdureza foi a propriedade mecânica estudada com maior número de ensaios podendo ser analisadas pela ANOVA e assim ser discriminado os parâmetros relevantes quanto a variação de microdureza em relação a sua média. Além disso, foi definida a melhor combinação entre os parâmetros de impressão para redução do consumo de filamento e tempo de confecção de uma peça junto a maior dureza possível. Bem como foram caracterizadas os filamentos e as amostras impressas por microscopia ótica, espectroscopia Raman e MEV. Por fim, foram realizados ensaios de tribologia, compressão, flexão e tração para o PLA e GPLA.

1 Revisão Bibliográfica

1.1 Manufatura aditiva

A manufatura aditiva ou impressão 3D cresceu no ambiente industrial e acadêmico junto com a criação de novas tecnologias mais baratas e rápidas com maior qualidade de impressão. Esse crescimento atingiu os setores de construção, vestuário, medicina, eletrônica, automotivo, aeroespacial, robótica, militar, oceanografia, entre outros. A manufatura aditiva possibilitou a redução de tempo na fabricação de muitos produtos, reduzindo-os de semanas para horas a sua confecção. Para atender as demandas de projetos utilizando impressão 3D foram desenvolvidos materiais poliméricos com mais diversas propriedades (DIZON, JR., *et al.*, 2018).

O sistema de impressão 3D, materiais de impressão, peças, *softwares* e serviços relacionados geraram uma receita de 13 bilhões de dólares em 2016 (DIZON, JR., *et al.*, 2018). Os indicadores de crescimento para os campos de máquinas, materiais de consumo e geração de mão de obra são 280%, 312% e 300%, respectivamente, até 2025 (DUQUE, GARCIA e ARELLANO, 2021).

A manufatura aditiva é definida como processo de unir materiais para fazer peças a partir de um modelo tridimensional adicionando material camada por camada, de baixo para cima transversalmente até obter o modelo desejado (DIZON, JR., *et al.*, 2018) (CAMPBELL, WILLIAMS, *et al.*, 2011). Na construção das peças são utilizados pós ou líquidos, se o material utilizado for polímero, deve ser utilizado na forma de filamento (DIZON, JR., *et al.*, 2018).

O processo de manufatura aditiva começa com um modelo 3D da peça, criado por *softwares* de desenhos, CAD, ou uma varredura de um objeto existente para obtenção de seu desenho. O modelo é fatiado por *softwares* específicos de impressão 3D, como *Repetier Software*[®], em camadas transversais gerando um arquivo. Este arquivo é transferido para a máquina de impressão, onde foi feito a leitura do arquivo produzido após o fatiamento e assim o objeto é criado. A Figura 1 ilustra o processo de manufatura aditiva geral.

Figura 1 – Processo de manufatura aditiva geral

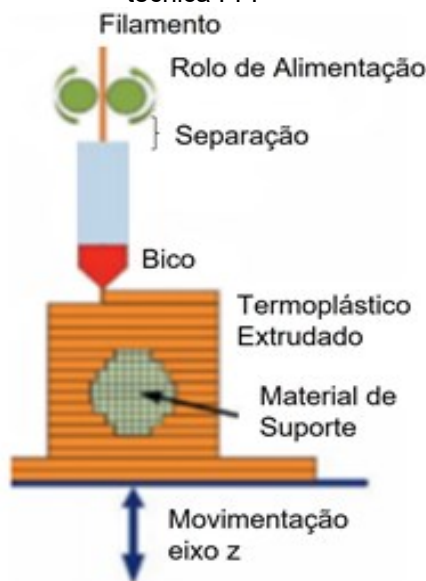


Fonte: Adaptado de (CAMPBELL, WILLIAMS, *et al.*, 2011, p. 3)

1.1.1 Fabricação por Filamento Fundido

A técnica de manufatura aditiva, FFF, foi patenteada por “*Scott Crump*”, cofundador da *Stratasys* (CRUMP, 1991). A técnica consiste em utilizar um carretel de filamento termoplástico, com diâmetro variável, que será extrudado, através de um bico que aquecerá o filamento até derretê-lo, e depositado sobre uma plataforma formando camadas sucessivas até atingir o formato do objeto desejado, sendo que o fluxo através do bico e durante a deposição na mesa deverá ser constante e controlado diante a resolução desejada no produto final. (VAEZI, SEITZ e YANG, 2013). A Figura 2 ilustra o processo de manufatura aditiva pela técnica FFF.

Figura 2 – Manufatura aditiva pela técnica FFF



Fonte: Adaptado de Campbell, Williams, Ivanova, & Garrett, p. 3.

De acordo com Dizon, et al., (2018), as propriedades mecânicas dependem dos parâmetros de impressão. No caso da tração, as melhores propriedades são obtidas quando os filamentos são orientados na direção longitudinal e paralela à direção de carregamento, e as propriedades das amostras carregadas ao longo da direção da construção são mitigadas, devido à fraca ligação entre as camadas impressa.

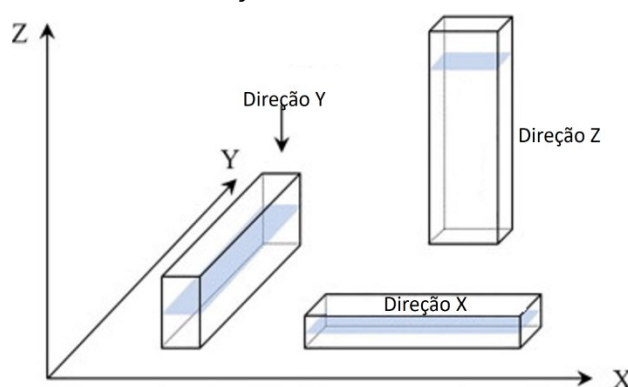
1.1.2 Parâmetros do processo de FFF

Os parâmetros de impressão possuem forte influência sobre as características da peça manufaturada. Os parâmetros estudados no processo de manufatura aditiva pela técnica de FFF são: orientação de construção, altura da camada, ângulo de *raster*, abertura de ar, velocidade de impressão, densidade de preenchimento, padrão de preenchimento, temperatura de extrusão, diâmetro do bico, largura do *raster*, largura do contorno e número de contornos.

1.1.2.1 Orientação de impressão

A orientação de impressão é a forma com a qual a peça será colocada sobre o plano XY, horizontal, para que o bico da impressora possa realizar a deposição de material e construir as suas camadas para formação do objeto. Existem três padrões de orientações na literatura, com relação ao plano cartesiano, direção x “*flat*”, direção y “*on-edge*” e direção z “*upright*”. Esses padrões estabelecidos são vistos na Figura 3 onde é observado, com clareza, como a área da camada impressa é alterada consideravelmente variando o padrão. Dessa forma, para a impressão ocorrer deve-se considerar a possibilidade de tombamento e aplicação final do produto levando em conta em quais superfícies haverá as cargas de trabalho, pois se for aplicada uma carga de tração no modelo *upright* as ligações entre as camadas serão responsabilizadas por suportarem a carga enquanto os modelos *on-edge* e *flat* as camadas suportariam a carga ao longo da sua composição e dividindo o esforço recebido. Por este motivo, é imprescindível o conhecimento da direção das cargas aplicadas sobre a peça.

Figura 3 – Representação gráfica da orientação de construção

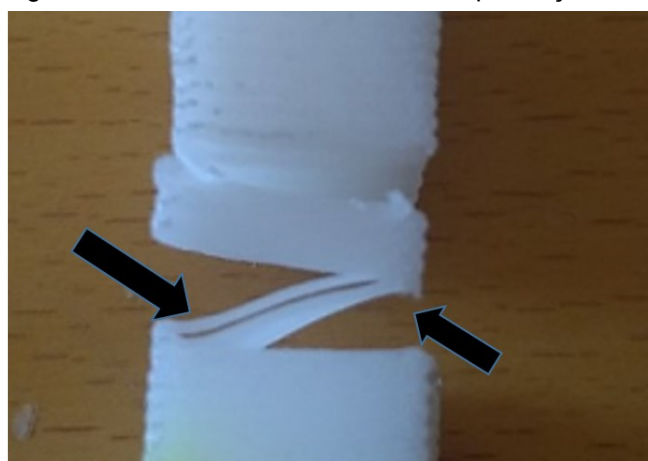


Fonte: Adaptado de Feng, Wang, & Wei, 2019, p. 4.

A orientação de impressão impacta nas propriedades mecânicas da peça gerando características anisotrópicas após prontas e a direção X apresentou melhor resposta quanto aos testes de flexão, impacto e tração para peças de pó de poliamida 12 (PA12) recicladas de SLS (FENG, WANG e WEI, 2019). A interferência da orientação de impressão, utilizando acrilonitrila butadieno e estireno (do inglês

acrylonitrile butadiene styrene – ABS), sobre as propriedades mecânicas de compressão e tração foram constatadas que é possível reduzir seus valores num alcance de 48% a 60% para tração e 57% a 64% para compressão, onde a orientação variou de 0° a 90° (ASHTANKAR, KUTHE e RATHOUR, 2021). Corpos de prova ensaiados com orientação “longitudinal” (*flat*) e “vertical” (*upright*) apresentaram uma variação drástica de comportamento quanto as propriedades mecânicas como módulo de escoamento, tensão de escoamento, tensão de ruptura e deformação de ruptura além do registro do deslocamento das camadas durante o ensaio podendo ser visto na Figura 4 (PINHO e PIEDADE, 2021).

Figura 4 – Descolamento das camadas por tração



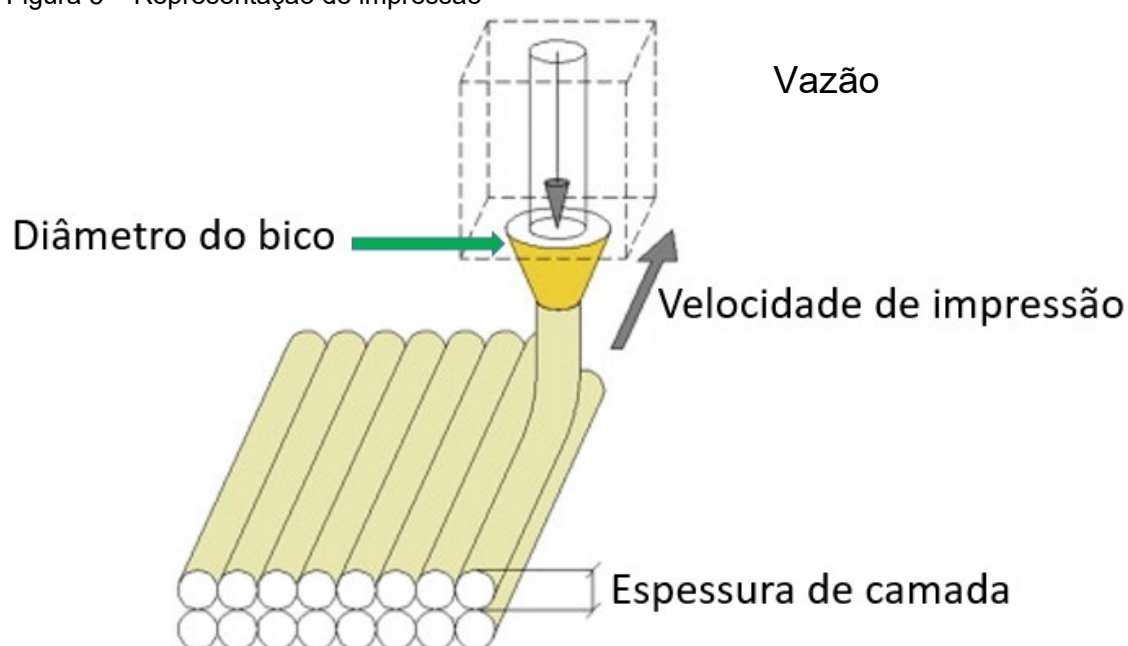
Fonte: Adaptado de Pinho & Piedade, 2021, p. 6.

Liu, Lei e Xing, (2019) estudaram as propriedades mecânicas de compósitos PLA reforçados com madeira, cerâmica, metal e fibra de carbono (FC) fabricado utilizando a técnica de FFF. Naquele estudo foram criados corpos de provas para ensaios de flexão e tração com orientação de impressão em todos os sentidos, “*upright*” para direção de maior cota na vertical, “*on-edge*” para menor cota sobre a mesa e “*flat*” para a posição mais estável das amostras. Nos ensaios de flexão e tração, as orientações de impressão “*upright*”, “*flat*” e “*on-edge*” tiveram os valores quanto ao limite de resistência à flexão (51,9; 69,7; 104,5) e tração (30,5; 42,4; 63,4). Já o módulo de elasticidade de flexão (2605,9; 2075,2; 2286,8) e tração (696,2; 707,1; 901,0).

1.1.2.2 Espessura de camada

É a quantidade de material colocado pela máquina FFF no plano XY ao longo do eixo vertical Z em uma só passagem. A altura da camada está relacionada ao diâmetro do bico da extrusora sempre sendo menor que o bico (SOLOMON, SEVVEL e GUNASEKARAN, 2021). A Figura 5 ilustra a espessura de camada junto a outros parâmetros.

Figura 5 – Representação de impressão



Fonte: Adaptado de BARRIOS e ROMERO, 2019, p. 2.

Os autores Shafaat e Astiani (2021) viram que a espessura de camada influenciaram diretamente as propriedades mecânicas dos corpos de prova feitos com ABS, variando os valores entre 0,1 mm, 0,15 mm, 0,2 mm e 0,3 mm. O aumento da espessura de camada reduz o limite de resistência à tração, o módulo de elasticidade, a tensão de escoamento. O aumento da espessura de camada melhora a ductilidade. Quanto a tenacidade estudada não demonstrou uma relação conclusiva quanto a variação direta da espessura de camada apesar de ter gerado melhores valores no seu maior valor estudado e apresentado variação de tendência com a alteração do valor de espessura.

Segundo Ramesh e Panneerselvam (2021), foi estudado a variação da espessura de camada entre 0,1 mm, 0,2 mm e 0,3 mm usando o material de Nylon.

Eles observaram uma variação do limite de resistência à tração (31,12 MPa; 28,05 MPa; 24,01 MPa), resistência ao impacto (1,293 J; 1,300 J; 0,853 J), dureza Shore (53 D; 55 D; 59 D) e resistência à flexão (18,6 MPa; 15,6 MPa; 14,1 MPa).

De acordo com Wang, et al. (2021), a variação da espessura de camada iniciando em 0,1 mm até 0,3 mm, com razão de 0,05 mm, influência sobre as propriedades mecânicas e microestrutural do poliéter - cetona (PEEK) puro e reforçado em 5%, em peso, com FC e fibra de vidro (FV). À redução da espessura de camada aumentou o limite de resistência à tração, limite de resistência à flexão e resistência ao impacto dos três materiais estudados. Segundo os autores, isso seria justificado pela pressão aplicada pelo bico da impressora aumentando a resistência de ligação entre as camadas e quanto menor a espessura de camada maior a resistência concedida pelo bico.

1.1.2.3 Densidade de preenchimento

A densidade de preenchimento é a quantidade de material por unidade de volume. Este parâmetro possui alta relevância sobre as propriedades gerais da peça produzida.

No artigo de Shafaat e Astiani (2021) foram relatados as variações das propriedades mecânicas com relação a densidade de preenchimento, que foi variada entre 40 %, 50 %, e 100%, sendo bastante notável o aumento da resistência à tração, módulo de *Young* e tenacidade com o aumento deste parâmetro. Com relação ao limite de escoamento, apenas as amostras com 0,3 mm de espessura apresentaram avaria quanto ao limite de escoamento enquanto as suas outras espessuras analisadas demonstraram crescimento direto com o aumento da densidade de preenchimento.

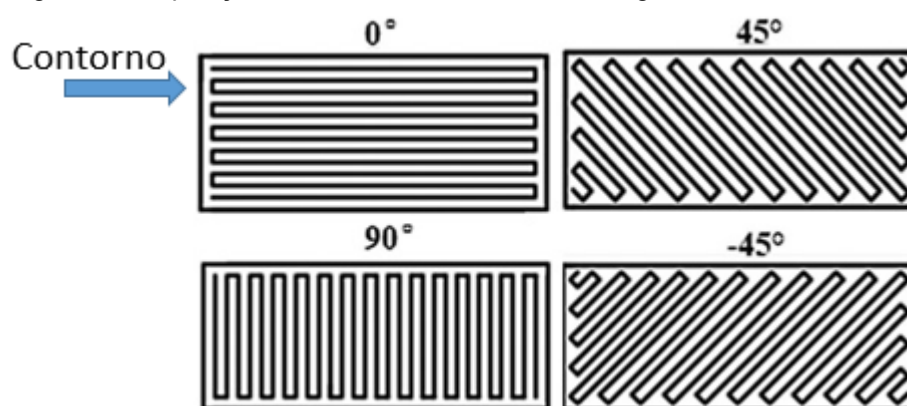
Ramesh e Panneerselvam (2021) estudaram a influência da densidade de preenchimento com material de Nylon utilizando valores de 50%, 75% e 100%. Com o aumento da densidade de preenchimento foram melhorados o limite de resistência à tração (31,12 MPa; 33,34 MPa; 43,50 MPa), limite de resistência a flexão (18,60 MPa; 20,30 MPa; 22,70 MPa), resistência ao impacto (1,293 J; 1,440 J; 1,720 J) e dureza Shore (53; 63; 68).

1.1.2.4 Ângulo de raster

O ângulo de *raster* é definido após a decisão do plano que serão feitas as camadas, como XY, XZ e YZ. Após a definição do plano, o contorno configurado será impresso e posteriormente será impresso o preenchimento interno da estrutura da camada. Esta estrutura interna poderá variar sua inclinação em relação ao seu contorno. Este ângulo é definido como ângulo de *raster* que é a inclinação entre o preenchimento interno com o contorno.

Os valores de ângulo de *raster* variam de -90° a $+90^\circ$ e as direções dos *raster* são perpendiculares. A Figura 6 ilustra disposições de ângulos de *raster* impressos.

Figura 6 – Deposição de camadas com diferentes ângulos de *raster*



Fonte: Adaptado de LIU, LEI e XING, 2019, p. 3743.

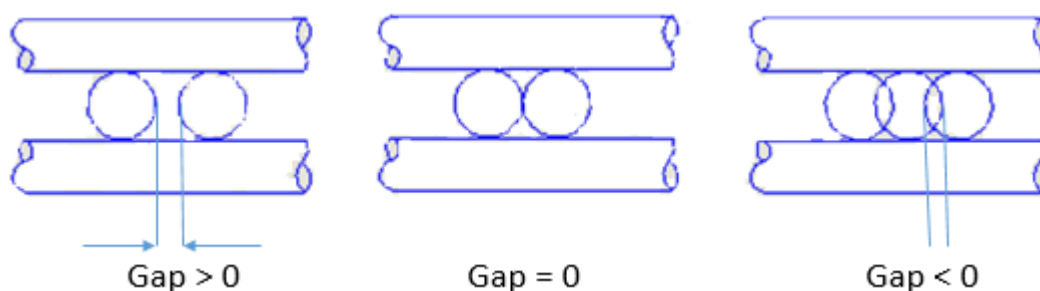
Liu, Lei e Xing (2019) estudaram as propriedades mecânicas de compósitos PLA reforçados com madeira, cerâmica, metal e FC fabricado por impressão 3D. Os ângulos de *raster* utilizados foram: $0^\circ / 90^\circ$, $+45^\circ / -45^\circ$. Os ensaios de tração demonstraram alteração no módulo de elasticidade de tração devido ao ângulo de *raster* sobre cada orientação de impressão como: *flat* (707,1 MPa; 712,2 MPa), *On-edge* (901,0 MPa; 800,5 MPa) e *Upright* (696,2 MPa; 738,7 MPa). Já o limite de resistência à tração apresentou as seguintes variações: *flat* (42,4 MPa; 47,0 MPa), *On-edge* (63,4 MPa; 67,6 MPa) e *Upright* (30,5 MPa; 27,8 MPa). Os ensaios de flexão demonstraram alteração no módulo de elasticidade de flexão devido ao ângulo de *raster* sobre cada orientação de impressão como: *flat* (2075,2 MPa; 2446,4 MPa), *On-edge* (2286,8 MPa; 2538,4 MPa) e *Upright* (2605,9 MPa; 2478,3 MPa). Já o limite de

resistência à flexão apresentou as seguintes variações: *flat* (69,7 MPa; 79,5 MPa), *On-edge* (104,5 MPa; 109,5 MPa) e *Upright* (51,9 MPa; 42,4 MPa).

1.1.2.5 Intervalo de sobreposição

É um parâmetro que representa a distância entre duas deposições adjacentes e também chamado de intervalo de sobreposições. A distância entre as deposições pode ser nula, positiva ou negativa. O valor nulo indica que as deposições irão tocar uma na outra. O valor positivo indica que não haverá contato entre as deposições. O valor negativo estabelece uma deposição sobre a outra gerando maior contato entre as deposições. A Figura 7 mostra as variações de *intervalo de sobreposição* possíveis.

Figura 7 – Ilustração do parâmetro intervalo de sobreposição



Fonte: Adaptação de RAYEGANI e ONWUBOLU, 2014, p. 511.

1.1.2.6 Velocidade de impressão

É o parâmetro relacionado com a velocidade do deslocamento do bico da impressora durante o processo de deposição de material sobre a mesa de impressão ao longo do plano XY. A velocidade de impressão impacta diretamente sobre o tempo de impressão, já que quanto maior for a velocidade do bico mais rápido será o processo de formação de camadas e logicamente mais rápido estará pronta a peça final.

No artigo de Wang, et al. (2021) foi estudada a interferência da velocidade de impressão sobre o limite de resistência à flexão e ao impacto. Esta foi variada segundo

uma progressão aritmética iniciando em 5 mm/s e terminando em 25 mm/s com razão de 5 mm/s. O aumento de velocidade de impressão reduziu o limite de flexão e resistência ao impacto dos nanocompósitos e da matriz pura. Pela observação dos dados é possível constatar que o limite de resistência a tração seguiu tendência de baixa junto com o aumento da velocidade de impressão para o nanocompósito de PEEK reforçado com FV. O nanocompósito reforçado com FC apresentou valores superiores em 5 mm/s e 10 mm/s e posteriormente decresceu com aumento da velocidade, acompanhando o outro nanocompósito. Com isso foi observado que quando a velocidade de impressão é menor a resistência mecânica da cadeia macromolecular se torna melhor, pois há tempo suficiente para o material extrudado possa unir-se com os materiais em volta à sua deposição, melhorando o desempenho das peças. Além disso, foi constatado que velocidades de impressão superiores implicam em maior porosidade e formação de defeitos.

1.1.2.7 Padrão de preenchimento

É o formato que é utilizado para imprimir a estrutura interna da peça impressa. Este formato segue um padrão que pode ser bastante variado como: hexagonal, linhas, diamante, favo-de-mel e grades, entre outros, sendo que estes padrões estão disponíveis no *software* de impressão.

JURAČKA e KAWULOK (2021) estudaram o comportamento do PLA alterando o padrão de preenchimento sobre o limite de resistência à flexão. Neste trabalho foi utilizado padrões de preenchimento linear, giróide e favo de mel. O favor de mel apresentou a melhor resposta com 44,11 MPa, o giróide 35,46 MPa e linear 23,40 MPa. Estes valores foram combinados com a densidade de preenchimento de 75%.

CHADHA e colaboradores (2019) observaram o limite de resistência à flexão em corpos de prova feitos de PLA com os padrões de preenchimento grade, triangular e favo de mel. Foi visto que para espessuras de camadas superiores à 0,17 mm o padrão triangular é o mais resistente seguido por grade e favo de mel. Já com espessura de camada inferior à 0,17 mm, o padrão de preenchimento grade é superior aos demais seguido por favo de mel e triangular.

SYRLYBAYEV e colaboradores (2021) concluíram que diferentes autores estudaram padrões de preenchimento para o mesmo material e obtiveram conclusões conflitantes. Por isso, é necessário o estudo do comportamento dos padrões de preenchimentos para aplicações mecânicas para melhor entendimento sobre o assunto.

1.1.2.8 Temperatura de extrusão

É a temperatura do bico onde ocorre o aquecimento do filamento na impressora antes do material ser extrudado. Essa temperatura garante a mudança de estado físico do filamento antes de ser depositado sobre a mesa da impressora.

Wang, et al. (2021) estudaram o efeito da temperatura de extrusão sobre as propriedades mecânicas. Eles variaram a temperatura de 400 °C até 440 °C, com aumento de 10 °C, e verificaram que houve aprimoramentos nos limites de resistência à tração e à flexão. A resistência ao impacto não apresentou melhoras significativas com os nanocompósitos mas com relação ao material puro houve uma melhora considerável apesar de ser relatado que adição de fibras, no caso deste trabalho, não auxilia a resistência ao impacto e sim torna-o frágil.

Wang, et al. (2021) relataram também que a temperatura do bico interfere na morfologia e na adesão entre as camadas impressas. O aumento da temperatura concede melhor fluidez de fusão e formabilidade do material concedendo ligação mais forte entre as camadas justificando a maior resistência a flexão e tração.

1.1.2.9 Diâmetro do bico

Como o nome diz é o diâmetro do bico da impressora. Ele tem relação direta sobre a largura do *raster* porque o material depositado possui largura ou diâmetro igual ou menor que o diâmetro do bico.

A razão entre o comprimento e o diâmetro do bico implica na pressão de deposição. Quanto menor o valor do diâmetro maior a pressão de deposição. Então para manter consistência no fluxo é necessária a seleção correta do diâmetro do bico.

O tempo de impressão possui relação direta com o diâmetro do bico quanto maior o diâmetro menor o tempo de confecção da peça, já que deposita-se maior quantidade de material. E quanto maior o diâmetro do bico maior o erro gerado na geometria da peça (SOLOMON, SEVVEL e GUNASEKARAN, 2021).

1.1.2.10 *Largura do raster*

É o tamanho do material depositado na camada durante o movimento do bico da impressora. Quanto maior a largura do *raster* menor o tempo de construção da peça e a largura do *raster* é influenciada pelo diâmetro do bico (SOLOMON, SEVVEL e GUNASEKARAN, 2021).

1.1.2.11 *Largura e número de contornos*

Contornos são as linhas feitas no perímetro externo da peça. No caso a largura do contorno é a largura destas linhas. O número de contornos é a quantidade de linhas utilizadas para circundar a peça definindo o perímetro.

A largura e número de contornos melhoram a resistência a flexão pois os esforços não são aplicados diretamente aos *raster* internos e sim no perímetro (SOLOMON, SEVVEL e GUNASEKARAN, 2021).

1.2 Polióácido-láctico

O PLA é um material bastante utilizado no meio industrial devido as suas propriedades mecânicas comparada aos demais plásticos e com isso o seu preço de

produção no mercado é viável. Como este trabalho buscou utilizar um nanocompósito com carga de grafeno é necessário que a matriz seja produzida como filamento para técnica de impressão FFF e há bastante oferta no mercado quanto a isso.

O poliácido-láctico $(C_3H_4O_2)_n$, é um poliéster biodegradável produzido por recursos renováveis que pode ser utilizado em biomedicina, embalagens, fibras têxteis e itens técnicos. Comparado aos polímeros como polipropileno (PP), poliestireno (PS) e polietileno (PE), o PLA possui boas propriedades mecânicas como alto módulo de *Young*, alta resistência a flexão e tração (HAMAD, KASEEM, *et al.*, 2015) (MURARIU e DUBOIS, 2016). Em contrapartida possui baixa flexibilidade, ductilidade, resistência ao impacto, alta sensibilidade a umidade e baixa resistência a hidrólise (MURARIU e DUBOIS, 2016; RAQUEZ, HABIBI, *et al.*, 2013). A degradação do PLA ocorre devido a hidrólise dos grupos éster e a taxa de degradação depende da cristalinidade, distribuição de peso molecular, morfologia, peso molecular, taxa de difusão de água no polímero e conteúdo estereoisomérico (RASAL, JANORKAR e HIRT, 2010; TOKIWA e CALABIA, 2006).

Devido à sensibilidade a hidrólise do PLA, é necessário avaliar a natureza hidrofílica dos materiais escolhidos para fase dispersa, ao formar compósitos com matriz de PLA. Em seguida, é recomendado secar ou desidratar o produto da fase dispersa da matriz e ter cuidado durante o transporte e o armazenamento, a longo prazo, devido a umidade do ar (MURARIU e DUBOIS, 2016; PICKERING, EFENDY e LE, 2016; BISMARCK, ARANBERRI-ASKARGORTA, *et al.*, 2002).

1.3 Grafeno

Com a finalidade de desenvolver materiais com propriedades mecânicas, elétricas e térmicas aprimoradas, o desenvolvimento de nanomateriais se tornou bastante importante para formação de materiais de matrizes mistas, formando os nanocompósitos. Em destaque, o grafeno é um nanomaterial bidimensional constituído de átomos de carbono organizados em uma estrutura hexagonal com hibridização sp^2 . O grafeno possui uma espessura de camada do tamanho de um átomo de carbono (aproximadamente 0,345 nm) com uma distância entre os átomos

de carbono C-C de 1,42 Å. O grafeno foi citado pela primeira vez em 1947 por (WALLACE, 1947) em seu estudo “*The Band Structure of Graphite*”.

O carbono possui a capacidade de organizar-se em estruturas diferentes em escala nanométrica denominadas como formas alotrópicas, como nanotubos de carbono (CNTs), fulerenos (C_{60}), diamante, grafite, carbina, carbono amorfo, nanopartículas de carbono e grafeno (MARTÍNEZ, TORRES, *et al.*, 2013). Além disso, existem famílias de derivados do grafeno como o óxido de grafeno (do inglês *Graphene Oxide* – GO, óxido de grafeno reduzido (do inglês *Reduced Graphene Oxide* - rGO), grafeno em filmes, pontos quânticos de grafeno e outros. Em 2018 surgiram muitos rumores com relação a qualidade do grafeno vendido pelas empresas internacionais. A falta de padrão de produção por parte dos fornecedores impede o andamento de pesquisa e aplicações reais. Diante disso, foi criado um comitê constituído por pesquisadores de todo o mundo para discutir e definir normas para padronização com o lançamento da primeira ISO, em 2017, (ISO/TS:80004-13, 2017) que trouxe a lista de termos e definições para o grafeno e materiais bidimensionais discriminados, incluindo termos associados aos métodos de produção, propriedades e caracterização. Outras ISOs estão em publicação com relação a caracterização estrutural do grafeno em pó e dispersões líquidas (ISO/TS:21356-1, 2021), caracterização química do grafeno em pó e suspensões (ISO/PWI:23359, 2021) e caracterização estrutural do GO com definições das medidas de tamanho lateral e espessura via MEV e Microscopia de Força Atômica (ISO/PWI 23879). Em um estudo realizado pelos autores do Nobel de física em 2010, onde foi analisado a qualidade do grafeno de acordo com a (ISO/TS:80004-13, 2017) produzido por centenas de empresas pelo mundo, foram identificados que somente 3% das 83% produzem grafeno, 2% das 10% produzem GO e 2% dos 7% produzem rGO. Os 93% restantes produzem micrografite. Devido às necessidades de padronização e do surgimento das primeiras ISOs, sugere-se uma classificação das variantes do grafeno levando em consideração o número de camadas e dimensões laterais. Na Tabela 1 podemos observar a classificação levando em conta o número de camadas e dimensões laterais (Graphene Council, 2015).

Tabela 1 – Classificação das variantes de grafeno de acordo com o número de camadas e dimensões laterais.

Nº de Camadas	Descrição	Dimensões Laterais	Descrição
1	Grafeno (monocamada)	< 100 nm	Nanocamadas de grafeno
2 a 3	Muito Poucas Camadas de Grafeno	100 nm - 100µm	Microcamadas de grafeno
2 a 5	Poucas Camadas de Grafeno	> 100µm	Camadas de Grafeno
2 a 10	Multicamadas de Grafeno	> 10 mm	Filme de Grafeno
> 10	Grafite Esfoliado		

Fonte: Adaptado de Graphene Council, 2015.

Comparado com outros materiais, o grafeno detém propriedades mecânicas bastante relevantes como alta resistência à fratura, alto módulo de *Young*, alta resistência à tração conforme as Tabelas 2 e 3 contidas no estudo de KUMAR, SHARMA e DIXIT, (2021).

Tabela 2 – O módulo experimental de *Young*, a resistência à tração e a condutividade térmica dos materiais nanoestruturados pertencente à família dos nanotubos de carbono.

Material	Diâmetro (nm)	Técnica experimental	Módulo de <i>Young</i> (GPa)	Resistência à tração (GPa)	Condutividade elétrica*/térmica#
Fibras CNT	19000	CVD	103 n/TEX	1.4 n/TEX	1480 S/cm*
SWCNT	1,4 ± 0,2	Descarga de arco	-	-	63,5 ± 9.7 W/mK#
MWCNT	11,6 ± 0,1	CCVD	-	-	18,2 ± 7.9 W/mK#
Fibras CNT	12 × 10 ³	Medição de recuo de tração	93.4 ± 2.98	1,77 ± 0,14	-
CFs	-	Catalisador flutuante	965	3	-
SWCNT	1,88 – 2,00	Técnica de atuação magnética	970 ± 160	-	-
MWCNT	-	-	18 - 68	1,4 – 2,9	-
MWCNT	13 - 18 (Diâmetro externo)	Técnica de arco elétrico	1000 (no plano)	200 (no plano)	-
Fibras CNT	-	Teste de tração de fibra única	43.3 ± 7.4	1,2 ± 0.3	-
Fio CNT	50 - 60 × 10 ³	Teste de filamento único MTS	21.5 ± 0.6	(444,5 ± 68,4) ÷ 10 ³	-
Fibras CNT	-	UTM	4.7 ± 0.5	71,3 ± 1,8 ÷ 10 ³	975 S/cm*

Fonte: Adaptado de KUMAR, SHARMA e DIXIT, 2021, p. 151.

Tabela 3 – Módulo de *Young* experimental e resistência à tração da família do grafeno.

Material	Técnica experimental	Módulo de Young (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Deformação %	Tenacidade (MJ/m ³)
Grafeno monocamada	Nanoindentação por AFM	1000	-	25	-
Folha de rGO quimicamente	Deformação induzida pela ponta de AFM	250	-	-	-
GO monocamada	Modo de contato de imagem AFM	207	3000 a 33000	-	-
GO posição livre	Nanoindentação em ferramenta de contato dinâmico	697 ± 15	78,3	-	-
Folha de grafeno	-	31,7	223	-	-
Fibra de grafeno (híbrido de fitas e folhas de grafeno)	Testador de tração a uma taxa de deformação de 1 mm/min com um comprimento de medida de 5mm	-	-	-	30

Fonte: Adaptado de KUMAR, SHARMA e DIXIT, 2021, p. 151.

O grafeno possui ótimas propriedades térmicas e elétricas, sendo considerado um bom condutor elétrico com comportamento balístico com mobilidade de carga dez vezes maior que no silício e efeito Hall quântico à temperatura ambiente. Devido a espessura de um átomo, o grafeno possui uma transparência no espectro visível de aproximadamente 97,5%, sendo indicado para aplicações eletrônicas transparente e flexível. O grafeno é considerado também uma barreira molecular devido a sua rede hexagonal e distância entre os átomos da ordem de nanômetros a Angstroms, sendo bastante empregado como agente anticorrosivo (ROMANI, NARDECCHIA, *et al.*, 2018). Apesar de ser uma barreira, existem diversas técnicas que podem tornar o grafeno poroso para permeação e seleção de gases em forma de membranas de forma controlada (CELEBI, BUCHHEIM, *et al.*, 2014).

O grafeno possui a capacidade de reduzir o COF médio e perda de material por desgaste significativamente, sendo utilizado como aditivo para atuar como graxa para melhorar o desempenho de redução de atrito e desgaste do material final (ROMANI, LARRUDÉ, *et al.*, 2017; WANG, GUO, *et al.*, 2018).

Segundo Wang, *et al.* (2018), a adição de grafeno como lubrificante para cargas de 100 N não gerou alterações significativas nas propriedades tribológicas. Aplicando cargas de 200 N foi observado redução de 15,5% do COF e 74% na perda de material por desgaste para adição de 0,5% de massa de grafeno, em peso. Usando cargas 400 N foi reduzido em 17,6% do COF e 67% no desgaste. As melhorias apresentadas

foram sobre superfícies bases lubrificadas por óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de lítio (Li_2O) formadas diante o desgaste promovido.

Uso de grafeno oxidado (GO) com concentrações de 0,3 % à 2 %, em peso, para formação de nanocompósitos de matriz PLA melhoram a resistência a tração e módulo de *Young*. Utilizando 2 %, em peso, nanoplaquetas de GO, obtém-se 28% e 59% de melhoria na resistência à tração e no módulo de *Young*, respectivamente. Já a deformação até a ruptura da matriz de PLA só possui melhoria com o uso de até 0,5 %, em peso, de GO (WAN e CHEN, 2012).

A Tabela 4 mostra a variação do módulo de *Young*, tensão de ruptura à tração e deformação até ruptura da matriz de PLA, de acordo com a variação da concentração de GO, em, em peso, de 0 % à 2 %.

Tabela 4 – Propriedades mecânicas do polímero PLA/GO nanocompósito

Tipo de Polímero	Concentração de GO (em peso)	Módulo de <i>Young</i> (E/GPa)	Tensão de ruptura à tração (MPa)	Deformação até ruptura (%)
PLA	0	$1,56 \pm 0,03$	$41,4 \pm 1,6$	$3,2 \pm 0,3$
	0,3	$1,76 \pm 0,03$	$50,4 \pm 3,5$	$4,7 \pm 0,4$
	0,5	$1,84 \pm 0,04$	$61,2 \pm 6,2$	$5 \pm 0,5$
	1	$1,88 \pm 0,03$	$62,9 \pm 5,6$	$3,8 \pm 0,9$
	2	$2,49 \pm 0,04$	$52,8 \pm 5,9$	$2,5 \pm 0,8$

Fonte: Adaptado de Wan & Chen, 2012, p.3641.

1.3.1 Síntese

Há muitas formas de obter grafeno e seus derivados, como a esfoliação micromecânica de folhas de grafeno a partir do grafite, formas úmidas de esfoliação química com ou sem agentes oxidantes, formas físicas no crescimento de camadas de grafeno em reatores dentre outras formas como no crescimento epitaxial a partir de *wafers* de carbeto de silício.

O grafeno foi isolado pela primeira vez em 2004 através do método de esfoliação micromecânica de folhas de grafeno a partir de amostra de um cristal de grafite altamente ordenado (HOPG) através do uso de fita adesiva convencional, o que resultou na escolha do prêmio Nobel em física de 2010 para os pesquisadores da

Universidade de Manchester, Geim e Novoselov (NOVOSELOV, GEIM, *et al.*, 2004)(Martínez, et al. 2013).

1.3.1.1 Microesfoliação mecânica

Microesfoliação mecânica é feita utilizando uma fita adesiva para remover as camadas de grafeno presente no grafite sintético de alta pureza (HOPG) ou grafite natural (NOVOSELOV, GEIM, *et al.*, 2004). Esta fita é aplicada sucessiva vezes para criar camadas mais finas de grafite até a obtenção do grafeno. Este método é beneficiado pelas fracas ligações de Van der Waals entre as camadas de grafeno presente no grafite. Após o processo de esfoliação, gruda-se a fita adesiva em um substrato de óxido de silício com espessura da camada oxidada em 300 nm para posterior caracterização. Em geral, as amostras obtidas por esfoliação são utilizadas para estudar e fabricar dispositivos eletrônicos devido à alta qualidade dos flocos de grafeno obtidos e pela ausência de defeitos na estrutura de rede do nanomaterial. Os limites da técnica estão relacionados a escala de produção que fica inviável devido às dimensões reduzidas do material obtido além da obtenção do grafeno ser ao acaso prejudicando a reprodutibilidade em escala industrial. Novoselov, Geim, et al., (2004) demonstraram a metodologia para determinação do número de camadas de grafeno de forma qualitativa a partir de imagens de microscopia ótica. Através da diferença de caminho óptico entre as regiões com e sem grafeno depositadas em um substrato de óxido de silício com camada oxidada de 300 nm é possível distinguir o grafeno de uma e em muitas camadas devido à diferença de contraste.

1.3.1.2 Deposição química em fase vapor

A técnica de deposição química em fase vapor (do inglês *Chemical Vapor Deposition* – CVD) é baseada na produção de grafeno de camada única ou de poucas camadas sobre substratos metálicos, semicondutores e isolantes onde o grafeno crescido é transferido para outro substrato, a não ser que seja de interesse mantê-lo

no substrato de origem devido as propriedades adquiridas do próprio substrato ou para alguma aplicação específica. Este método é bastante útil na produção de filmes finos podendo preencher toda a superfície do substrato permitindo a fabricação, a partir do dimensionamento do equipamento CVD, com aplicações para componentes eletrônicos, sensores, membranas e etc. Esta técnica possui algumas variáveis como substrato, precursor (que deve possuir base de carbono em sua estrutura), temperatura, pressão e vazão do gás e outros.

Amostras de grafeno sobre determinados substratos podem ser obtidas via CVD a partir de precursores líquidos e gasosos como o metano, metanol, etanol e propanol. Outras rotas possibilitam crescer grafeno de multicamadas a partir de fontes sólidas. Substratos de cobre são os mais utilizados, devido à baixa solubilidade do carbono no cobre nas temperaturas de crescimento. Existem diversas outras rotas de crescimento que em determinadas condições possibilitam crescer grafeno de uma ou mais camadas sobre substratos de níquel, paládio, rutênio, germânio, óxido de silício (Si/SiO_2), aço e outros (Singh, et al., 2011; Faggio, et al., 2020; Romani, et al., 2017; Guermoune, et al., 2011).

A determinação e controle da temperatura junto a vazão do gás aplicado e a possibilidade do uso de um gás adicional, suportando ao uso do gás principal, interferem fortemente na qualidade do grafeno obtido. Miyata, et al., (2010) utilizaram etanol como precursor para a obtenção do grafeno monocamada sobre substratos de níquel a 900 °C e pressão atmosférica seguido de um resfriamento brusco ou “*flash cooling*”, cuja função do resfriamento seria para redução dos custos do processo.

Guermoune et al., (2011) desenvolveram uma metodologia para o crescimento de grafeno utilizando como precursor álcoois líquidos como metanol, etanol e 1-propanol de qualidade semelhante ao obtido com metanol. Para os crescimentos utilizaram-se temperaturas entre 650 °C e 850 °C onde foram observadas variações no aumento do tamanho do cristalito em função do aumento da temperatura atingindo valores de 168 nm.

As condições de temperatura e pressão juntamente com o tempo de deposição e resfriamento são parâmetros importantes de controle para produção de grafeno, com o objetivo de melhoria de qualidade e redução de custo para produção de grafeno e devido a possibilidade de obter filmes finos com grandes dimensões, dependendo do tamanho do substrato. Além das condições diretas do CVD, o uso de gás de H_2 com fluxo de 100 sccm foi bastante importante no estudo para produção de grafeno

multicamadas equilibrando e neutralizando o efeito de corrosão das moléculas de água decorrentes da deposição do etanol. Já o uso de um fluxo de H₂ de 10 sccm junto a temperatura de 1070 °C gerou um grafeno monocamada e bicamada com alta qualidade cristalina e tamanho de cristalito de 280 nm com 10 min de processo (FAGGIO, MESSINA, *et al.*, 2020).

1.3.1.3 Crescimento epitaxial

O crescimento epitaxial de grafeno sobre substratos de carbeto de silício ocorre diante ao recozimento das superfícies de SiC a Ultra Alto Vácuo (*Ultrahigh Vacuum* – UHV). Com o aquecimento do substrato sob UHV, ocorre a sublimação dos átomos de silício do substrato, o qual permite a remoção dos átomos de Si liberando somente os átomos de carbono da superfície para se reorganizarem em camadas de grafeno. A espessura das camadas de grafeno formadas depende do tempo de recozimento e da temperatura. Com a temperatura de 1200 °C é possível gerar grafeno de poucas camadas (do inglês *Few-Layer Graphene* – FLG). Porém, existem alguns problemas para controle de parâmetros para a produção das amostras como por exemplo no controle da espessura das camadas de grandes áreas. Além disso, não há total certeza quanto as faces polares do substrato no crescimento epitaxial, sendo em um momento face de Si em outro face de C. Esses problemas dificultam a possibilidade de produção em massa com a qualidade controlada (SINGH, JOUNG, *et al.*, 2011).

1.3.2 Grafeno oxidado (GO)

O GO é geralmente sintetizado pela oxidação do grafite e o principal método de obtenção de grafite.

Em 1958, Hummers e Offman (1958) apresentaram seu método que produz óxido de grafite pelo tratamento com permanganato de potássio e nitrato de sódio em ácido sulfúrico concentrado. O óxido de grafite possui grupos hidroxila e epóxi em seus carbonos hibridizado sp³ no plano basal e nas bordas da folha nos carbonos

hibridizado sp^2 , grupos carbonila e carboxila concedendo ao grafite oxidado características hidrofílicas fortes. O GO é obtido a partir da centrifugação do grafite oxidado. Li e colaboradores (2008) verificaram que a superfície no GO possui alta carga negativa quando estão dispersas em água através da medição do potencial zeta caracterizados devidos aos grupos funcionais do ácido carboxílico e dos grupos hidroxila fenólicos. Singh, et al., (2011) concluíram que repulsão eletroestática relacionada a carga da superfície do GO junto com a sua hidrofiliidade permitiram a formação de colóides de GO após a esfoliação em água, produzindo folhas de camada única.

1.3.3 Óxido de grafeno reduzido (rGO)

O rGO é obtido através da redução do GO, a partir de métodos químicos ou térmicos.

A redução térmica de óxido de grafeno (TrGo) é uma via para evitar o uso de reagentes químicos tóxicos. Na redução térmica, a temperatura, variação de temperatura e tempo de espera na temperatura “alta”, substrato e pressão são parâmetros importantes para qualidade final das amostras. Joshi e colaboradores (2020) prepararam rGO usando flocos de goma-laca (PH-541-332-8003; Shellac Shack, EUA) em placa de petri de quartzo coberta com wafer de silício revestido com uma camada de dióxido de silício de 100 nm de espessura colocada num forno a vácuo cuja pressão é de 0,06 mbar aquecido à 700 °C com taxa de aquecimento de 3 °C/min e tempo de espera de 15 min. Said e colaboradores (2020) produziram nanofluido à base de água F-CNF / rGO, a qual foi utilizado uma unidade de hidrotérmica para reduzir o GO da sua amostra, F-CNF é nanofibras de carbono funcionalizadas. Goswami, et al., (2020) reduziram o GO em uma cápsula de vidro de quartzo conectada a um manipulador magnético e colocado dentro de um reator de vidro de quartzo horizontal. No reator foi utilizado o gás N_2 para remoção de gases e posteriormente foi introduzido o gás H_2 e uma atmosfera aquecida à 1000 °C por 10 min sob 1 bar removendo os subprodutos produzidos durante o tratamento térmico e mantendo o fluxo de H_2 de 1000 mL/min.

1.3.4 Nanocompósito à base de grafeno

O uso de grafeno na composição de nanocompósito é bem vasto porque ele é utilizado com o objetivo de melhoria das propriedades das matrizes. Esses aprimoramentos podem ser mecânicos, elétricos e térmicos. Sendo que alguns casos podem-se utilizar grafeno para adição de propriedade, a qual a matriz não possui como por exemplo condutividade elétrica.

No trabalho de Wang et al., (2020) foi produzido nanocompósito de grafeno de prata com grafeno como aditivo lubrificante para redução de atrito e desgaste denominado como L-Ag@rGO, o grafeno deste compósito é oxidado e reduzido termicamente, por efeito de redução fototérmica. Os pesquisadores confirmaram a presença de nanoesferas nanodispersa de Ag que cresceram de forma uniforme nas folhas de grafenos e possui uma estrutura laminada garantindo efeito lubrificante aprimorado. Em seus testes tribológicos com L-Ag@rGO, como lubrificante, foi reduzido o COF em 40% e melhorando o desempenho antidesgaste em 36%. A estrutura em camadas altamente esfoliada do nanocompósito concede uma boa propriedade autolubrificante junto a geometria das partículas de Ag que são esféricas mudando o tipo de contato de deslizante para rolamento reduzindo a área de contato durante o processo de atrito acarretando na redução efetiva do atrito e desgaste.

No estudo de Perreault, et al., (2018) foi melhorado um compósito *nanocast* de óxido de Cu-Ni envoltos homogeneamente por nanofolhas de grafeno (GNSs) pela técnica de secagem por pulverização rápida, a qual preservou as amostras eletroativas contra mudança de volume resultantes do processo de carga e descarga. O efeito de gaiola das GNSs esfoliadas torna este material promissor para o uso de ânodo de baterias de íons de lítio de alto desempenho. Além disso, o nanocompósito demonstra um ótimo comportamento eletroquímico com alta capacidade específica reversível, capacidade de descarga inicial superior à 1700 mAh/g em baixa densidade de corrente 0,1 mA/g, estabilidade 850 e 730 mAh/g em 1 e 5 mA/g após 800 e 1300 ciclos, respectivamente, e capacidade específica superiores a 400 mAh/g em densidade de corrente 10 mA/g após 2000 ciclos. Finalmente foi constatado eficiência coulômbica ou eficiência de carga, quantidade de energia elétrica disponível para saída, e estabilidade a longo prazo com mais de 3000 ciclos e retenção de capacidade de 55%.

No estudo de Yasin, et al., (2018) foi usado grafeno na formação de nanocompósito de níquel-grafeno com aplicação em revestimentos preparados em aço carbono usando dodecil sulfato de sódio (SDS) como dispersante eletrólito com a técnica de co-deposição eletroquímica. Foram investigadas muitas propriedades como efeitos dos surfactantes na dispersão do grafeno, teor de carbono nos revestimentos, morfologia da superfície, microestruturas, microdureza e propriedade de resistência à corrosão dos revestimentos nanocompósitos. Sendo que as propriedades mecânicas de microdureza, resistência adesiva e resistência a corrosão melhoram com o aumento da concentração de SDS no banho de deposição. Os resultados de microdureza Vickers com concentração de grafeno em 0,2 g/L e 0,4 g/L de SDS apresentaram os melhores resultados próximos à 500 HV. Quanto a resistência adesiva foram constatados valores superiores à 5 Mpa para concentração de grafeno de 0,4 g/L. Já o desempenho de resistência à corrosão obteve melhoras significativas devido à adição de GNSs junto a 0,4 g/L de SDS no eletrólito gerando maior impedância à corrosão caracterizando em melhor resistência à corrosão.

No estudo de Soam, et al., (2020) o grafeno foi aplicado para o desenvolvimento de um supercapacitor flexível baseado em papel utilizando nanocompósito de ferrita de bismuto com grafeno como material aditivo. O eletrodo reteve 98% da capacitância ao longo de 1000 ciclos e 95% após 5000 ciclos além de fornecer potência específica de 0,5 a 3,5kW/kg com densidade de energia na faixa e 0,2 a 0,6 Wh/kg e por fim capacitância específica de 9 mF/cm² numa faixa de potencial eletroquímico estável de 0 a 0,9 V.

No estudo de Javazmi, Nooshabadi, & Maleh, (2019) foi desenvolvido um sensor eletroanalítico de eletrodo de pasta de carbono (CPE) de óxido de grafeno reduzido/FeNi₃ (FeNi₃/rGO)-iônico (n-hexil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato (HMPF₆) para determinação do aditivo antioxidante tertbutilidroquinona (TBHQ) na presença de ácido fólico. O FeNi₃/rGO foi sintetizado pelo método hidrotérmico e em seguida, usado para modificação do eletrodo de pasta na presença de HMPF₆ como ligante condutor. O FeNi₃ / rGO / HMPF₆ / CPE foi usado com sucesso como sensor eletroquímico para determinação de TBHQ e ácido fólico com limites de detecção de 10,0 nM e 0,1 µM. Devido à boa seletividade e alta condutividade de FeNi₃ / rGO / HMPF₆ / CPE, é usado para determinação de TBHQ e ácido fólico em amostras de alimentos.

1.4 Estado da arte da impressão 3D usando FFF em nanocompósitos de grafeno

O uso de grafeno como enchimento de compósitos caracterizando nanocompósitos tem sido mais recorrente com o objetivo de aprimorar propriedades mecânicas tais como resistência à tração, resistência a compressão, resistência a flexão, redução do COF, redução de desgaste e aumento de rigidez.

A manufatura aditiva permite a criação de peças com menor gasto de material, já que não há tanta necessidade de usinagem pós processamento. O uso da técnica de FFF aplicado à termoplásticos é bastante estudado, mas a inserção de grafeno como enchimentos nas matrizes com objetivo de aprimoramento de propriedades mecânicas devido ao fato do grafeno possuir ótimas propriedades mecânicas tornou-se recorrente. Posteriormente serão apresentados estudos de nanocompósitos de grafeno, em suas variações, com a técnica de FFF de manufatura aditiva.

Vidakis, et al., (2019) estudaram o comportamento de GNPs compondo nanocompósito com matriz de PLA no uso de FFF. Suas amostras foram confeccionadas com parâmetros de impressão de ângulo de impressão de 45°, tipo de preenchimento em linha, espessura de camada de 0,25 mm e velocidade de extrusão de 20 mm/s e diâmetro do filamento de 1,75 mm. A temperatura do bico de impressão para PLA puro foi de 195 °C e com adição de GNP 210°C, já a temperatura da mesa para PLA puro 50 °C e com GNP 60 °C. Com estes parâmetros foram ensaiadas compressão, flexão, tração e microdureza.

Arif, et al., (2020) usou a impressora 3D Indmatec (Apium) HPP 155 com filamentos de diâmetro médio de 1,75 mm. A matriz dos seus nanocompósitos é o polímero de alto desempenho, PEEK. As cargas utilizadas foram CNTs, 3% e 5% em peso, e nanoplaquetas de grafeno (GNPs), em 1% e 3% em peso. Os parâmetros de impressão utilizados foram velocidade de impressão de 1000 mm/min, espessura de camada 0,1 mm, densidade de preenchimento de 100% além dos parâmetros necessários devido a matriz como temperatura do bico de 390 °C, temperatura da mesa de 100 °C.

No estudo de Arif, et al., (2020), o comportamento de falha por tração de suas amostras foi de fratura frágil nas amostras de CNT / PEEK enquanto as GNP / PEEK demonstraram falhas dúcteis. No trabalho de Aumnate, et al., (2021) foi verificado que

o uso de microcápsulas em 10% e 25%, em peso, de ácido polilático/grafeno como reforço de PP para FFF exibiram falha dúctil enquanto com o uso de 0,50% e 0,75%, em peso, apresentaram falha frágil. Vidakis, et al., (2019) relata que GNP torna o PLA mais frágil.

Segundo Arif, et al., (2020) a deformação até a ruptura por tração foi aumentada à medida que se acrescentou maiores quantidades em GNP alcançando 15% de alongamento com 5%, em peso, de GNP e reduziu na adição de CNT contraindo 22% na presença de 3%, em peso, de CNT. No trabalho de Aumnate, et al., (2021) foi reduzido 340% para valores inferiores a 10% com adição de cargas de 0,50% e 0,75%, em peso, de microcápsulas de ácido polilático/grafeno justificando a falha frágil das amostras reforçadas com esta proporção de carga.

No artigo de Aumnate, et al., (2021), a resistência à tração melhorou com adição de 0,75% e reduziu para carga de 0,5%, em peso. A redução é justificada pelo autor a supressão da cristalinidade pelo PLA e à adesão interfacial fraca entre as microcápsulas e a matriz de PP, a qual poderia ser melhorada ajustando a temperatura do bico, ângulo de impressão e espessura de camada.

No trabalho de Yang, et al., (2019) foi estudado os efeitos do CNT nas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas de peças impressas em FFF com matriz de PLA. Em seu estudo foram variados a carga, em peso, do CNT nos valores de 0, 2, 4, 6 e 8%. Foi observado que adição de 6%, em peso, de CNT no PLA aumentou a resistência à tração em 64,12%. Vidakis, et al., (2019) constataram uma redução no limite de resistência à tração com uso de GNP em PLA de 47,7 MPa para 46 MPa.

No estudo de Arif, et al., (2020) a rigidez apresentou aumento quando reforçados com GNP e CNT com aprimoramento de 23% no GNP / PEEK, 5% em peso, e 20% no CNT / PEEK, 3% em peso. No trabalho de Aumnate, et al., (2021) houve uma melhora de 220 MPa para 450 MPa com carga de 0,75%, em peso, de microcápsulas de ácido polilático/grafeno. Segundo Vidakis, et al., (2019), o GNP torna o PLA menos rígido, reduzindo sua rigidez de 1069,7 MPa para 893,8 MPa.

No artigo de Arif, et al., (2020) o coeficiente de Poisson foi reduzido em 26 % com adição de 5 % de GNP, em peso, obtido no ensaio de tração, enquanto não houve variação com CNT. Segundo o autor, isso estaria relacionado a maior extensão de micro vazios presentes nas amostras de GNP / PEEK justificando a valor menor.

No trabalho de Arif, et al., (2020), o COF foi reduzido de ~0,25 para ~0,08 com adição de 1% de CNT, em peso, e ~0,1 com adição de 3% GNP, em peso, na matriz de PEEK.

Segundo Arif, et al., (2020) os valores de microdureza Vickers avaliado de ~302,4 HV, ~238,25 HV e ~279,63 HV para matriz pura de PEEK, com CNT (1% em peso) e com GNP (3% em peso), respectivamente. No trabalho de Vidakis, et al., (2019) foi verificada a redução da microdureza Vickers em 74% na adição de GNP, onde a microdureza foi reduzida de $16,68 \pm 2,56$ HV para $9,59 \pm 0,73$ HV.

Yang, et al., (2019) verificaram aprimoramento do limite de resistência à flexão em 29,29% com o uso de 6% de carga de CNT, em peso, na matriz de PLA. Vidakis, et al., (2019) encontraram valores de 82,9 MPa e 78,1 MPa para amostras de PLA puro e com adição de GNP, respectivamente.

No artigo de Patel & Taufik, (2021) foi dito que propriedades mecânicas como resistência a tração podem ser aprimoradas com nanoenchimentos mas efeitos colaterais podem surgir como má formalidade, fragilidade indesejada e redução de ductilidade. Esses fatores negativos podem ser amenizados com o uso de surfactantes, plastificantes e compatibilizantes.

Aumnate, et al., (2021) cita que para haver um bom desempenho mecânico na impressão FFF é necessário aferir a flambagem do filamento, pois ele pode não reproduzir a geometria desejada durante a impressão devido ao fluxo fundido instável, podendo interromper a impressão. Dessa forma, é necessário aferir a proporção do módulo de *Young* com a viscosidade de cisalhamento estável não exceda 4×10^5 . Assim, para evitar-se empenamentos é aconselhável que os filamentos apresentem alto módulo de *Young* e baixa viscosidade.

1.5 Estatística

Análise estatística utilizada neste trabalho é baseada na técnica de análise de variância.

ANOVA é um método estatístico utilizado para avaliar se duas ou mais médias observadas são diferentes através do teste F, criado por Sir Ronald Aylmer Fisher. Estas médias são variáveis constituintes de uma variável principal, a qual deseja

observar se as médias variáveis possuem relevância sobre a principal. A identificação dos fatores variáveis relevantes é realizada através do teste de hipóteses (MONTGOMERY, 2012; SCHEFFÉ, 1959).

O teste de hipóteses pressupõe duas suposições contraditórias permitindo decidir, com base nas informações da amostra, qual hipótese é correta entre as duas. Assim, formula-se o problema de tal maneira que uma das hipóteses seja inicialmente favorecida. Então analisa-se a hipótese nula (H_0) que é suposição assumida como verdadeira e a hipótese alternativa (H_1) que é a contraditória de tal modo que H_0 será rejeitada em favor de H_1 se e somente se a evidência da amostra sugerir H_0 como falsa. Se a amostra não negar fortemente H_0 , conclui-se validade da hipótese nula (MONTGOMERY, 2012; SCHEFFÉ, 1959).

Há duas conclusões possíveis na análise do teste de hipótese: rejeitar ou não rejeitar H_0 . Com isso há dois possíveis erros, quando uma hipótese for rejeitada sendo que deveria ser aceita chama-se erro do tipo I e se uma hipótese for aceita sendo que deveria ser rejeitada chama-se de erro tipo II. Em ambas as situações houve um erro de decisão ou julgamento (MONTGOMERY, 2012; SCHEFFÉ, 1959).

Para aplicação do teste de hipótese é necessário prefixar a probabilidade máxima de ocorrer o erro do tipo I denominada como nível de significância (α). Geralmente, α é utilizado com valores de 1% ou 5% e estes percentuais são determinados antes da extração das amostras e das hipóteses a fim de não influenciarem a escolha. Com a determinação do α é possível definir o nível de confiança do teste, que é igual a 100% menos o nível de significância. Logo, se α igual a 5% o nível de confiança do teste será de 95%. Através do nível de significância pode-se afirmar que há uma probabilidade igual a este valor para que seja tomada uma decisão correta. Considerando que a hipótese nula seja verdadeira e que a probabilidade de ser obter um efeito devido ao erro seja menor que α , diz-se que a evidência é significativa. Se a probabilidade for superior a α , diz-se que a evidência não é significativa (MONTGOMERY, 2012; SCHEFFÉ, 1959).

O teste de hipótese possui um nível de significância observado, valor p, que deve ser comparado com o nível de significância designado para rejeitar a hipótese nula, H_0 . Se o valor $p > \alpha$ implica na não rejeição de H_0 e se $p \leq \alpha$ implica na rejeição de H_0 (MONTGOMERY, 2012; SCHEFFÉ, 1959).

Em adição a condição acima, é necessário calcular o valor da estatística F_0 e compará-lo com o valor $F_{\text{crítico}}$ obtidos normalmente em uma tabela da distribuição F.

Onde $F_0 > F_{\text{crítico}}$ implica em rejeição de H_0 enquanto a opção contrária $F_0 \leq F_{\text{crítico}}$ não implica em rejeição de H_0 . Desta forma, deve-se observar as duas condições para aferição da ANOVA e determinação quanto à relevância dos dados observados na amostra (MONTGOMERY, 2012; SCHEFFÉ, 1959).

O teste estatístico F_0 citado acima é calculado pela Equação 1:

$$F_0 = \frac{SS_{\text{Tratamentos}} / (a - 1)}{SS_E / (N - a)} = \frac{MS_{\text{Tratamentos}}}{MS_E} \quad (1)$$

Onde a média dos quadrados dos tratamentos ($MS_{\text{Tratamentos}}$) é definido como a razão $\frac{SS_{\text{Tratamentos}}}{(a-1)}$, onde a expressão $SS_{\text{Tratamentos}}$ é chamada de soma dos quadrados devido aos tratamentos. O grau de liberdade relacionado a $SS_{\text{Tratamentos}}$ é cotado como $a-1$, onde a é quantidade de níveis de fatores (número de médias avaliadas). Já a média dos quadrados dos erros (MS_E) é definido como a expressão $\frac{SS_E}{(N-a)}$, onde a expressão SS_E é chamada de soma dos quadrados devido ao erro, entre os tratamentos. O grau de liberdade relacionado a SS_E é dado como $N-a$, onde $N = an$ é o total de observações (MONTGOMERY, 2012; SCHEFFÉ, 1959).

A soma das expressões $SS_{\text{Tratamentos}}$ e SS_E totalizam a soma total dos quadrados (SS_T) conhecida como a identidade fundamental da ANOVA, conforme a Equação 2:

$$SS_T = SS_{\text{Tratamentos}} + SS_E \quad (2)$$

A soma total dos quadrados possui $an - 1$ graus de liberdade, onde o produto $an = N$.

A definição da soma total dos quadrados é descrita pela Equação 3

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2 = n \sum_{i=1}^a (\bar{y}_{i.} - \bar{y}_{..})^2 + \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{i.})^2 \quad (3)$$

onde,

$$y_{i.} = \sum_{j=1}^n y_{ij} \quad (4)$$

e

$$y_{..} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n y_{ij} \quad (5)$$

Além do cálculo do F_0 é necessário calcular o valor de $F_{\text{crítico}}$, o qual é determinado de acordo o nível de significância estabelecido (MONTGOMERY, 2012; SCHEFFÉ, 1959).

Então para o estudo da ANOVA é necessário aplicar o teste de hipótese aferindo suas condições. Neste trabalho, o teste de hipótese propõe como hipótese nula, H_0 , a igualdade das médias de microdureza e como hipótese alternativa, H_1 , haver pelo menos uma média diferente entre os resultados observados na amostra (MONTGOMERY, 2012; SCHEFFÉ, 1959). A Tabela 5 resume ANOVA de fator único.

Tabela 5 – Tabela de ANOVA de fator único, modelo de efeitos fixos

Fonte de Variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrada	F_0
Entre tratamentos	$SS_{Tratamentos} = n \sum_{i=1}^a (\bar{y}_{i.} - \bar{y}_{..})^2$	$a - 1$	$MS_{Tratamentos}$	$F_0 = \frac{MS_{Tratamentos}}{MS_E}$
Erro (dentro dos tratamentos)	$SS_E = SS_T - SS_{Tratamentos}$	$N - a$	MS_E	
Total	$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2$	$N - 1$		

Fonte: Adaptado de MONTGOMERY, 2012.

1.5.1 Anova de 3 fatores

Anova de múltiplos fatores é utilizada quando há mais de uma variável independente. No caso de Anova de 3 fatores, há 3 variáveis independentes, onde cada fator pode interferir no valor da variável de interesse, bem como as interações entre estes fatores. As interações podem ocorrer como combinação escolhendo 2 e combinação escolhendo 3. Assim, considerando-se que os fatores observados sejam A, B e C, têm-se como interação sobre um determinado valor estudado dos fatores

aplicados separadamente (A, B e C), os fatores aplicados combinados dois a dois (AB, AC e BC) e os fatores combinados três a três (ABC).

Nesta análise deve ser feito o teste de hipótese para cada tipo de interação, onde observa-se a relevância dos fatores observados independentemente e combinados.

Segundo LarsSt»hle e SvanteWold, (1989) ANOVA multifatorial com 3 ou mais fatores são executados em programas computacionais devido a quantidade de interações presentes entre os fatores principais observados.

1.5.2 Linhas de Meyer

Linhas de Meyer são retas das quais os valores do coeficiente angular e coeficiente linear concedem informações sobre as propriedades plástica e de resistência do material. Segundo Jiang, (2012), as linhas de Mayer são obtidas através da Lei de Meyer, a qual analisa o tamanho médio da diagonal (d) e a carga aplicada no teste de dureza (P). A equação da Lei de Meyer é dada pela Equação 6:

$$P = ad^n \quad (6)$$

Segundo Zamfirova e Dimitrova, (2000), o valor de “n” concede a tendência da média de dureza com a mudança da profundidade da deformação gerada após o teste. Quando $n = 2$ a média de dureza é constante, se $n < 2$ a média decresce e se $n > 2$ a média aumenta.

A linearização da equação da Lei de Meyer é obtida através da aplicação da função logarítmica e suas propriedades. Aplicando esta função a equação 6, obtém-se a Equação 7:

$$\log P = \log a + n \log d \quad (7)$$

O cálculo da dureza em função da carga e diâmetro é dado pela Equação 8. Onde K é uma constante relacionado a geometria do indentador Vickers igual a 1,8544, P é a carga aplicada e “d” é a média aritmética entre as diagonais.

$$HV = KP/d^2 \quad (8)$$

2 Metodologia

2.1 Impressão 3D

A técnica utilizada para confecção dos corpos de provas feitos pela impressão 3D foi a *Fused Filament Fabrication* (FFF). Os filamentos compostos de PLA e GPLA (10%, em peso, de grafeno multicamadas condutivo), foram obtidos da 3Dlab® com densidade de 1,25 g/cm³ e da *Blackmagic*® com densidade de 1,77 g/cm³, respectivamente, com o diâmetro de 1,75 mm em ambos os filamentos.

A técnica FFF foi utilizada por uma impressora *RepRap* com auxílio do *software Repetier-Host* V2.1.6 pelo fatiador *CuraEngine* seguindo os passos do apêndice.

Os parâmetros de impressão utilizados na configuração das amostras de PLA e GPLA podem ser vistos na Tabela 6, com exceção do bico de extrusão que difere nas medidas de 0,2 mm feito de latão e 0,4 mm feito de aço. Bicos de aço são recomendados para impressões com filamentos com cargas de materiais abrasivos como a FC e o grafeno. Além disso, recomenda-se utilizar bicos com diâmetros de 0,4 mm objetivando evitar entupimentos no bico.

Tabela 6 – Parâmetros de impressão 3D

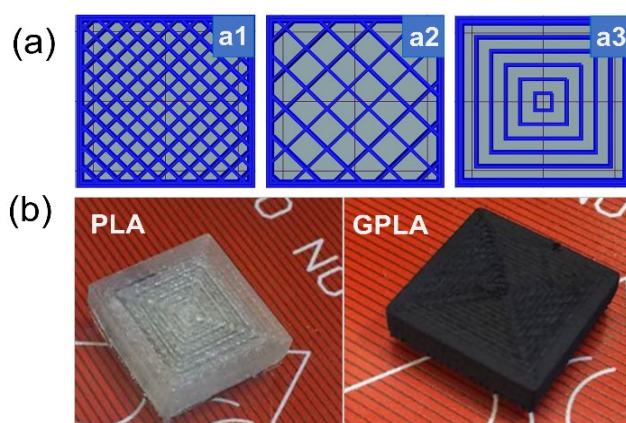
Parâmetros da impressora 3D	
1ª Camada [mm/s]	30
Velocidade do perímetro Exterior [mm/s]	70
Velocidade do perímetro interno [mm/s]	65
Velocidade de preenchimento [mm/s]	60
Preenchimento da pele [mm]	40
Espessura externa [mm]	0,8
Espessura superior e inferior [mm]	0,6
Sobrepôr enchimento [%]	15
Diâmetro do bico de aço [mm]	0,4
Diâmetro do bico de latão [mm]	0,2
Preenchimento [%]	100
Temperatura do bico [°C]	200
Temperatura da mesa [°C]	60

As amostras dos materiais estudados foram caracterizadas por espectroscopia RAMAN, microscopia ótica, MEV e medições de tribologia. Os parâmetros de

impressão utilizados para estas caracterizações foram padrão de preenchimento concêntrico, 100% de preenchimento e espessura de camada de 0,2 mm.

Após as caracterizações, estendeu-se o estudo na análise de microdureza Vickers, somente de PLA, variando os parâmetros de impressão de densidade de preenchimento em 20%, 40%, 60%, 80% e 100%, espessura de camada em 0,1 mm e 0,2 mm e padrão de preenchimento em concêntrico, grade e linha. Todas as amostras para os ensaios de microdureza possuem a mesma geometria de prisma reto com as seguintes dimensões: 24 x 24 x 6 mm. As temperaturas da mesa e do bico foram mantidas fixas em 60 °C e 200 °C, respectivamente.

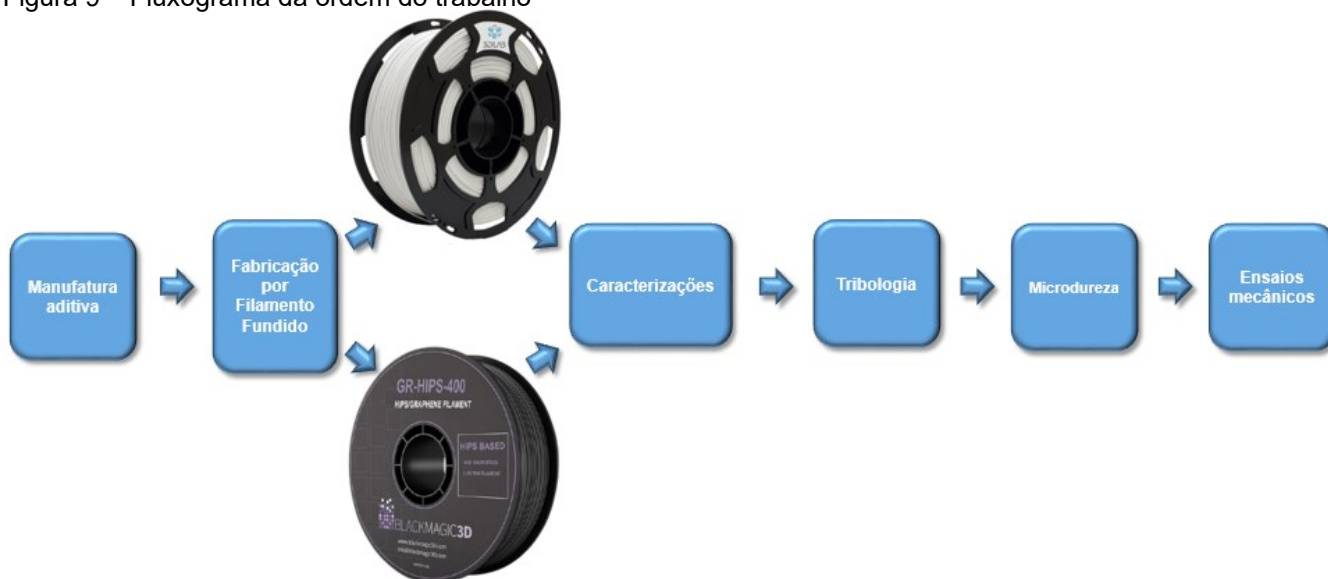
Figura 8 – Padrões de impressão



Legenda: (a) Representação de linha (a1), grade (a2) e concêntrico (a3); (b) Amostra concêntrica impressa com PLA a esquerda e GPLA a direita.

As primeiras amostras para os ensaios de microdureza foram menores nas dimensões paralelas às camadas depositadas 16 x 16 mm e com a necessidade de obter área útil para indentação sobre o *raster* da superfície de topo da amostra tornou-se necessário aumentar as dimensões relacionadas às mesmas. Empiricamente, as dimensões da amostra foram aumentadas até a obtenção de área útil suficiente para aplicar a quantidade de indentações mínimas com espaçamento entre elas atendendo a (ASTM:E384-17, 2017). As cotas foram aumentadas em 2 x 2 mm para cada amostra nova gerada. Este valor não é um padrão referenciado, apenas foi um número para alcançar área mínima para realização do ensaio de microdureza sobre os *raster*. A Figura 8 ilustra os corpos de prova impressos com PLA e GPLA mais os padrões de preenchimento utilizados.

Figura 9 – Fluxograma da ordem do trabalho



A Figura 9 apresenta o fluxograma deste presente trabalho. Nele consta as decisões sucintamente. Inicialmente decidido estudar sobre manufatura aditiva e definido a técnica FFF. A aplicação da técnica depende de filamentos e encontrou-se o filamento de PLA e GPLA, ambos possuindo o PLA como matriz. Definido o filamento foi iniciada a caracterização dos materiais, o filamento e amostras, com Raman, microscopia ótica (MO) e MEV. Na tribologia foi estudado o COF. A dureza foi estudada na escala micrométrica, caracterizando ensaios de microdureza. Por fim, os ensaios mecânicos testados foram para a obtenção das propriedades de compressão, flexão e tração, cada uma das propriedades sendo obtidas com seus respectivos ensaios.

2.2 Caracterização das amostras

2.2.1 Espectroscopia RAMAN

Para a caracterização estrutural foi utilizado um espectrômetro micro-Raman (Confocal Alpha 300 SR da Witec) equipado com o detector CCD, cujo laser de estado sólido (Nd: YAG) possui comprimento de onda de excitação de 532 nm e potência de

100 mW. O equipamento foi operado com lentes 50x com grades de difração de 600 linhas/mm. A Figura 10 ilustra o modelo do equipamento utilizado.

Figura 10 – Espectrômetro Raman



2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica

A microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (MEV-FEG) do modelo JSM-7100FT, operou com voltagem de aceleração de 10kV para obtenção das análises morfológicas. As imagens foram adquiridas pelo microscópio ótico ZEISS AXIO. Na Figura 11 podemos visualizar o MEV-FEG utilizado para a caracterização das amostras.

Figura 11 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV-FEG)



2.2.3 Testes tribológicos

O COF foi medido usando microtribômetro *CTER-UMT Multi-Specimen Test System* sob configuração de deslizamento recíproco linear realizada a uma carga constante de 1 N. A velocidade de deslizamento e amplitude definidas, respectivamente, em 10 mm/s e 10 mm. Aproximando a superfície real dos testes de uma superfície plana, a carga de 1 N corresponde à pressão de contato hertziana de 598 MPa. Como contrapartida ao teste, foi utilizada uma esfera de aço AISI-302 com 6 mm de diâmetro e dureza de 4,1 GPa. Na Figura 12 é possível visualizar o microtribômetro utilizado nos ensaios de desgaste.

Figura 12 – Microtribômetro



2.2.4 Microdureza Vickers

As medições de microdureza foram obtidas pelo Microdurômetro Panambra, modelo HXD-1000TM da Pantec, equipado com microscópio ótico de magnificação de 600x.

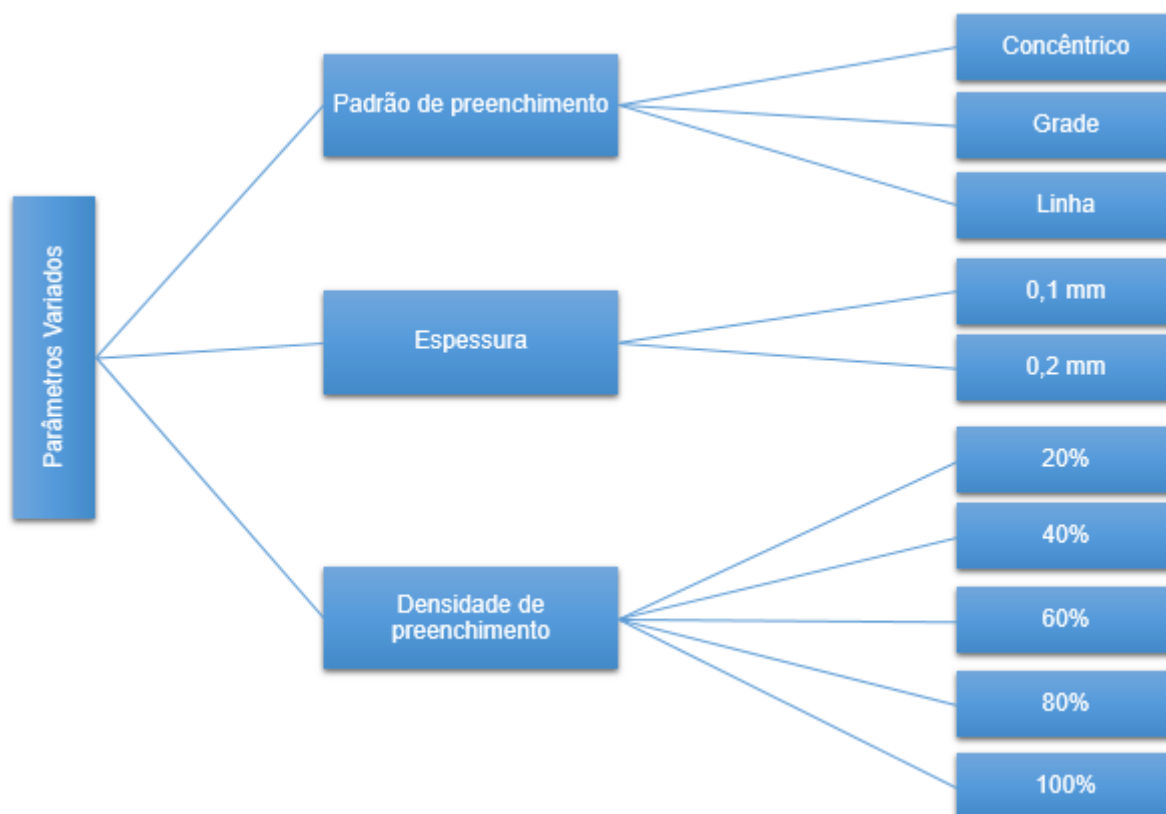
Foram feitas dez indentações seguindo as recomendações da (ASTM:E384-17, 2017) em cada amostra resultante das combinações dos parâmetros de impressão, de forma aleatória sobre a superfície dos *rasters*, aplicando as cargas de 25 g, 50 g, 100 g e 200 g por 15 s sob uma temperatura ambiente de 25 °C. Na Figura 13 é possível visualizar o microdurômetro utilizado nas amostras de PLA e GPLA.

Figura 13 – Microdurômetro



Os parâmetros de impressão variados para os ensaios de microdureza estão ilustrados na Figura 14.

Figura 14 – Parâmetros de impressão para microdureza



2.2.5 Ensaio de compressão

Os ensaios de compressão, flexão e tração foram praticados segundo os protocolos de boas práticas das normas compressão (ASTM:D695-15, 2015), flexão (ASTM:D790-02, 2002) e tração (ASTM: D638-14, 2014). Cada ensaio foi aplicado a duas amostras de PLA e GPLA.

Os ensaios foram realizados no Instituto SENAI de Tecnologia Solda.

Os equipamentos utilizados foram a máquina universal de ensaios Shimadzu modelo UH-F1000 KNX, paquímetro e termohigrômetro, com incertezas de 0,13 kN, 0,011 mm e 0,08 °C, respectivamente. A Figura 15 podemos a máquina universal utilizada nos ensaios de compressão.

Figura 15 – Máquina Universal para ensaios mecânicos

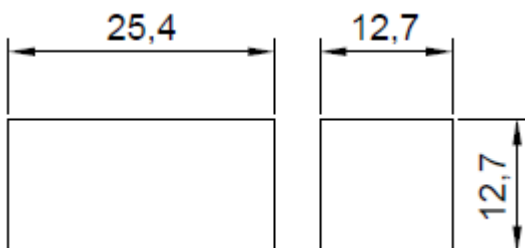


Neste ensaio foram obtidos os seguintes dados: força máxima de compressão, tensão máxima de compressão, módulo de elasticidade, escoamento, deformação e tensão de ruptura.

Os parâmetros de impressão aplicados na confecção das amostras de compressão, flexão e tração foram: temperatura do bico 200 °C, temperatura da mesa 60 °C, espessura de camada 0,1 mm, velocidade de impressão 50 mm/s, padrão de preenchimento de linhas e densidade de preenchimento 100% para ambos os materiais de PLA e GPLA.

Como o PLA é um polímero termoplástico e o GPLA é um nanocompósito cuja matriz é o PLA, pela norma, no item 6.2 da mesma, é recomendado utilizar as dimensões da Figura 16 para as amostras que foram ensaiadas.

Figura 16 – Cotas da amostra para ensaio de compressão, em mm.



No ensaio de compressão, a amostra é submetida à carga de compressão sobre a superfície de dimensões são 12,7 mm por 12,7 mm sendo que antes é

observado se a superfície está limpa para evitar qualquer inclinação na aplicação de força sobre o corpo ensaiado. A Figura 17 ilustra o ensaio.

Figura 17 – Amostra de PLA sobre ensaio de compressão



A velocidade do ensaio foi de $1,3 \pm 0,3$ mm/min até atingir o escoamento, onde a norma permite que aumente a velocidade para 5 a 6 mm/min até a ruptura da amostra.

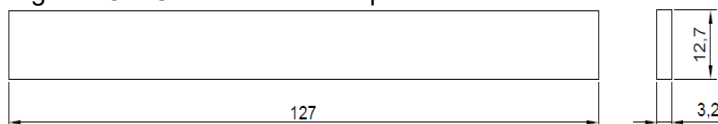
2.2.6 Ensaio de flexão

Foram impressas duas amostras de PLA e GPLA que foram ensaiadas de acordo com a norma (ASTM:D790-02, 2002).

Neste ensaio foram obtidos os seguintes dados: força máxima, tensão máxima, módulo de elasticidade, módulo de elasticidade tangente, tensão de ruptura, deflexão máxima e deformação máxima.

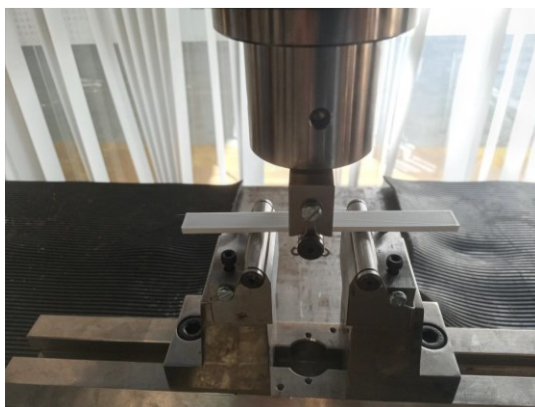
Como o PLA é um polímero termoplástico e o GPLA é um nanocompósito cuja matriz é o PLA, pela norma, no item 7.4 da mesma, é recomendado utilizar as dimensões da Figura 18 para as amostras que serão ensaiadas.

Figura 18 – Cotas da amostra para ensaio de flexão



No ensaio de 3 pontos os dois roletes ficam localizados próximo as extremidades e um no centro da amostra concentrando a aplicação de carga e maximizando a tensão. A Figura 19 ilustra o ensaio.

Figura 19 – Ensaio de flexão na amostra composta de PLA



Enquanto é aplicada a carga do rolete central sobre a amostra, é esperado que ocorra o rompimento no centro ou apenas entre a região entre os roletes, mas caso não ocorra o rompimento até as condições para cessar o ensaio, ou seja, deformação máxima de 5% ou ruptura da amostra, para avaliar novamente os parâmetros do equipamento para refazer o ensaio.

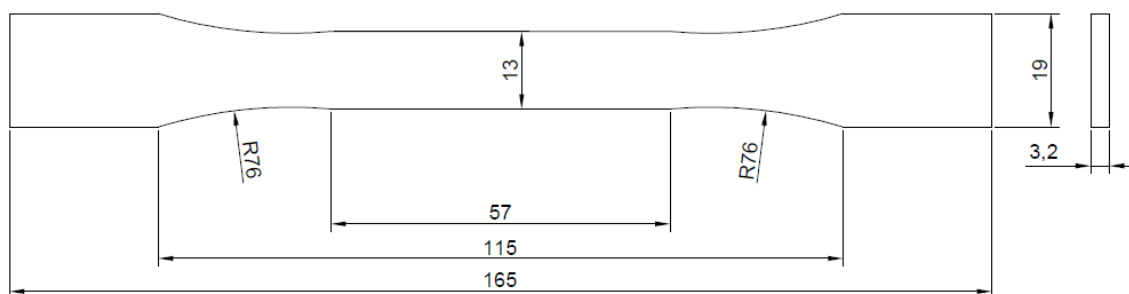
2.2.7 Ensaio de tração

Foram impressas duas amostras de PLA e GPLA que foram ensaiadas de acordo com a norma (ASTM:D790-02, 2002)..

Neste ensaio foram obtidos os seguintes dados: força máxima, tensão máxima, módulo de elasticidade, escoamento, deformação, deformação até ruptura, tensão de ruptura e coeficiente de Poisson.

Como as amostras possuem materiais parecidos sendo um polímero puro e a outra um compósito reforçado do polímero anterior, de acordo com item 6.1.3, é sugerido o uso das cotas segundo a Figura 20, e o fato do PLA está enquadrado num plástico rígido ou semirrígido endossa o enquadramento das cotas destas amostras serem do tipo 1.

Figura 20 – Cotas tipo 1 das amostras para ensaio de tração



2.2.8 Análise de variância

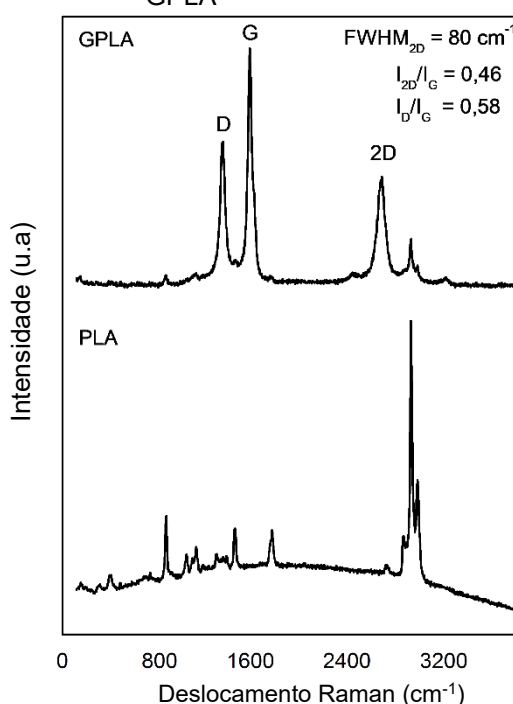
O estudo estatístico sobre os resultados de microdureza Vickers em conjunto com as variações de parâmetros de impressão foi abordado pela ANOVA de três fatores considerando todas as possíveis interações entre eles. Comparações múltiplas subsequentes de pares por meio do teste de Tukey também foram realizadas. As análises de ANOVA de 3 fatores foram executadas no *software* R (R DEVELOPMENT CORE TEAM (2009)). Todos os cálculos ANOVA foram feitos com nível de significância de 5%. Foram utilizadas as linhas de Meyer para avaliar a relevância da carga sobre a média de microdureza.

3 Resultados

3.1 Espectroscopia RAMAN

As amostras impressas foram testadas em diferentes pontos e exibiram resultados semelhantes, demonstrando que as amostras possuem boa homogeneidade, que serão expostas a seguir.

Figura 21 – Espectroscopia Raman do PLA e GPLA



Pela avaliação da imagem da Figura 21 é observado que os picos das bandas D, G e 2D estão localizados em 1354 cm^{-1} , 1585 cm^{-1} e 2695 cm^{-1} comumente presentes nos materiais à base de carbono, além da sobreposição dos picos PLA (FOSTER, DOWN, *et al.*, 2017; FERRARI, MEYER, *et al.*, 2006). A razão entre as intensidades das bandas 2D e G (I_{2D} / I_G) na amostra GPLA é aproximadamente 0,46, com a largura da banda 2D de 80 cm^{-1} (FERRARI, MEYER, *et al.*, 2006). A razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D / I_G), apresentou um valor aproximado de 0,58, sugerindo a presença de defeitos. No gráfico da amostra de GPLA, em 877 cm^{-1} e 2946 cm^{-1} , respectivamente, podem ser visto picos de intensidades, aos quais referem-se às vibrações moleculares do PLA (FERRARI, MEYER, *et al.*, 2006). A

combinação desses espectros confirma a presença de múltiplas camadas de PLA e grafeno no composto.

3.2 Microscopia ótica e eletrônica de varredura

As imagens de microscopia ótica presentes na Figura 22 (a) e (b) ilustram os filamentos de PLA e GPLA usados para confecção das amostras. Já a Figura 22(c) ilustra a vista lateral da amostra permitindo a observação das camadas sobrepostas da amostra sendo esta imagem produzida por MEV aplicando aumento de 50x possibilitando a medição das camadas impressas. A Figura 22(d) apresenta a macroestrutura dos *raster* da amostra que foi produzida pelo bico da impressora durante o processo de deposição de material na camada superior da amostra. Pode-se observar a presença de rugosidade na superfície da amostra de GPLA que poderia ser explicado devido à alta condutividade térmica do grafeno garantindo maior taxa de redução de temperatura após a deposição de material e nucleação dos flocos de grafeno em comparação ao PLA (BUSTILLOS, MONTERO, *et al.*, 2019).

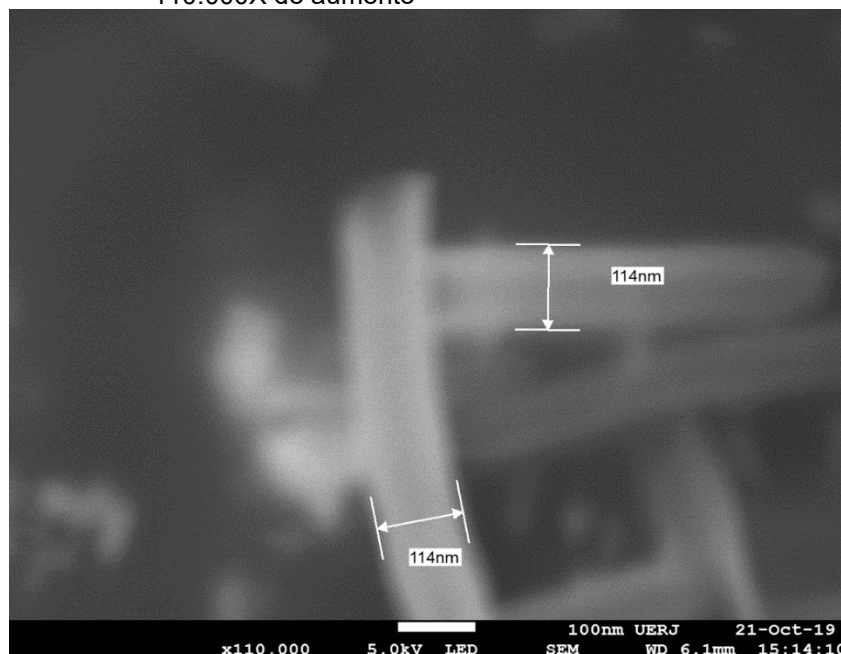
Aumentando ainda mais a magnificação do MEV em 60.000X pode-se observar que as imagens começam a perder resolução e anomalias são geradas dificultando a formação de imagem distorcendo-as. A Figura 24 ilustra a situação citada.

Figura 24 – Imagens de MEV feitas nas amostras de GPLA com 60.000X de aumento



Já com magnificação de 110.000X torna-se bastante difícil a avaliação das imagens, conforme pode ser visto na Figura 25. Este problema ocorreu devido ao fato de ser usado uma tensão de aceleração muito baixa com relação ao material observado. O uso de tensão de aceleração superior não é aplicável porque sensibilizou demasiadamente as estruturas tubulares. Desta forma, utilizou-se o recurso de reduzir a tensão de aceleração para minimizar danos as estruturas e assim obter imagens com alta magnificação.

Figura 25 – Imagens de MEV feitas nas amostras de GPLA com 110.000X de aumento



Devido ao efeito de carregamento sobre as amostras de PLA não foi possível a obtenção de imagens de MEV.

Foster, et al. (2017) e Palenzuela, et al. (2018) observaram tubos ou fios com dimensões micrométricas e nanométricas após a impressão de amostras de GPLA a partir de filamentos do mesmo fornecedor utilizado neste trabalho. A definição dos artefatos tubulares não é conclusivo quanto ao material constituinte, porém, Foster diz que são nanofios de PLA.

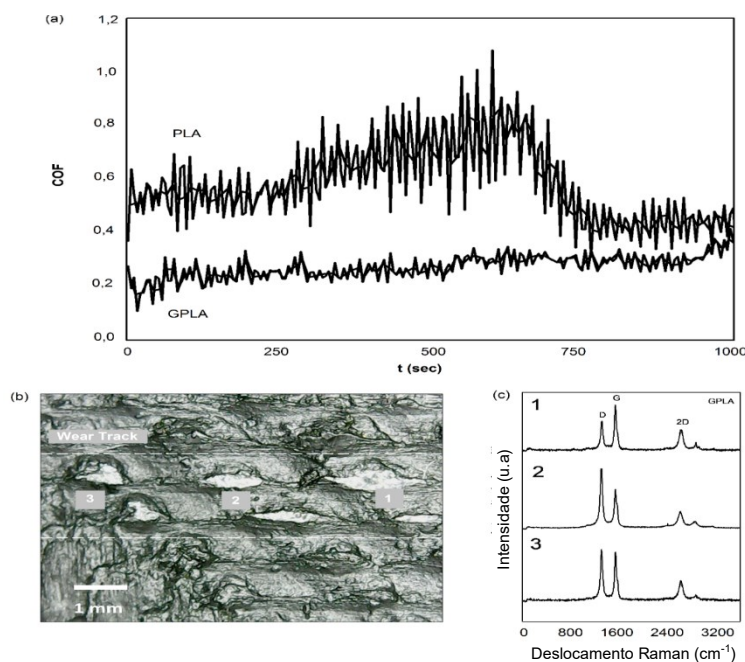
3.3 Tribologia

Ensaio de tribologia foram executados sobre amostras de PLA e GPLA com objetivo de aferir a variação do COF em função do tempo, em um intervalo de 0 s a 1000 s. As curvas obtidas para os ensaios podem ser observadas na Figura 26 (a), com destaque para alguns pontos importantes do comportamento tribológico das amostra diante ao teste como:

- 1) Redução do COF durante os 1000 s ao adicionar grafeno à matriz de PLA sendo evidente a mudança de valor de 0,5 para 0,2, ao iniciar o teste;

- 2) A matriz de PLA aumenta o valor do COF entre o intervalo de tempo de 250 e 750 s alcançando o valor de 0,8 em 720 s;
- 3) Amostra de GPLA ao longo dos 1000 s varia de 0,2 até 0,3 durante o intervalo analisado.

Figura 26 – Resultados de COF e Raman



Legenda: (a) COF em função do tempo de amostras de PLA e GPLA. (b) Micrografia óptica da trilha de desgaste na superfície da amostra de GPLA após um teste de 1.000 s a uma carga de 1 N. (c) Espectros Raman obtidos a partir das posições na trilha de desgaste.

Segundo BUSTILLOS e colaboradores (2019), o fato de haver uma variação alta de COF na amostra de PLA poderia ter uma relação entre o contato da superfície da esfera do teste com a superfície da amostra ensaiada, já que a região de superior da amostra possui uma topografia rugosa.

A redução de COF na amostra de GPLA pode ser explicada devido ao fato de o grafeno agir como lubrificante. Com aplicação da carga normal sobre a superfície de contato deslizante houve um aumento da temperatura suficiente para dissociar flocos de grafeno da matriz polimérica resultando na formação de um tribofilme de grafeno que veio atuar como uma camada protetora da superfície a ser desgastada. Porém, com o aumento do tempo do teste a carga aplicada tornou-se insuficiente para manter este mecanismo de lubrificação e assim aumentando o COF do GPLA.

A Figura 26 (b) mostra a região onde foram realizados os testes de desgaste e na Figura 26 (c) apresenta os pontos onde foram realizadas as medidas de espectroscopia Raman, sendo ambos os espectros obtidos na mesma região visando analisar se a estrutura cristalina do grafeno se mantém presente após sofrer tensão de cisalhamento com carga normal e tempo definidos. A observação dos resultados de espectroscopia Raman aferidos sobre a trilha do teste de COF comparado a regiões não desgastadas, é notável o aumento do pico da banda D. Esta banda está relacionada aos defeitos superficiais que foram amplificados com a interação da esfera com a superfície de GPLA. Os espectros Raman obtidos na Figura 25 (c) reproduzidos da trilha são característicos de grafeno de múltiplas camadas com alto grau de defeitos contendo uma razão de intensidades entre as bandas 2D e G de 0,4 e larguras de banda em torno de 80 cm^{-1} para os três picos coletados. A razão das intensidades das bandas D e G dos espectros 1, 2 e 3 são 0,63, 1,98, e 1,05, respectivamente, indicando alta densidade de defeitos na região aferida.

3.4 Microdureza Vickers

O estudo inicial de microdureza resultou na observação de evidências da sua alteração de acordo com o padrão de preenchimento de amostras de PLA. Inicialmente foram impressas 3 amostras de PLA com espessura de camada de 0,2 mm e densidade de preenchimento de 100%. Os ensaios foram realizado com carga de 50 g e 15 s e seus resultados estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 – Microdureza de PLA com variação de padrão de preenchimento

Indentação	Concêntrica	Grade	Linha
1	20,34	17,77	15,00
2	14,05	17,39	15,99
3	16,70	17,25	14,99
4	16,29	17,90	15,76
5	15,73	16,34	15,43
6	16,33	18,41	15,49
7	16,63	23,12	16,37
8	16,72	18,13	14,90
9	16,00	18,49	15,72
10	15,42	17,54	16,82
Média	$16,42 \pm 1,51$	$18,23 \pm 1,73$	$15,65 \pm 0,59$

Após a constatação da variação de microdureza devido à alteração do padrão de preenchimento foram impressas amostras concêntricas de PLA e GPLA com espessura de camada de 0,1 mm e uma amostra de GPLA concêntrica com espessura de camada 0,2 mm. Onde a amostra de GPLA com espessura de camada de 0,1 e 0,2 mm foram nomeadas de “GPLA fino” e “GPLA grosso”, respectivamente. A Tabela 8 apresenta os valores de microdureza média dos materiais.

Tabela 8 – Microdureza de PLA e GPLA

Material	HV
PLA	17,09
GPLA grosso	11,723
GPLA fino	7,404

Devido à redução de microdureza das amostras com o uso de grafeno e a observação que a espessura de camada de 0,1 mm reduziu a dureza comparado a 0,2 mm foi decidido buscar uma estratégia que viesse maximizar a microdureza do material em função da combinação dos parâmetros de impressão.

Inicialmente foi decidido desenvolver o estudo sobre o PLA pelo fato do filamento de GPLA ser mais caro.

Os parâmetros escolhidos para o estudo foram densidade de preenchimento, padrão de preenchimento e espessura de camada. A densidade de preenchimento foi variada em: 20%, 40%, 60%, 80% e 100%. Padrão de preenchimento em: concêntrico, grade e linha. Espessura de camada em: 0,1 mm e 0,2 mm.

Cada combinação foi testada por 4 cargas (25 g, 50 g, 100 g e 200 g). Assim, foram produzidas no total 120 amostras, onde o valor é devido à todas as combinações possíveis entre os parâmetros de impressão variados mais a variação de carga aplicada por cada combinação, isso gera 5 possibilidades pela densidade de preenchimento, 3 pelo padrão de preenchimento, 2 pela espessura de camada e 4 pela carga. Logo, multiplicando todas as possibilidades de variação resulta em 120 combinações de ensaios e cada com 10 medições de microdureza totalizando 1200 medições.

Os valores de média de microdureza e do desvio padrão de cada amostra são apresentadas na Tabela 9. A média global de microdureza da Tabela 9 é $17,81 \pm 0,97$

cujo valor é compatível com aqueles vistos na literatura como (PRZEKOP, KUJAWA, *et al.*, 2020; VIDAKIS, PETOUSIS, *et al.*, 2019; LI, WU, *et al.*, 2018; GAVALI, KUBADE e KULKARNI, 2020) constando valores de $20,07 \pm 0,21$, $16,68 \pm 2,56$, $18,52 \pm 0,97$ e $20,17$ até $20,65$, respectivamente, para PLA sobre condições similares de análise estatísticas.

Tabela 9 – Média e desvio padrão de microdureza Vickers.

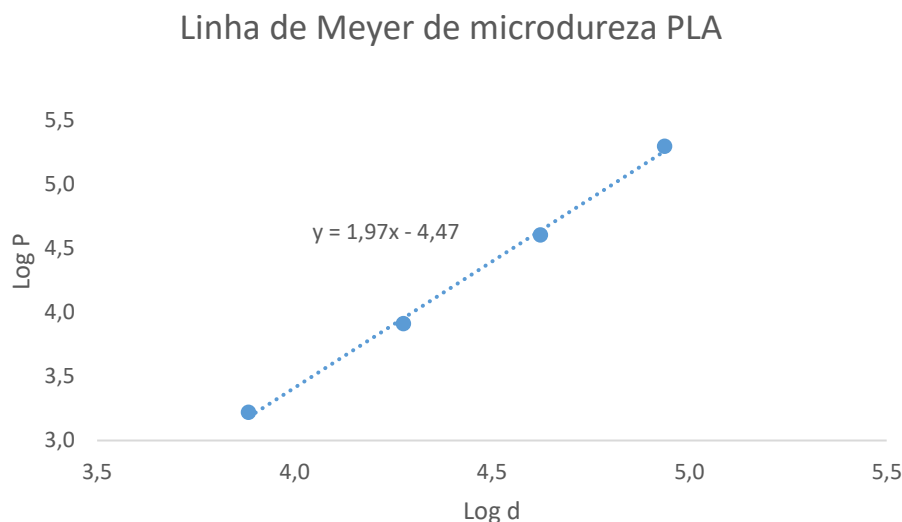
Espessura de camada	Padrão de preenchimento	Densidade de Preenchimento				
		100%	80%	60%	40%	20%
0,1	Concêntrico	$19,44 \pm 0,61$	$20,35 \pm 0,52$	$19,68 \pm 0,48$	$19,64 \pm 0,69$	$19,57 \pm 0,65$
		$18,14 \pm 0,88$	$18,65 \pm 0,50$	$18,54 \pm 0,58$	$16,01 \pm 0,3$	$18,54 \pm 0,48$
		$17,85 \pm 0,77$	$17,80 \pm 0,51$	$18,11 \pm 0,57$	$18,71 \pm 0,45$	$15,07 \pm 0,36$
		$18,58 \pm 0,59$	$19,10 \pm 0,45$	$18,79 \pm 0,63$	$19,19 \pm 0,32$	$18,65 \pm 0,47$
	Grade	$19,52 \pm 1,29$	$19,77 \pm 0,72$	$19,84 \pm 0,54$	$19,33 \pm 0,61$	$19,68 \pm 0,93$
		$18,23 \pm 0,71$	$18,20 \pm 0,60$	$18,22 \pm 0,45$	$18,51 \pm 0,46$	$18,20 \pm 0,57$
		$18,35 \pm 0,62$	$17,63 \pm 0,65$	$18,10 \pm 0,38$	$19,33 \pm 0,55$	$14,55 \pm 0,43$
		$20,17 \pm 0,92$	$18,52 \pm 0,61$	$18,61 \pm 0,62$	$19,08 \pm 0,36$	$19,39 \pm 0,53$
	Linha	$19,50 \pm 0,65$	$19,88 \pm 0,45$	$19,43 \pm 0,89$	$19,96 \pm 0,91$	$19,63 \pm 0,57$
		$18,22 \pm 0,52$	$18,84 \pm 0,97$	$18,71 \pm 0,52$	$18,20 \pm 0,69$	$18,23 \pm 0,68$
		$18,39 \pm 0,49$	$18,27 \pm 0,68$	$18,16 \pm 0,40$	$18,25 \pm 0,37$	$18,79 \pm 0,65$
		$19,15 \pm 0,62$	$18,89 \pm 0,28$	$18,47 \pm 0,56$	$19,36 \pm 0,65$	$18,80 \pm 0,69$
0,2	Concêntrico	$19,79 \pm 0,52$	$19,20 \pm 0,68$	$20,14 \pm 0,59$	$19,75 \pm 0,75$	$19,85 \pm 0,89$
		$16,42 \pm 1,59$	$17,77 \pm 0,66$	$17,51 \pm 0,84$	$16,96 \pm 0,51$	$18,04 \pm 0,61$
		$18,94 \pm 0,48$	$17,59 \pm 0,32$	$17,69 \pm 0,69$	$17,53 \pm 0,49$	$17,49 \pm 0,46$
		$19,40 \pm 0,46$	$19,01 \pm 0,86$	$19,15 \pm 0,60$	$19,70 \pm 0,46$	$19,34 \pm 0,79$
	Grade	$19,67 \pm 0,57$	$19,25 \pm 0,56$	$19,53 \pm 0,66$	$20,16 \pm 0,53$	$18,99 \pm 0,58$
		$18,23 \pm 1,83$	$17,44 \pm 0,39$	$17,34 \pm 0,63$	$16,94 \pm 0,47$	$17,86 \pm 0,49$
		$18,07 \pm 0,41$	$17,59 \pm 0,32$	$17,69 \pm 0,55$	$17,19 \pm 0,40$	$17,56 \pm 0,57$
		$19,29 \pm 0,56$	$18,48 \pm 0,97$	$18,44 \pm 0,65$	$19,51 \pm 0,73$	$18,63 \pm 0,53$
	Linha	$18,95 \pm 0,50$	$20,45 \pm 1,12$	$19,46 \pm 0,77$	$19,8 \pm 0,56$	$19,21 \pm 0,54$
		$15,65 \pm 0,62$	$17,52 \pm 0,52$	$17,82 \pm 0,49$	$18,03 \pm 0,58$	$18,01 \pm 0,39$
		$17,09 \pm 0,80$	$18,32 \pm 0,56$	$18,18 \pm 0,75$	$17,97 \pm 0,46$	$18,43 \pm 0,66$
		$19,03 \pm 0,65$	$19,95 \pm 0,70$	$18,93 \pm 0,69$	$19,57 \pm 0,53$	$18,9 \pm 0,76$

O uso da lei de Meyer foi aplicado devido a presença de muitos fatores independentes: carga, densidade de preenchimento, espessura de camada e padrão

de preenchimento. Logo, foi aferido se a carga possuiria relevância segundo a equação 7, do item 1.5.2.

Os valores das duas diagonais é a variável usada para calcular a dureza Vickers foram obtidos através da carga, segundo a equação 8 (48,60, 71,90, 101,74 e 139,42) e aplicados o operador logarítmico, na base 10, para a obtenção da equação da reta conforme a equação 7. Com isso, obtém-se o Gráfico 1 e nele há a equação da reta concedida pelo Excel, a qual informa que o coeficiente angular da reta é 1,97. O valor do coeficiente angular também foi calculado no programa R e gerou um valor de 1,97. Aproximando o estes valores tem-se 2. Dessa forma, o valor de n da equação 7 é igual informando que a carga não possui relevância sobre a média de microdureza caracterizando a carga como parâmetro não relevante para a observação da ANOVA permitindo o estudo com apenas três fatores: densidade de preenchimento, espessura de camada e padrão de preenchimento.

Gráfico 1 – Linha de Meyer de microdureza PLA



A Tabela 10 apresenta os resultados da ANOVA de 3 fatores, cujo modelo é de efeitos fixos e o valor do nível de significância é 5%. Todos os parâmetros de impressão apresentaram relevância ao serem avaliados separadamente sobre as médias de microdureza. Entre as interações dois a dois, apresentaram relevância a combinação densidade de preenchimento junto a espessura de camada e padrão de preenchimento com espessura de camada. A combinação espessura de camada com padrão de preenchimento não apresentou relevância, pois o seu valor de p foi superior

a 0,05. A combinação densidade e preenchimento com padrão de preenchimento apresentou o menor valor de p entre todas análises da ANOVA enquanto o valor de p do parâmetro padrão de preenchimento foi 0,045 próximo ao nível de significância estabelecido para o estudo e densidade de preenchimento 0,03 e a espessura de camada que mostrou o menor valor de p separadamente 0,009 ao ser combinada com padrão de preenchimento não apresentou relevância devido a interação sobre a média de microdureza. A interação entre os três parâmetros demonstrou relevância sobre a média de microdureza. A observação da ANOVA mostra que os parâmetros possuem importância quando analisados separadamente como em interações gerando impactos diferentes sobre o valor estudado.

Tabela 10 – ANOVA de três fatores

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Valor de F	Valor p
Densidade de preenchimento (A)	4	14,7	3,68	2,658	0,03156
Espessura de camada (B)	1	9,4	9,37	6,76	0,00941
Padrão de preenchimento (C)	2	8,6	4,30	3,11	0,045
(AB)	4	16,4	4,10	2,96	0,01891
(AC)	8	56,3	7,03	5,08	3,13E-06
(BC)	2	7,2	3,62	2,62	0,07346
(ABC)	8	31	3,87	2,79	0,00456
Resíduos	1170	160,1	1385		

A Tabela 10 permite identificar que a interação densidade de preenchimento com padrão de preenchimento apresentou maior relevância sobre a média de microdureza comparado a todas possibilidades observadas pela ANOVA de três fatores, pois apresentou o menor valor de p.

O teste de Tukey realizado no programa R foi computado utilizando as densidades de preenchimentos com os valores em %, os padrões de preenchimentos escritos como C (concêntrico), G (grade) e L (linha). Como resultado o programa R concedeu comparações entre as densidades de preenchimento, padrão de preenchimento e entre as interações densidade de preenchimento com padrão de preenchimento. Nessas análises, houveram apenas 2 comparações entre as densidades de preenchimento que demonstraram relevância (40% - 20% e 80% - 20%) e 11 comparações entre as interações densidade de preenchimento com padrão de preenchimento (100%:G – 40%C, 40%:L – 40%C, 40%:L – 100%:L, 40%:L –

20%:G, 40%:G – 20%:G, 80%:L – 20%:G, 80%:L – 80%:G, 80%:L – 100%:L, 100%:L – 100%:G, 100%:L – 60%:C, 20%:G – 100%:G).

Observando as 120 médias de microdureza é possível aferir três valores máximos de microdureza para a espessura de 0,1 mm foram obtidas com as combinações 80% – concêntrica, 100% – grade e 40% – linha, com valores de 20,35, 20,17 e 19,96 HV, respectivamente. A espessura 0,2 mm apresentou os valores máximos para as combinações 60% – concêntrica, 40% – grade e 80% – linha, com os valores de 20,14, 20,16 e 20,45 HV, respectivamente.

Os valores máximos de microdureza observados no parâmetro espessura de camada permitem afirmar que o maior valor de microdureza para a espessura 0,1 mm está relacionado a combinação 40% de densidade de preenchimento com padrão de preenchimento grade e para a espessura 0,2 mm a combinação 100% de densidade de preenchimento com padrão de preenchimento concêntrico. O teste de Tukey aponta as interações densidade de preenchimento com padrão de preenchimento correspondente as espessuras de camada 0,1 mm e 0,2 mm, sendo que o teste analisa a relevância das interações quanto a média e nestes casos foram para valores superiores à média convergindo com o objetivo do trabalho de maximizar a microdureza das amostras.

Com as informações adquiridas pela análise estatística realizou-se uma avaliação de consumo de material e tempo utilizado para confecção de amostra. Considerou-se nesta avaliação o tempo de impressão e comprimento de filamento necessário para fabricar as amostras que reproduziram as seis maiores médias de microdureza listadas na Tabela 11 para espessura de camada de 0,1 mm e Tabela 12 para espessura de camada 0,2 mm.

Tabela 11 – Comparação do tempo de impressão, comprimento do filamento e dureza máxima para a fabricação de amostra com espessura de camada 0,1 mm

Espessura de camada	Parâmetro	Padrão de preenchimento		
		Linha 40%	Grade 100%	Concêntrico 80%
0,1	Tempo de impressão [hh:mm:ss]	00:18:41	00:38:22	00:25:55
	Comprimento de filamento [mm]	864	1458	1287
	Dureza (HV)	19,96	20,17	20,35

Tabela 12 – Comparação do tempo de impressão, comprimento do filamento e dureza máxima para a fabricação de amostra com espessura de camada 0,2 mm.

Espessura de camada	Parâmetro	Padrão de preenchimento		
		Linha	Grade	Concêntrico
		80%	40%	60%
0,2	Tempo de impressão [hh:mm:ss]	00:13:34	00:09:43	00:11:48
	Comprimento de filamento [mm]	1284	879	1112
	Dureza (HV)	20,14	20,16	20,45

A Tabela 11 mostra os valores de tempo de impressão, consumo de filamento e dureza de cada combinação para a espessura de 0,1 mm. Utilizando a média de microdureza do PLA como referência, 17,81 HV, é possível avaliar o ganho de cada combinação. Linha – 40% gerou 12,07% de aumento, grade – 40% melhorou 13,25% e concêntrico – 80% aprimorou em 14,26%.

A Tabela 12 trabalha com a espessura de camada 0,2 mm analogamente a Tabela 11. A combinação linha – 80% concedeu aumento de 13,08%, grade – 40% melhorou em 13,19% e concêntrico – 60% cedeu o maior aumento de dureza relativo com valor de 14,82%.

Analisando os resultados das Tabelas 11 e 12 o tempo de impressão é fortemente afetado pela espessura de camada justificando a quantidade de camadas impressas durante o processo, quanto menor a espessura de camada maior a quantidade de camadas impressas para atingir o volume final do objeto desejado, dessa forma o processo de formação de camadas será repetido mais vezes acarretando em maior tempo de processamento. O tempo também varia em relação a densidade de preenchimento mas ao observar os valores apresentados é perceptível que a espessura de camada é mais relevante. Como a velocidade de impressão não foi variada durante a impressão para a espessura 0,1 mm e 0,2 mm é possível considerar que a espessura de camada e densidade de preenchimento interferiram no tempo de confecção da amostra.

Com relação ao consumo de filamento apresentado pelas Tabelas 11 e 12 é possível observar que a espessura de camada não gerou impacto enquanto a densidade de preenchimento altera fortemente os valores consumidos. O aumento do consumo de filamento em relação a densidade de preenchimento está relacionado na

quantidade de material depositado por unidade de volume, então quanto maior o valor da densidade maior será a quantidade de material depositado nesse volume.

Para a necessidade de replicação dessas combinações em grandes quantidade é necessário considerar além do ganho de dureza, o consumo de filamento e tempo para cada amostra. Assim, realizando uma comparação de tempo gasto entre as combinações linha – 40% – 0,1 mm e linha – 80% – 0,2 mm é obtido uma redução de 27,39% do tempo de confecção da amostra com a segunda combinação. Visto que as outras combinações da espessura 0,1 mm, concêntrico – 80% e grade – 100% aumentam o tempo em relação a linha – 40% em 38,72% e 105,35%, respectivamente, tornando inviável a comparação das outras combinações de parâmetros da espessura 0,1 mm para 0,2 mm, pois a variação de tempo será muito alta.

Com isso, a espessura 0,2 mm torna-se a mais veloz para o processamento da amostra. Então observando a variação do consumo de filamento, a interação grade – 40% apresenta o menor valor de 879 mm. Em relação as combinações concêntrico – 60% e linha – 80%, na espessura 0,2 mm, a redução de consumo de filamento é de 20,95% e 31,54%, respectivamente.

Como este trabalho tem o foco de maximizar a dureza e não controle de qualidade. Assim, não é necessário realizar um processo de melhoria de acabamento devido a variação de espessura de camada para atender a necessidade de resolução ou tolerância de um projeto. Se fosse necessário, seria avaliada a possibilidade de um processo de acabamento após a impressão.

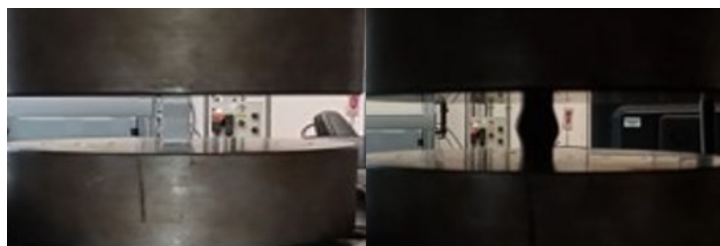
A combinação escolhida é espessura de camada 0,2 mm, padrão de preenchimento grade e densidade de preenchimento de 40%, a qual gerou uma dureza de 20,16 HV, aprimoramento de 13,95% com relação à média do PLA, com tempo de impressão de 9 minutos e 43 segundos e consumo de filamento de 879 mm por amostra.

3.5 Ensaio de compressão

Os ensaios de compressão executados sobre o PLA e GPLA ocasionaram falhas nas paredes de suas respectivas amostras.

À medida que os pistões reduziam a dimensão da amostra, na sua maior cota, houve a expansão das cotas perpendiculares devido à conservação de volume e o material do preenchimento interno necessitou expandir-se tomando a direção perpendicular à carga aplicada pela máquina gerando uma tensão ortogonal às paredes. Observando as paredes, pode-se constatar que ela absorveu parte da carga sofrida pelos pistões, como corpo separado, tendendo ao movimento de flambagem. No processo de impressão há uma ligação entre as camadas de impressão com regiões da parede garantindo a integridade do corpo. Contudo, a aplicação de carga do ensaio em adição ao escape do material do preenchimento interno produziu numa deformação superior à suportada pela ligação entre camadas da parede e o preenchimento gerando o descolamento das paredes caracterizando a falha da amostra. A Figura 27 mostra a deformação das amostras de PLA e GPLA.

Figura 27 – Amostras falhando por compressão



a)

b)

Legenda: a) PLA falhando por compressão. b) GPLA falhando por compressão.

O Gráfico 2 e a Tabela 13 mostram que a presença de grafeno melhorou consideravelmente a matriz de PLA aprimorando a máxima carga suportada em 77,08%, limite de escoamento em 80,21%, módulo de elasticidade em 31,26%, escoamento por compressão em 108,47%, deformação máxima em 10,35% e tensão de ruptura em 31,26%.

Gráfico 2 – Curvas tensão deformação de compressão

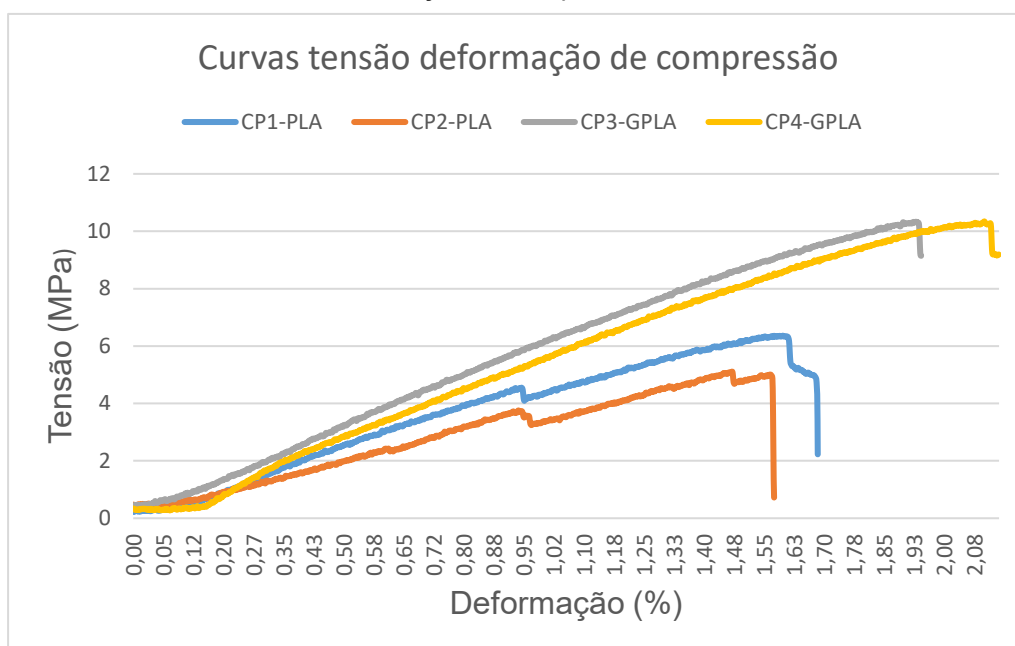


Tabela 13 – Dados do ensaio de compressão.

Nome	Força máxima de compressão	Limite de resistência à compressão	Módulo de elasticidade	Escoamento	Deformação	Tensão de ruptura
Parâmetros	Cálculo de áreas completas	Cálculo de áreas completas	Força 100 - 200 N	0,2%	Cálculo das áreas completas	Sensibilidade: 10
Unidade	N	MPa	N/mm ²	MPa	%	N/mm ²
CP1 -PLA	1018,84	6,36	474,84	5,88	1,60	474,84
CP2 -PLA	814,44	5,11	379,43	3,80	2,07	379,43
CP3 -GPLA	1598,84	10,33	554,95	10,10	1,95	554,95
CP4 -GPLA	1647,47	10,34	566,40	10,08	2,10	566,40
Variação do GPLA para o PLA	77,08%	80,21%	31,26%	108,47%	10,35%	31,26%

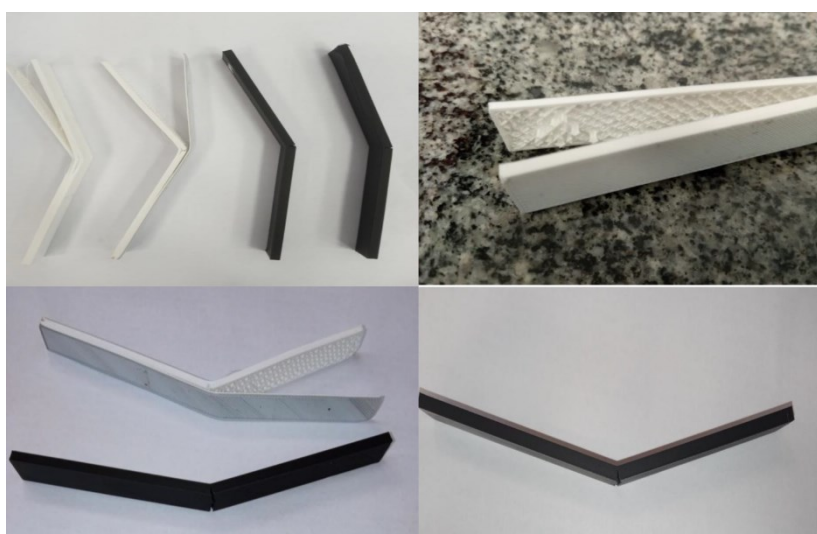
Adição de grafeno mostrou-se bastante satisfatória, preliminarmente devido a quantidade de amostras ensaiadas, com relação ao aprimoramento das propriedades mecânicas gerando um nanocompósito mais resistente à compressão e dúctil.

3.6 Ensaio de flexão

As amostras geradas pela impressão 3D apresentaram falhas por descolamento entre as camadas impressas tanto nos materiais de PLA quanto GPLA. Este descolamento iniciou no meio da amostra, e com aplicação contínua da carga houve o rompimento em uma região, até a borda. A partir do primeiro indício de deslocamento das camadas, foi constatada pelo *software* da máquina de ensaio de flexão que o ensaio gerou um impulso negativo na representação de força e tensão registrados, em todos os corpos. Com relação a aplicação de carga após este momento, o *software* não registrou aumento de carga aplicada sobre a amostra e como consequência a tensão sobre a amostra resultou em um esforço de flexão do corpo de prova de tal forma que o mesmo passou deslocar lateralmente para não absorver mais tensão. Nas amostras de PLA, este deslocamento pode ser visualizado como um dobramento a partir do descolamento das camadas. Para os ensaios com amostras de GPLA ocorreu uma fissura e rompimento no local onde foi aplicada a carga concentrada, no centro da amostra, não havendo descolamento das camadas impressas.

O Gráfico 3 demonstra a curva tensão deformação de flexão. A Figura 28 mostra as falhas das amostras de PLA e GPLA por flexão.

Figura 28 – Amostras após a falha no ensaio de flexão



Legenda: Em branco, PLA; Em preto, GPLA

A Tabela 14 apresenta resultados dos ensaios de flexão e mostra que a inserção de grafeno no PLA concedeu aumento no módulo de elasticidade tangente em 607,72%, tensão de ruptura de 18,58% e tensão máxima de 30,34% e (BATAKLIEV, 2021) relata a melhora destes parâmetros devido a inserção de grafeno na matriz de PLA. Visto que houve algumas medidas em que o CP1-PLA apresentou deformação, deflexão e módulo de elasticidade superiores comparadas as amostras com grafeno, os resultados para este ensaio não permitem concluir se ocorreram melhorias.

Gráfico 3 – Curvas tensão deformação de flexão.

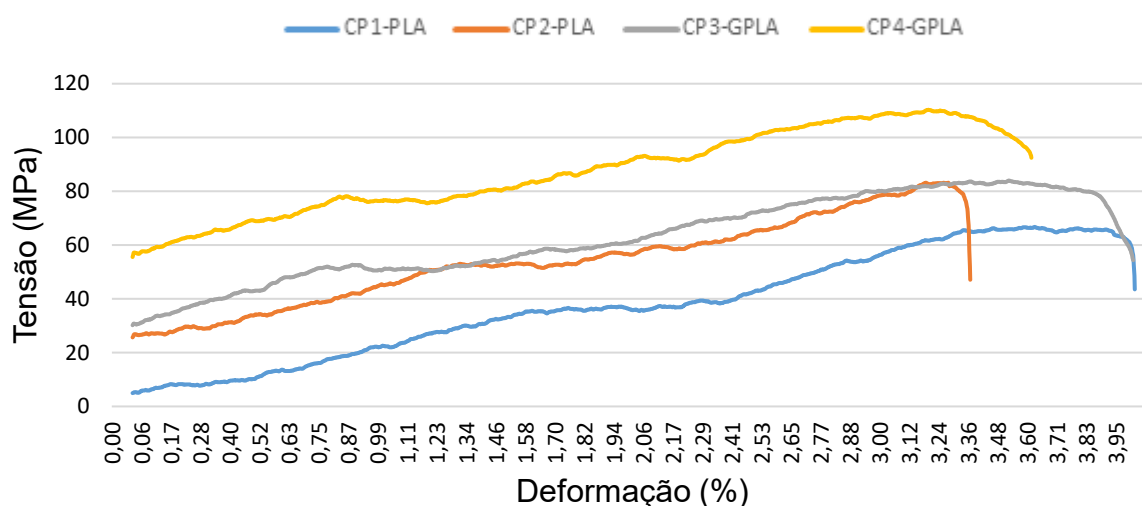


Tabela 14 – Dados do resultado de flexão.

Nome	Força máxima de flexão	Limite de resistência à flexão	Módulo de elasticidade	Módulo de elasticidade tangente	Tensão de ruptura	Deflexão	Deformação máxima
Parâmetros	Cálculo de áreas completas	Cálculo de áreas completas	Força 80 - 20 N	Tensão 10MPa	Sensibilidade: 10	Sensibilidade: 10	Sensibilidade: 10
Unidade	N	MPa	N/mm ²	N/mm ²	MPa	mm	%
CP1 -PLA	123,66	70,40	2958,39	176848,50	63,61	5,21	3,94
CP2 -PLA	144,16	83,64	2307,86	2860264,00	83,46	4,36	3,25
CP3 -GPLA	153,54	86,68	2840,02	6119058,00	78,52	5,14	3,86
CP4 -GPLA	198,21	114,09	2564,22	15375180,00	95,88	4,74	3,55
Variação do GPLA para o PLA	31,34%	30,34%	2,62%	607,72%	18,58%	3,24%	3,06%

A taxa de movimento da cruzeta ou a velocidade ao qual o ponto que recebe a carga concentrada, no meio, movimenta-se é calculado pela equação:

$$R = ZL^2/6d \quad (9)$$

Onde R (mm/min) é a taxa de movimento da cruzeta, L (mm) extensão do suporte, d (mm) espessura da viga e Z (mm/mm/min) taxa de deformação da fibra externa.

A deflexão do meio da viga é calculada pela equação:

$$D = rL^2/6d \quad (10)$$

Onde, D (mm) é a deflexão do meio da viga, r (mm/mm) deformação, L (mm) extensão do suporte, d (mm) espessura da viga.

O módulo de elasticidade em flexão é determinado pela equação:

$$E_B = L^3 m/4bd^3 \quad (11)$$

Onde, E_B (MPa) é o módulo de elasticidade em flexão, L (mm) é o vão entre os suportes, b (mm) e d (mm) são a largura e espessura da viga testada e m (N/mm) é inclinação da tangente à porção inicial em linha reta da curva carga-deflexão, de deflexão.

Na máquina foram configuradas a velocidade do apoio central em 13,5 mm/min e a distância entre os apoios em 51 mm.

O valor teórico para o cálculo da tensão de flexão e deformação sob deflexão foi calculado segundo a Tabela 13 demonstrando valores bem próximos aos obtidos no ensaio, não havendo variação superior a 1% para mais ou menos.

Tabela 15 – Valores esperado para tensão de flexão e deformação sobre flexão.

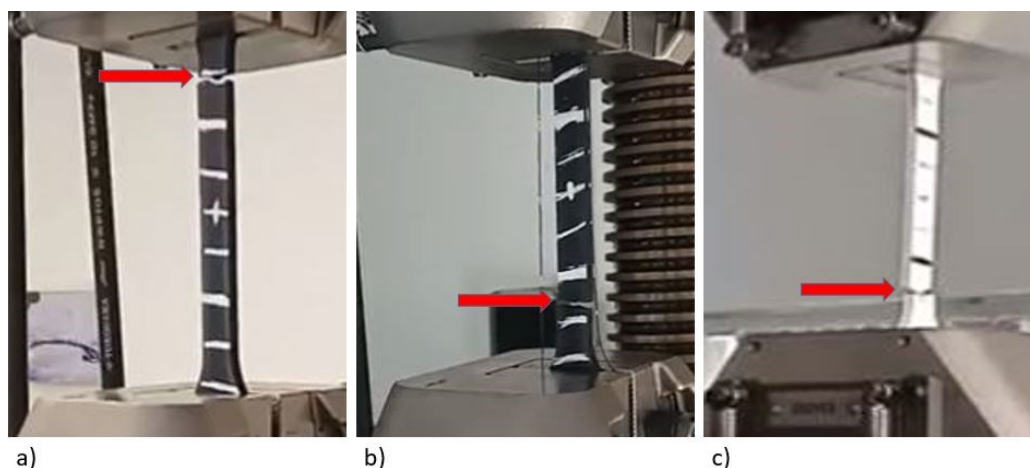
	Tensão de flexão (MPa)	Deformação sob Flexão (%)
Identificação	$\sigma_f = 3PL/2bd^2$	$\epsilon_f = 6Dd/L^2$
CP1 -PLA	70,45	3,93
CP2 -PLA	83,62	3,25
CP3 -GPLA	86,66	3,86
CP4 -GPLA	114,06	3,54

3.7 Ensaio de tração

No ensaio de tração, duas garras realizam força de compressão nas bordas das amostras e em seguida aplicam uma carga de tração ao longo do eixo horizontal, indicado na Figura 29, de tal forma que a amostra sofre apenas tensão normal. Devido a variação de cotas e a espessura ser a mesma ao longo de todo o corpo, a região de menor altura acaba contendo menor área e devido a isso espera-se que ocorra a falha sobre esta região, antes de iniciar a variação de medida com os raios de curvatura.

A carga aplicada sobre a amostra é controlada pela velocidade de afastamento das garras que foi de 5 mm/min tanto para o PLA e o GPLA. Este valor de velocidade é especificado pela norma (ASTM: D638-14, 2014) e está relacionado ao tipo de amostra que será ensaiado. No caso presente trabalho, as amostras são do tipo 1 e de classificação rígida e semirrígida. As Figura 29 a, b e c mostram o momento de falha do PLA e GPLA durante o ensaio de tração.

Figura 29 – Fratura dos ensaios de tração



Legenda: a) GPLA-2; b) GPLA-1; c) PLA-2.

Durante o ensaio de tração das amostras impressas, observou-se o rompimento dentro da região esperada, sendo que a amostra GPLA-2 sofreu descolamento de duas linhas de impressão ao longo da sua maior dimensão antes da falha definitiva.

O Gráfico 4 e a Tabela 16 mostram os dados obtidos no ensaio de tração. No Gráfico 4 é bastante visível que a deformação até a ruptura foi bastante influenciada pela adição de grafeno. Foi possível observar que os valores registrados de

deformação até a ruptura na Tabela 13 mostram uma redução de 40,19% reduzindo a ductilidade do PLA opondo-se ao resultado obtido por (VALAPA, PUGAZHENTHI e KATIIYAR, 2015). Neste artigo ocorreu uma melhora da ductilidade em 53% com adição de grafeno em 0,1% de peso. A região elástica é visível pois o ângulo de inclinação da reta é superior nas amostras contendo grafeno e caracteriza aumento do módulo de elasticidade. Pela comparação na Tabela 16, ocorreu um aumento de 22,32%. O coeficiente de Poisson registrado chama bastante atenção o fato que houve um aumento de 76,47% devido a presença de grafeno caracterizando uma mudança brusca na capacidade de deformação nas direções ortogonais das quais as cargas são aplicadas, neste caso nas direções ortogonais a carga de tração.

Gráfico 4 – Curva tensão deformação de tração.

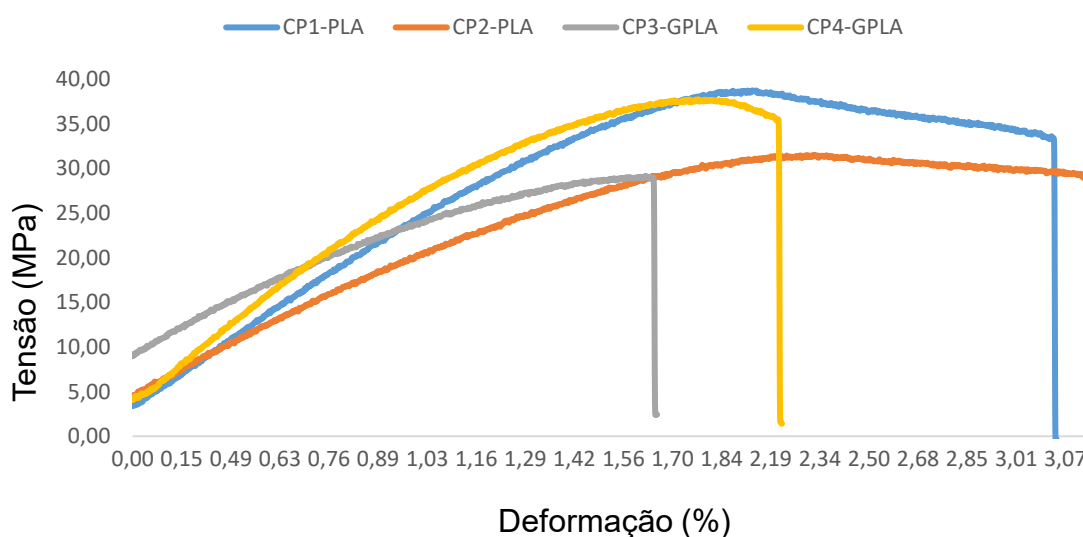


Tabela 16 – Dados obtidos no ensaio de tração.

Nome	Força máxima de tração	Limite de resistência à tração	Módulo de elasticidade	Escoamento	Deformação até ruptura	Tensão de ruptura	Poisson
Parâmetros	Cálculo de áreas completas	Cálculo de áreas completas	Força 0,8 - 1 kN	0,2%	Sensibilidade: 10	Sensibilidade: 10	Força 0,2-1,2 kN
Unidade	kN	MPa	N/mm ²	MPa	%	MPa	
CP1 -PLA	1,54	38,74	2464,66	38,24	3,30	33,32	0,26
CP2 -PLA	1,28	31,51	2218,56	26,17	3,07	29,58	0,25
CP3 -GPLA	1,26	29,17	2916,35	23,48	1,57	29,01	0,48
CP4 -GPLA	1,68	37,76	2811,97	35,36	2,24	34,82	0,42
Variação do GPLA para o PLA	4,26%	-4,73%	22,32%	-8,65%	-40,19%	1,48%	76,47%

CONCLUSÕES

A caracterização por RAMAN confirmou a estrutura química de PLA e de grafeno multicamadas no nanocompósito GPLA. O Raman aplicado sobre as trilhas desgastadas durante os ensaios tribológicos constataram aumentos de defeitos porque apresentaram níveis superiores dos picos das bandas D comparados as caracterizações das amostras após a impressão. As larguras das bandas 2D mantiveram-se em torno de 80 cm^{-1} não havendo alteração após os esforços aplicados.

O uso do MEV permitiu identificar estruturas tubulares, em escala nanométrica e nas amostras de GPLA, e presenças de “rugos” na topografia da amostra constando que o acabamento da superfície das amostras impressas não são lisas devido à alta condutividade térmica do grafeno garantindo maior taxa de redução de temperatura após a deposição de material e nucleação para flocos de grafeno em comparação ao PLA.

Os ensaios tribológicos demonstraram que adição de grafeno à matriz de PLA reduz o COF justificado pela camada protetora de tribofilme de grafeno formada devido ao aumento de temperatura adquirida pela geração de energia mecânica durante o atrito entre as superfícies da esfera e a superior da amostra.

Os ensaios preliminares de microdureza demonstraram que a introdução de grafeno reduz a dureza da matriz de PLA e a redução de espessura de camada na amostra de GPLA contribui para tal. A dureza média calculada para o PLA diante toda as combinações de parâmetros de impressão e variação de carga durante o processo de indentação é $17,81 \pm 0,97 \text{ HV}$. Os dados de microdureza foram analisados pela ANOVA devido a quantidade de dados obtidos de 120 amostras, cada qual com 10 indentações, totalizando 1200 indentações. A ANOVA aplicada é de fator triplo, pois a carga foi considerada irrelevante para variação de microdureza segundo as linhas de Meyer, sendo avaliado densidade de preenchimento, padrão de preenchimento e espessura de camada. O resultado da Anova aponta que cada parâmetro observado separadamente demonstra relevância rejeitando a hipótese nula, sendo a espessura a mais relevante observada separadamente. Nas interações dois a dois, a combinação espessura de camada e padrão de preenchimento não possui relevância enquanto as outras duas combinações rejeitam a hipótese nula, dando destaque para

a combinação densidade de preenchimento e padrão de preenchimento com maior nível de relevância dos resultados da ANOVA, cujo valor de p é $3,13 \times 10^{-6}$. A interação tripla apresentou relevância sobre a média de microdureza. O teste de Tukey reforçou a relevância sobre os parâmetros de impressão convergindo para aqueles que apresentaram maiores valores de microdureza. Comparando os valores máximos de microdureza e analisando o consumo de filamento e tempo para a confecção de cada amostra foi constatado que a melhor combinação é espessura de camada 0,2 mm, padrão de preenchimento grade e densidade de preenchimento de 40% resultando em uma dureza de 20,16 HV com tempo de impressão de 9 minutos e 43 segundos consumindo 879 mm de filamento por amostra. A combinação ótima dos parâmetros concede uma melhoria de 13,19% de dureza comparado a média de dureza do PLA.

Os ensaios de compressão mostram que a presença de grafeno melhorou consideravelmente a matriz de PLA. Além disso, mostrou que as falhas ocorreram no descolamento das paredes com o preenchimento interno da amostra.

O grafeno melhorou consideravelmente as propriedades da matriz de PLA diante os ensaios de flexão e alterou fortemente a característica do modelo de fratura deixando de ser por descolamento entre as camadas impressas para comportamento frágil.

No ensaio de tração, o grafeno depreciou a ductilidade e aprimorou o módulo de elasticidade e coeficiente de *Poisson* da matriz.

TRABALHOS FUTUROS

No campo de manufatura aditiva pode ser feita a análise de outros parâmetros de impressão e um estudo acerca da interação deles sobre as propriedades mecânicas.

Quanto as propriedades mecânicas estudadas de compressão, flexão, tração e COF podem ser realizados mais ensaios, com objetivo de gerar uma amostragem suficiente para analisar estatisticamente os dados.

No âmbito térmico, pode ser a realização de uma análise termogravimétrica tanto do PLA quanto GPLA.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, M. K. Additive Manufacturing: Advances in Trends and Technology. **Turkish Journal of Computer and Mathematics Education**, v. 12, p. 452-458, 2021. doi:10.17762/turcomat.v12i1S.1903
- ARIF, M. F. et al. Multifunctional performance of carbon nanotubes and graphene nanoplatelets reinforced PEEK composites enabled via FFF additive manufacturing. **Composites Part B: Engineering**, v. 184, p. 107625, 2020. doi:10.1016/j.compositesb.2019.107625
- ASHTANKAR, K. M.; KUTHE, D. A. M.; RATHOUR, B. S. Effect of build orientation on mechanical properties of rapid prototyping (FUSED DEPOSITION MODELLING) made acrylonitrile butadiene styrene (ABS) parts. **European Mechanical Science**, v. 5, n. 3, p. 116-120, 2021. doi:10.1115/imece2013-63146
- ASTM: D638-14. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. [S.I.]. 2014. doi:10.1115/imece2013-63146
- ASTM:D695-15. **Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics**. [S.I.]. 2015. doi:10.1520/D0695-15
- ASTM:D790-02. **Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**. [S.I.]. 2002. doi:10.1520/D0790-02
- ASTM:E384-17. **Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials**. [S.I.]. 2017. doi:10.1520/E0384-17
- AUMNATE, C. et al. Reinforcing polypropylene with graphene-poly(lactic acid) microcapsules for fused-filament fabrication. **Materials & Design**, v. 198, p. 109329, 2021. doi:10.1016/j.matdes.2020.109329
- BARRIOS, J. M.; ROMERO, P. E. Improvement of Surface Roughness and Hydrophobicity in PETG Parts Manufactured via Fused Deposition Modeling (FDM): An Application in 3D Printed Self-Cleaning Parts. **Materials**, v. 12, n. 15, p. 2499, 2019. doi:10.3390/ma12152499
- BATAKLIEV, T. Evaluation of the macromechanical properties of PLA-based nanocomposites by means of three-point bending method. **Journal of Theoretical and Applied Mechanics**, v. 51, n. 1, p. 22-34, 2021.
- BISMARCK, A. et al. Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; surface properties and the water uptake behavior. **Polymer composites**, v. 23, n. 5, p. 872--894, 2002. doi:10.1002/pc.10485
- BUSTILLOS, J. et al. Integration of graphene in poly(lactic) acid by 3D printing to develop creep and wear-resistant hierarchical nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 23, n. 2, p. 195-206, nov. 2019. doi:10.1002/pc.2442

CAMPBELL, T. et al. Could 3D printing change the world. **Technologies, Potential, and Implications of Additive Manufacturing**, Atlantic Council, Washington, DC, v. 3, 2011.

CELEBI, K. et al. Ultimate Permeation Across Atomically Thin Porous Graphene. **Science**, v. 344, n. 6181, p. 289--292, 2014. doi:10.1126/science.1249097.

CEYHAN, J. A.; JOHNSON, G. H.; LEPE, X. The effect of tray selection, viscosity of impression material, and sequence of pour on the accuracy of dies made from dual-arch impressions. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 90, n. 2, p. 143-149, 2003. doi:10.1016/S0022-3913(03)00276-2.

CHADHA, A. et al. Effect of fused deposition modelling process parameters on mechanical properties of 3D printed parts. **World Journal of Engineering**, 2019. doi:10.1108/WJE-09-2018-0329

CHARTARRAYAWADEE, W. et al. Fabrication of poly (lactic acid)/graphene oxide/stearic acid composites with improved tensile strength. **Polymer composites**, v. 38, p. 2272-2282, 2017. ISSN 10. doi:10.1002/pc.23809.

CHOI, J. et al. Graphene bioelectronics. **Biomedical Engineering Letters**, v. 3, p. 201-208, 2013. doi:10.1007/s13534-013-0113-z.

CRUMP, S. S. **Fast, precise, safe prototypes with FDM**. Winter Annual Meeting of the American Society of Mechanical Engineers. Atlanta: [s.n.]. 1991. p. 53-60.

DIZON, J. R. C. et al. Mechanical characterization of 3D-printed polymers. **Additive Manufacturing**, v. 20, n. Elsevier, p. 44--67, 2018. doi:10.1016/j.addma.2017.12.002.

DUQUE, J. I. A.; GARCIA, J. L.; ARELLANO, J. L. H. Additive manufacturing using Fused Filament Fabrication: evolution and trends, 2021. doi:10.21203/rs.3.rs-234581/v1.

FAGGIO, G. et al. Recent advancements on the CVD of graphene on copper from ethanol vapor. **Multidisciplinary Digital Publishing Institute**, v. 6, n. 1, p. 14, 2020. doi:10.3390/c6010014;

FENG, L.; WANG, Y.; WEI, Q. PA12 Powder Recycled from SLS for FDM. **Polymers**, v. 11, n. 4, p. 727, 2019. doi:10.3390/polym11040727.

FERRARI, A. C. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. **Physical Review Letters**, v. 97, p. 187401, 3 nov. 2006. 10.1103/PhysRevLett.97.187401.

FLOWERS, P. F. et al. 3D printing electronic components and circuits with conductive thermoplastic filament. **Additive Manufacturing**, v. 18, p. 156-163, 2017. doi:10.1016/j.addma.2017.10.002;

FOSTER, C. W. et al. 3D Printed Graphene Based Energy Storage Devices. **Scientific Reports**, v. 7, p. 1-11, mar. 2017. ISSN 1. doi:10.1038/srep42233.

GAVALI, V. C.; KUBADE, P. R.; KULKARNI, H. B. Mechanical and Thermo-mechanical Properties of Carbon fiber Reinforced Thermoplastic Composite Fabricated Using Fused Deposition Modeling Method. **Materials Today: Proceedings**, v. 22, p. 1786-1795, 2020. doi:10.1016/j.matpr.2020.03.012.

GOSWAMI, A. et al. Fe(0)-embedded thermally reduced graphene oxide as efficient nanocatalyst for reduction of nitro compounds to amines. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 122469, 2020. doi:10.1016/j.cej.2019.122469

GRAPHENE Council, Manchester, 17 Abril 2015.

GUERMOUNE, A. et al. Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol and propanol precursors. **Carbon**, v. 49, n. 13, p. 4204--4210, 2011. doi:10.1016/j.carbon.2011.05.054.

GUO, H.; LV, R.; BAI, S. Recent advances on 3D printing graphene-based composites. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 2, p. 101-115, 2019. doi:10.1016/j.nanoms.2019.03.003.

HAMAD, K. et al. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. **Express Polymer Letters**, v. 9, n. 5, p. 435-455, 2015. doi:10.3144/expresspolymlett.2015.42.

HE, X. et al. Layer-by-layer assembly deposition of graphene oxide on poly (lactic acid) films to improve the barrier properties. **High Performance Polymers**, v. 27, p. 318-325, 2015. ISSN 3. doi:10.1177/0954008314545978.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339--1339, 1958. doi:10.1021/ja01539a017

ISO/PWI:23359. **Nanotecnologias - Caracterização química do grafeno em pós e suspensões**. International Organization for Standardization Technical Specification. [S.I.]. 2021.

ISO/TS:21356-1. **Nanotechnologies — Structural characterization of graphene — Part 1: Graphene from powders and dispersions**. International Organization for Standardization Technical Specification. [S.I.]. 2021.

ISO/TS:80004-13. **Nanotechnologies - Vocabulary - Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials**. International Organization for Standardization Technical Specification. [S.I.]. 2017.

J.RAY, J.; C.KIRKPATRICK, T.; E.RUTLEDGE, R. Cyclic Fatigue of EndoSequence and K3 Rotary Files in a Dynamic Model. **Journal of Endodontics**, v. 33, n. 12, p. 1469-1472, Dezembro 2007. doi:10.1016/j.joen.2007.07.041

JAVAZMI, F. T.; NOOSHABADI, M. S.; MALEH, H. K. 3D reduced graphene oxide/FeNi₃-ionic liquid nanocomposite modified sensor; an electrical synergic effect for development of tert-butylhydroquinone and folic acid sensor. **Composites Part B: Engineering**, v. 172, p. 666--670, 2019. doi:10.1016/j.compositesb.2019.05.065

JIANG, D. Recent progresses in the phenomenological description for the indentation size effect in microhardness testing of brittle ceramics. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 1, n. 1, p. 38-49, 2012. doi:10.1007/s40145-012-0004-2

JOSHI, S. R. et al. Low cost synthesis of reduced graphene oxide using biopolymer for influenza virus sensor. **Materials Science & Engineering: C**, v. 108, p. 110465, 2020. doi:10.1016/j.msec.2019.110465

JURAČKA, D.; KAWULOK, M. Analysis of the behaviour of 3D samples printed by FFF/FDM technologies under bending stress with a focus on infill. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 1, p. 012041, 2021. doi:10.1088/1757-899X/1209/1/012041

KUCINSKIS, G.; BAJARS, G.; KLEPERIS, J. Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review. **Journal of Power Sources**, v. 240, p. 66-79, 2013. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.03.160

KUMAR, A.; SHARMA, K.; DIXIT, A. R. A review on the mechanical properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene. **Carbon Letters**, v. 31, n. 2, p. 149-165, 2021. doi:10.1007/s42823-020-00161-x

LARSST»HLE; SVANTEWOLD. Analysis of variance (ANOVA). **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 6, n. 4, p. 259-272, Novembro 1989. doi:10.1016/0169-7439(89)80095-4

LI, D. et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. **Nature nanotechnology**, v. 3, n. 2, p. 101--105, 2008. doi:10.1038/nnano.2007.451

LI, H. et al. Influence of equal channel angular pressing on the properties of polylactic acid. **Polymer Engineering & Science**, v. 58, n. 5, p. 665-672, 2018. doi:10.1002/pen.24597

LIU, Z.; LEI, Q.; XING, S. Mechanical characteristics of wood, ceramic, metal and carbon fiber-based PLA composites fabricated by FDM. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 5, p. 3741-3751, 2019. doi:10.1016/j.jmrt.2019.06.034

LU, Y. et al. Nitrogen-Doped Graphene Materials for Supercapacitor Applications. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, p. 1134-1144, 2014. doi:10.1166/jnn.2014.9102

MARTÍNEZ, L. M. P. et al. Nanotubos e Grafeno: Os primos mais jovens da família do carbono! **Instituto Politécnico de Bragança**, 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10198/8300>>.

MIYATA, Y. et al. A simple alcohol-chemical vapor deposition synthesis of single-layer graphenes using flash cooling. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 26, p. 263105, 2010. doi:10.1063/1.3458797

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012. doi:10.1002/9781118147634

MURARIU, M.; DUBOIS, P. PLA composites: From production to properties. **Elsevier**, p. 17-46, 2016. doi:10.1016/j.addr.2016.04.003

NORAZLINA, H.; Y.KAMAL. Graphene modifications in polylactic acid nanocomposites: a review. **Polymer Bulletin**, v. 72, p. 931-961, 2015. ISSN 4. doi:10.1007/s00289-015-1308-5

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666--669, 2004. doi:10.1126/science.1102896

PALENZUELA, C. L. M. et al. 3D-Printed Graphene/Polylactic Acid Electrodes Promise High Sensitivity in Electroanalysis. **Analytical Chemistry**, 2018. doi:10.1021/acs.analchem.8b00083

PATEL, A.; TAUFIK, M. Nanocomposite materials for fused filament fabrication. **Materials Today: Proceedings**, v. 47, p. 5142-5150, 2021. doi:10.1016/j.matpr.2021.05.438

PERREAULT, L. L. et al. Spray-Dried Mesoporous Mixed Cu-Ni Oxide@Graphene Nanocomposite Microspheres for High Power and Durable Li-Ion Battery Anodes. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 35, p. 1802438, Dezembro 2018. doi:10.1002/aenm.201802438

PICKERING, K. L.; EFENDY, M. G. A.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 98--112, 2016. doi:10.1016/j.compositesa.2015.08.038

PINHO, A. C.; PIEDADE, A. P. Influence of Build Orientation, Geometry and Artificial Saliva Aging on the Mechanical Properties of 3D Printed Poly(ϵ -caprolactone). **Materials**, v. 14, n. 12, p. 3335, 2021. doi:10.3390/ma14123335

PRZEKOP, R. E. et al. Graphite Modified Polylactide (PLA) for 3D Printed (FDM/FFF) Sliding Elements. **Polymers**, v. 12, n. 6, p. 1250, 2020. doi:10.3390/polym12061250

QIN, Z. et al. **The mechanics and design of a lightweight three-dimensional graphene assembly**. [S.l.]: American Association for the Advancement of Science, v. 3, 2017. ISBN 1. doi:10.1126/sciadv.1601536

R DEVELOPMENT CORE TEAM (2009). R: A language and environment for statistical computing. **R Foundation for Statistical Computing**, Vienna, Austria. Disponível em: <ISBN 3-900051-07-0, <http://www.R-project.org>>. Acesso em: 19 maio 2021. doi:ISBN 3-900051-07-0

RAMESH, M.; PANNEERSELVAM, K. Mechanical investigation and optimization of parameter selection for Nylon material processed by FDM. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, n. 19, p. 9303-9307, 2021. doi:10.1016/j.matpr.2020.02.697

RAQUEZ, J.-M. et al. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10-11, p. 1504--1542, 2013. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly (lactic acid) modifications. **Progress in polymer science**, v. 35, n. 3, p. 338--356, 2010. doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003

RAYEGANI, F.; ONWUBOLU, G. C. Fused deposition modelling (FDM) process parameter prediction and optimization using group method for data handling (GMDH) and differential evolution (DE). **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 73, n. 1-4, p. 509-519, 2014. doi: 10.1007/s00170-014-5835-2

ROMANI, E. C. et al. Graphene Grown by Chemical Vapour Deposition on Steel Substrates: Friction Behaviour. **Tribology Letters**, v. 65, n. 3, p. 1--9, 2017. doi:10.1007/s11249-017-0879-8

ROMANI, E. C. et al. Synthesis and characterization of polyurethane/reduced graphene oxide composite deposited on steel. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 15, n. 6, p. 1371-1377, 2018. doi:10.1007/s11998-018-0088-x

SAID, Z. et al. Stability, thermophysical and electrical properties of synthesized carbon nanofiber and reduced-graphene oxide-based nanofluids and their hybrid along with fuzzy modeling approach. **Pwer Technology**, v. 364, p. 795--809, 2020. doi:10.1016/j.powtec.2020.02.026

SCHEFFÉ, H. **The Analysis of Variance**. [S.I.]: John Wiley & Sons, 1959.

SHAFAT, A.; ASHTIANI, H. R. Influence processing parameters of FDM 3D printer on the mechanical properties of ABS Parts. **Indian Journal of Engineering and Materials Sciences (IJEMS)**, v. 28, n. 3, p. 250--257, 2021.

SHAO, Y. et al. Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review. **Electroanalysis**, v. 22, n. 10, p. 1027-1036, 2010. doi:10.1002/elan.200900571

SINGH, V. et al. Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in materials science**, v. 56, n. 8, p. 1178--1271, 2011. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.03.003

SOAM, A. et al. Development of paper-based flexible supercapacitor: Bismuth ferrite/graphene nanocomposite as an active electrode material. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 813, p. 152145, 2020. doi:10.1016/j.jallcom.2019.152145

SOLOMON, I. J.; SEVEL, P.; GUNASEKARAN, J. A review on the various processing parameters in FDM. **Materials Today : Proceedings**, v. 37, p. 509-514, 2021. doi:10.1016/j.matpr.2020.05.484

SYRLYBAYEV, D. et al. Optimisation of Strength Properties of FDM Printed Parts—A Critical Review. **Polymers**, v. 13, n. 10, p. 1587, 2021. doi:10.3390/polym13101587

TEHRANI, Z. et al. Generic epitaxial graphene biosensors for ultrasensitive detection of cancer risk biomarker. **2D Materials**, v. 1, p. 025004, 2014. ISSN 2. doi:10.1088/2053-1583/1/2/025004

TOKIWA, Y.; CALABIA, B. P. Biodegradability and biodegradation of poly (lactide). **Applied microbiology and biotechnology**, v. 72, n. 2, p. 244--251, 2006. doi:10.1007/s00253-006-0488-1

VAEZI, M.; SEITZ, H.; YANG, S. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 67, n. Springer, p. 1721--1754, 2013. doi:10.1007/s00170-012-4605-2

VALAPA, R. B.; PUGAZHENTHI, G.; KATIYAR, V. Effect of graphene content on the properties of poly(lactic acid) nanocomposites. **RSC Adv**, v. 5, n. 36, p. 28410-28423, 2015. doi:10.1039/c4ra15669b

VESCOVI, J. D. Impact of maximum speed on sprint performance during high-level youth female field hockey matches: Female Athletes in Motion (FAiM) study. **International Journal of Sports Physiology and Performance**, v. 4, p. 621-626, 2014. doi:10.1123/ijspp.2013-0263

VIDAKIS, N. et al. A comprehensive investigation of the mechanical behavior and the dielectrics of pure polylactic acid (PLA) and PLA with graphene (GnP) in fused deposition modeling (FDM). **International Journal of Plastics Technology**, v. 23, n. 2, p. 195-206, 2019. doi:10.1007/s12588-019-09248-1

WALLACE, P. R. The Band Theory of Graphite. **Physical Review**, v. 71, n. 9, p. 622-634, 1947. doi:10.1103/PhysRev.71.622

WAN, C.; CHEN, B. Reinforcement and interphase of polymer/graphene oxide nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 8, p. 3637-3646, 2012. doi:10.1039/c2jm15062j

WANG, J. et al. Tribological characteristics of graphene as grease additive under different contact forms. **Elsevier**, v. 127, n. Tribology International, p. 457-460, 23 jun. 2018. doi:10.1016/j.triboint.2018.06.026

WANG, L. et al. Mono-dispersed Ag/Graphene nanocomposite as lubricant additive to reduce friction and wear. **Tribology International**, v. 146, p. 106228, 2020. doi:10.1016/j.triboint.2020.106228

WANG, P. et al. Effects of FDM-3D printing parameters on mechanical properties and microstructure of CF/PEEK and GF/PEEK. **Chinese Journal of Aeronautics**, v. 34, n. 9, p. 236-246, 2021. doi:10.1016/j.cja.2020.05.040

WOHLERS, T.; GORNET, T. History of additive manufacturing. **Wohlers report**, v. 24, p. 118, 2014. Disponivel em: <<http://www.wohlersassociates.com/history2016.pdf>>.

YANG, L. et al. Effects of carbon nanotube on the thermal, mechanical, and electrical properties of PLA/CNT printed parts in the FDM process. **Synthetic Metals**, v. 253, p. 122-130, 2019. doi:10.1016/j.synthmet.2019.05.008

YASIN, G. et al. Effect of surfactant concentration in electrolyte on the fabrication and properties of nickel-graphene nanocomposite coating synthesized by electrochemical

co-deposition. **RSC advances**, v. 8, n. 36, p. 20039--20047, 2018.
doi:10.1039/c7ra13651j

ZAMFIROVA, G.; DIMITROVA, A. Some methodological contributions to the Vickers microhardness technique. **Polymer Testing**, v. 19, n. 5, p. 533-542, 2000.
doi:10.1016/S0142-9418(99)00023-9

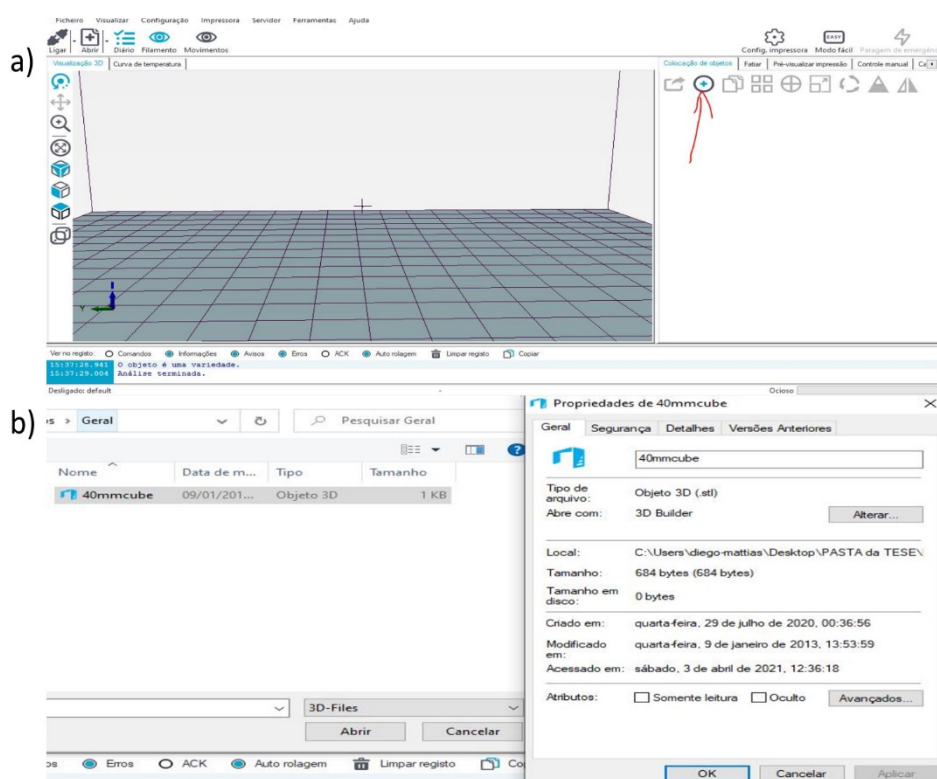
APÊNDICE – Repetier-Host V 2.1.6

O *software Repetier-Host V2.1.6*, desenvolvido pela *Hot-World GmbH & Co. KG*, no modelo *open-source* foi utilizado para o controle dos parâmetros de impressão para as amostras estudadas.

Com o objetivo de inserir um desenho, no *software*, e posteriormente imprimi-lo será descrito os passos a seguir:

- 1) Abrir o programa;
- 2) Ir no botão “adicionar objetos” figurado pelo símbolo “+” localizado na parte superior direita, conforme a Figura 30 e realizar o download do desenho desejado, desde que o mesmo possua um formato *.stl* e apertar o botão abrir.

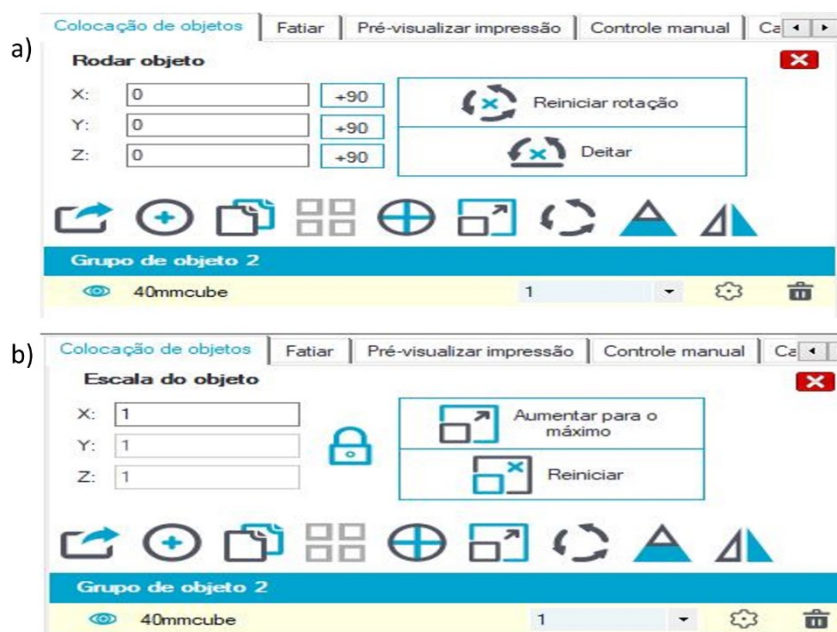
Figura 30 – Adição de arquivos



Legenda: a) Adicionar objeto no *software Repetier-Host 2.1.6*. b) Propriedades do arquivo.

3) Após inserir o desenho no programa é necessário conferir a escala e angulação do objeto com relação a mesa de impressão garantindo o controle das dimensões da amostra e a angulação da figura com relação ao bico e mesa, neste caso podendo controlar a direção preferencial da impressão com relação ao eixo cartesiano. Isto deve ser visto no botão “escala do objeto” cujo atalho é a letra “S” e no botão “rodar objeto” cujo atalho é a letra “R”. A Figura 31 ilustra a situação.

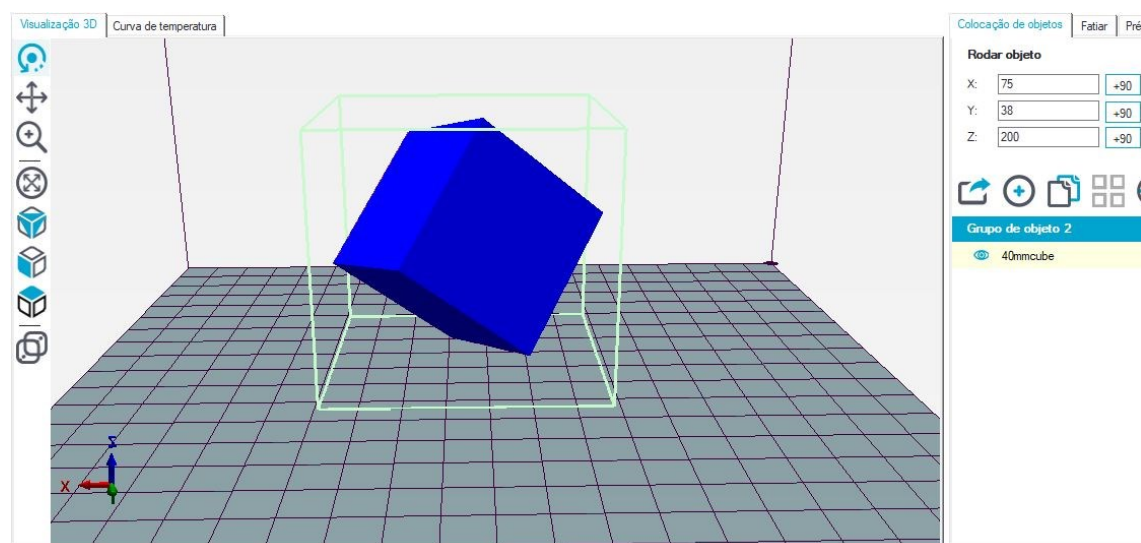
Figura 31 – Botão colocação de objetos



Legenda: a) Tela para configuração de rotação de objetos com relação aos eixos cartesianos; b) Tela para configuração da escala do objeto.

4) No botão de escala do objeto, os números 1 vistos relacionados aos eixos X, Y e Z indicam que o objeto está com 100% das cotas advindas do desenho, ao qual foi realizado o download, e através destes números é possível aumentar ou diminuir com base das medidas base, isto é, pode-se imprimir objetos de tamanho menores ou maiores com apenas um desenho base, desde que seja inserido o valor correto para a obtenção da medida final. O botão “rodar objeto” permite girar o objeto com relação aos eixos cartesianos conforme a Figura 32.

Figura 32 – Cubo rotacionado em relação ao eixo X em 75°, ao eixo Y 38° e ao eixo Z 200°



5) O botão “fatiar” é utilizado para a configuração dos parâmetros de impressão. O botão fatiador no *Repetier-Host* 2.1.6 possui três opções: CuraEngine, Slic3r e PrusaSlicer. Cada um dos fatiadores oferecem recursos únicos para configuração dos parâmetros e apresentam uma tela e recursos diferentes para o estudo da impressão. Neste trabalho foi utilizado o CuraEngine. Esse fatiador possui uma tela que permite a variação de alguns dados bastante importantes na confecção de peças e amostras como a Figura 33.

Figura 33 – Tela do botão fatiar



Na aba qualidade é definido o valor da espessura de camada. Já na aba tipo de aderência é definido se haverá ou não camada extra para auxiliar aderência do corpo impresso. Há três opções neste fatiador: nenhum, aba “*brim*” e jangada “*raft*”. A opção *brim* acrescenta uma única camada com área grande em volta do objeto gerando contato apenas com as bordas da superfície de contato entre o objeto e a mesa, a qual poderá ser removida posteriormente, sem esforço. Essa opção é útil se o objeto se deforma nas arestas e possui pequenas dimensões. Já a opção *raft* é para a criação de camadas que serão depositadas abaixo do objeto cujo objetivo é evitar que ocorra problemas com mal nivelamento e empenamento nas bordas devido à pouca aderência entre a superfície da primeira camada com a mesa, sendo o *raft* a região inferior de área superior que contém a região da primeira camada impressa da amostra. Esta opção é útil caso haja vazio entre a primeira camada do objeto com relação a mesa de impressão, quando o objeto possui pequenos apoios gerando baixa aderência podendo movimentar a peça durante o processo de impressão e auxiliar à aderência da peça quando é utilizado um material que possui baixa aderência com a mesa da impressora.

O botão “tipo de suporte” contém três opções que são: “nenhum”, “a tocar na cama” e “em toda parte”. A opção “nenhum” é o não uso de suporte. “A tocar

na cama” é usado suporte nas regiões que tocam a mesa. “Em toda parte” é utilizado suporte em toda estrutura. Os suportes devem ser utilizados em geometrias que possam tombar ou não possuem apoios inferiores, como o próprio volume impresso.

A barra de velocidade serve para gerar um controle rápido entre a configuração de mínimo e máximo selecionados.

A barra de enchimento é para controle da densidade de preenchimento que será aplicado ao objeto.

6) No botão configuração é possível configurar todos os parâmetros que serão aplicados ao objeto como a velocidade de impressão para todas as regiões importantes do objeto final, definição da espessura de camada padrão para a primeira e sucessivas. Somado a isso, é possível definir parâmetros relacionados ao filamento como fluxo, temperatura do cabeçote e da mesa além de velocidade de resfriamento, caso haja na impressora. Após toda configuração definida é possível salvá-lo para agilizar futuros trabalhos e garantir o uso dos mesmos parâmetros. Na Figura 34 é possível visualizar.

Figura 34 – Tela do botão de configuração

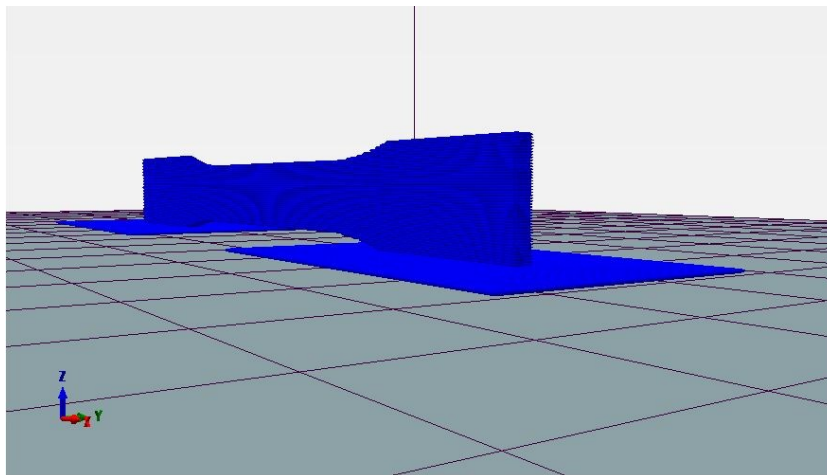
a

b

Legenda: a) Configuração dos parâmetros de impressão. b) Configuração dos parâmetros do filamento.

7) Por fim, usa-se o botão “fatiar com CuraEngine” gerando a imagem 3D de como será o objeto impresso, a qual é vista na aba “pré-visualizar impressão”. A Figura 35 ilustra um corpo de prova para ensaio de tração com tipo de aderência *brim* e nenhum tipo de suporte.

Figura 35 – Exemplificação de um corpo de prova de tração fatiado com aderência tipo brim



8) Por fim, deve-se conferir se o botão “ligar” está ativo garantindo a conexão da impressora ao computador que estiver com o *software* e dá o comando “impressão” na aba pré-visualizar impressão conforme a Figura 36.

Figura 36 – Localizando o botão de impressão e de confirmação de ligação da impressora

