

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Heloisa Kirchner Feldhaus

**CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURAS E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS
COMERCIAIS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) PRODUZIDOS PELA TÉCNICA DE
FABRICAÇÃO DE FILAMENTOS FUNDIDOS**

**Florianópolis – SC
2023**

**CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURAS E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS
COMERCIAIS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) PRODUZIDOS PELA TÉCNICA DE
FABRICAÇÃO DE FILAMENTO FUNDIDOS**

Trabalho de Curso submetido à Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Sob a orientação do Professor Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra e do coorientador Dr. Leonardo Santana.

Heloisa Kirchner Feldhaus

**CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURAS E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS
COMERCIAIS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) PRODUZIDOS PELA TÉCNICA DE FABRICAÇÃO
DE FILAMENTO FUNDIDOS**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de bacharel em engenharia de materiais e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 04 de julho de 2023.

Coordenação do Curso

Presidente da banca

Dr. Prof.(a) Guilherme Mariz de Oliveira Barra,
Orientador(a)

Banca examinadora

Dr. Leonardo Santana,
Instituto Hercílio Randon

Dr. Prof.(a) Henrique Takashi Idogava,
Universidade Federal do Vale do São Francisco



Dra. Sílvia Daniela Araújo da Silva Ramôa,
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, expresso minha gratidão a Deus, que está sempre presente em minha vida, guiando-me e fortalecendo-me em todos os momentos.

Gostaria de agradecer profundamente à minha família, que tem sido meu pilar de apoio, me incentivando e ajudando a superar os desafios durante minha graduação. Sua presença e suporte foram essenciais para minha jornada acadêmica.

Não posso deixar de mencionar o professor Guilherme Mariz de Oliveira Barra, por ter me proporcionado essa oportunidade de desenvolver este trabalho. Sua confiança em mim e seus ensinamentos foram fundamentais para o meu crescimento profissional.

Também quero expressar minha gratidão ao meu coorientador, Leonardo Santana, pela paciência, disposição e valiosas contribuições em todo o projeto. Sua orientação foi essencial para o sucesso deste trabalho.

Por fim, desejo agradecer a todos os meus colegas e amigos da graduação que estiveram ao meu lado durante toda essa trajetória. Sua amizade, apoio e encorajamento foram inestimáveis, motivando-me a perseverar e alcançar meus objetivos.

A todos os mencionados, meu sincero agradecimento por fazerem parte dessa jornada e por contribuírem para o meu crescimento pessoal e acadêmico.

RESUMO

A Fabricação por Filamentos Fundidos (FFF) expandiu as relações entre diferentes níveis de usuários e a Impressão 3D por extrusão, através de equipamentos de baixo custo e código aberto, somados a um conceito de “open material”. Este último consiste na capacidade das impressoras em operarem com materiais de diferentes fornecedores, o que garantiu, além da liberdade de escolha e a redução de custo, o acesso a um vasto catálogo de filamentos termoplásticos, incluindo os compósitos. A incorporação de cargas na composição dos filamentos vem aumentando a aplicabilidade da tecnologia FFF, seja na produção de modelos estéticos ou de peças com diferentes propriedades tecnológicas. Em contrapartida, os benefícios das alterações na composição dos polímeros conflitam com a pouca informação dos fabricantes sobre a capacidade de impressão dos materiais, ocasionado, muitas vezes, problemas na qualidade final dos produtos. Diante deste cenário, foi realizado um estudo para avaliar a influência de três tipos de cargas (cimento, fibra de carbono e elemento condutor de eletricidade) nas propriedades térmicas, químicas, mecânicas à tração, densidade e porosidade de amostras impressas em filamentos comerciais compósitos com matriz de Poli(ácido láctico) (PLA). Os resultados dessas análises foram comparados com as respostas obtidas com um grupo controle fabricado em PLA/Natural. Todas as amostras foram impressas em condições isoparamétricas. Portanto, nas propriedades térmicas no quesito de temperatura de fusão e temperatura de transição vítrea, os filamentos não apresentaram grandes variações para estas diferentes cargas. Com relação ao grau de cristalinidade, o filamento natural apresentou os melhores resultados, seguido do PLA/Condutor. Este por sua vez, apresentou um percentual maior de aditivos na sua composição. As diferentes cargas mostraram pouca interferência na variação das propriedades térmicas e viscoelásticas, densidade e porosidade das peças. Por outro lado, afetaram de forma significativa o comportamento mecânico. O filamento com carga de cimento apresentou melhores resultados relacionados às propriedades mecânicas, com respostas próximas ao natural, e valores de tensão máxima à tração e módulo de Young, respectivamente, três e duas vezes maiores que os alcançados nas peças com PLA/Condutor, estas com os piores resultados. Evidências mostram a necessidade de uma parametrização própria para cada filamento em função das suas cargas, independente se o polímero base é o mesmo, já que é possível que os aditivos alterem as propriedades térmicas e reológicas dos materiais, afetando, portanto, a estabilidade do processo de extrusão e deposição. Para mais, os tipos de cargas podem gerar porosidades internas nos filamentos depositados, fragilizando as estruturas, além de modificarem os fenômenos interfaciais entre e dentro das camadas, afetando as forças de adesão entre as varreduras impressas.

Palavras-chave: *fabricação de filamentos fundidos (FFF), extrusão, poli(ácido láctico) (PLA), cargas.*

ABSTRACT

Fused Filament Manufacturing (FFF) has expanded relationships between different levels of users and Extrusion 3D Printing, through low-cost equipment and open source, complemented by the concept of "open materials". The latter consists of the ability of the printers to operate with materials from different suppliers, which ensured, in addition to freedom of choice and cost reduction, access to a vast catalog of thermoplastic filaments, including composites. The insertion of fillers in the filaments composition has increased the applicability of FFF technology, whether in the production of aesthetic models or parts with different technological properties. On the other hand, the advantages of changing the polymer composition conflict with the lack of information from manufacturers about the printability of materials, often causing problems in the final quality of products. In light of this situation, a study was carried out to evaluate the influence of three types of fillers (cement, carbon fiber and electrically conductive element) on the thermal, chemical, tensile mechanical properties, density and porosity of samples printed on composite commercial filaments with Poly matrix (lactic acid) (PLA). The results of these analyzes were compared with the responses obtained with a control group manufactured in PLA/Natural. All samples were printed under isoparametric conditions. Therefore, in terms of thermal properties, the melting temperature and glass transition temperature did not show large variations for these different loads. Regarding the degree of crystallinity, the natural filament showed the best results followed by the PLA/Conductor. This, in turn, presented a higher percentage of additives in its composition. The different loads showed little interference in the variation of the thermal and dynamic-mechanical analysis, density and porosity of the pieces. On the other hand, they significantly affected the mechanical behavior. PLA/Cement filaments showed better results in terms of mechanical properties, with a near-natural response and three and two times greater results for values of maximum tensile stress and Young's modulus than those achieved in the parts with PLA/Conductor, these with the worst results. It demonstrates the need for a specific parameterization of each filament depending on the loads, regardless of the same base polymer is the same, since it is possible that the additives change the thermal and rheological properties of the materials, thereby affecting the stability of the process of extrusion and deposition. Furthermore, the types of fillers can generate internal porosities in the deposited filaments, weakening the structures, in addition to modifying the interfacial phenomena between and within the layers, affecting the adhesion forces between the printed scans.

Keywords: FFF, extrusion, PLA, fillers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Análise e previsão de crescimento de mercado de 2014 à 2026.....	16
Figura 2 – Percentual de aplicações nas indústrias de impressão 3D.....	17
Figura 3 – Representação esquemática do funcionamento de uma impressora 3D modelo FFF..	18
Figura 4 – Imagem ilustrativa dos padrões de preenchimento concêntrico, cruz e cruzar 3D, respectivamente	20
Figura 5 – Imagem ilustrativa da relação entre os ângulos de rasters	21
Figura 6 – Percentual de polímeros mais comumente usados na impressão 3D em trabalhos publicadas de 2000 e 2020.....	22
Figura 7 – Representação molecular do Poli (ácido láctico).....	25
Figura 8 – Diagrama esquemática da metodologia dessa pesquisa.	29
Figura 9 – Curvas DSC para os filamentos Compósitos de PLA. (a) primeira curva de aquecimento, taxa de 10 °C min-1. (b) curva de resfriamento, taxa de 1 °C min-1. (c) segunda curva de aquecimento, taxa 10 °C min-1.	34
Figura 10 – Curva do módulo de armazenamento (E') DMA para os filamentos Compósitos de PLA.....	36
Figura 11 – Curva DMA para os filamentos Compósitos de PLA tangente de perda (tan δ).....	37
Figura 12 – Curvas TGA para os filamentos Compósitos de PLA de peças impressas..	38
Figura 13 – Espectro de infravermelho dos filamentos comerciais de PLA e seus compósitos.....	40
Figura 14 – Amostras impressas do PLA/Fibra de Carbono para ensaio de tração baseado na norma ASTM D638, 2014	42
Figura 15 – Amostras impressas do PLA/Natural – (a) seta branca indica falhas no material, magnitude de 100X (b) magnitude de 502X.	44
Figura 16 – Amostras impressas do PLA/Cimento (a) magnitude de 100X (b) magnitude de 500X	45
Figura 17 – Amostras impressas do PLA/Fibra de Carbono – porosidade e fibras de carbonos (a) magnitude de 500X (b) magnitude de 2,00kX.....	46
Figura 18 – Amostras impressas do PLA/Condutor (a) magnitude de 100X (b) magnitude de 500X	47
Figura 19 – Curvas DMA para os filamentos Compósitos de PLA. Módulo de perda (E'') (a) 1 MPa/Hz, (b) 10 MPa/Hz e (c) 20 MPa/Hz.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de impressão recomendados pela 3D Lab para o PLA/Natural.	26
Tabela 2 – Parâmetros de impressão recomendados e propriedades esperadas pela GTMax para PLA/Fibra de Carbono.	27
Tabela 3 – Parâmetros de impressão recomendados pela 3D Lab para o PLA/Condutor.	28
Tabela 4 – Parâmetros de impressão recomendados pela R3D para o PLA/Cimento.	28
Tabela 5 – Quantidade de amostras por ensaio.	29
Tabela 6 – Parâmetros de processos fixos para impressão.	30
Tabela 7 – Valores obtidos pelo DSC do primeiro aquecimento e resfriamento - temperatura de fusão, transição vítrea e cristalização.	34
Tabela 8 – Valores obtidos pelo segundo aquecimento - Temperatura de fusão, transição vítrea e cristalização do ensaio de DSC, segundo aquecimento.	35
Tabela 9 – Valores de Tg obtido pelo módulo de perda (E'') e tangente de perda ($\tan \delta$).	37
Tabela 10 – Valores de carga obtidos pelo TGA de peças impressas.	39
Tabela 11 – Espectros obtidos pela análise do FT-IR.	40
Tabela 12 – Valores experimentais de resposta ao ensaio de tração.	42
Tabela 13 – Valores de densidade e porosidade do filamento.	43
Tabela 14 – Relação entre os materiais compósitos e suas principais propriedades.	50
Tabela 15 – Valores de ensaio de tração do PLA/Natural.	56
Tabela 16 – Valores do ensaio de tração do PLA/Cimento.	56
Tabela 17 – Valores do ensaio de tração do PLA/Fibra de Carbono.	56
Tabela 18 – Valores de ensaio de tração do PLA/Condutor.	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials – Sociedade Americana para Ensaios de Materiais
DMA	Dynamic Mechanical Analysis – Análise Dinâmico Mecânica
DSC	Differential Scanning Calometry – Calometria Diferencial de Varredura
FDM	Fused Deposition Modeling – Modelagem por Fusão e Deposição
FFF	Fused Filament Fabrication – Fabricação por Filamento Fundido
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
MA	Manufatura Aditiva
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PLA	Poli (Ácido Lático)
ABS	Poli(acrilonitrila-co-butadieno-coestireno)
PS	Poliestireno
PVC	Cloreto de polivinila
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PETG	Poli(tereftalato de etileno glicol)
PC	Policarbonato
PEEK	Poli (éter éter cetona)
Nylon ®	Poliamida
TGA	Thermogravimetric Analysis – Análise Termogravimétrica
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
tan δ ou tan d	Tangente de perda
CAD	Computer Aided Design – Desenho assistido por computador

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
X_c	Grau de cristalinidade de um material
Hz	Unidade de medida de frequência
Φ_m	quantidade de polímero na mistura
W	Unidade de medida de potência elétrica
Ω	Unidade de medida de resistência elétrica
J	Unidade de medida de energia mecânica
$P_t\%$	Percentual de porosidade
T_m	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
T_c	Temperatura de cristalização
T_{cc}	Temperatura de cristalização a frio
ΔH_m	Entalpia de fusão
ΔH_m^0	valor da entalpia de fusão do polímero 100% cristalino
ΔH_c	Entalpia de cristalização
ΔH_{cc}	Entalpia de fusão de a frio
Pa	Unidade de medida de tensão e pressão
g	Unidade de medida de massa
m	Unidade de medida de distância

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
RESUMO	4
1. INTRODUÇÃO	13
1.1. OBJETIVOS	15
1.1.1. OBJETIVO GERAL	15
1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
2. REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1. MANUFATURA ADITIVA	16
2.1.1. PARÂMETROS DE PROCESSOS	19
2.1.2. MATERIAIS POLIMÉRICOS (FILAMENTOS)	22
2.1.2.1. POLI (ÁCIDO LÁTICO) NA MANUFATURA ADITIVA	24
2.2. COMPÓSITOS PARA FFF	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1. MATERIAIS	26
3.1.1. PLA NATURAL	26
3.1.2. COMPÓSITO DE PLA CONTENDO FIBRA DE CARBONO	27
3.1.3. COMPÓSITO DE PLA CONTENDO ADITIVO CONDUTOR	27
3.1.4. COMPÓSITO DE PLA CONTENDO CIMENTO	28
3.2. MÉTODOS	28
3.3. ANÁLISES TÉRMICAS E DINÂMICO-MECÂNICAS	30
3.4. FT-IR	31
3.5. ENSAIO DE TRAÇÃO	31
3.6. DENSIDADE/POROSIDADE	32
3.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	32
4. ANÁLISE E RESULTADOS	32
4.1. ANÁLISES TÉRMICAS E MECÂNICAS	32
4.2. FT-IR	39
4.3. ENSAIO DE TRAÇÃO	41
4.4. DENSIDADE/POROSIDADE	43
6. CONCLUSÃO	48
7. REFERÊNCIAS	51
ANEXO A	55
ANEXO B	56

1. INTRODUÇÃO

A Manufatura Aditiva (MA) é uma técnica baseada na fabricação de objetos tridimensionais por deposição de material em sucessivas camadas. Segundo Ferreira (2020), oferece as seguintes vantagens em relação às técnicas tradicionais de fabricação: produção rápida e econômica, com redução de material residual (desperdícios); produção de peças com geometrias complexas; preços acessíveis quanto a equipamento e material.

No âmbito da MA, popularmente conhecida como Impressão 3D, consiste em um conjunto de tecnologias de impressoras de *open source* (código aberto), tornou esse sistema barato o suficiente para serem acessíveis a usuários domésticos (PEARCE *et al.* 2010). De acordo com Santana (2015), o sistema *open source* se baseia na permissão de uso, distribuição e modificação de hardware e software dentro de uma comunidade. Iniciativas como os conceitos de RepRap e Fab@home, baseadas em uma abordagem de compartilhamento de projetos em domínio público, que possibilitaram desenvolvimento de sistemas mais flexíveis e adaptáveis de máquinas para pesquisas acadêmicas (PEARCE *et al.* 2010; SANTANA, 2015).

Dentre as tecnologias de MA, a Fabricação de Filamentos Fundidos (FFF) é o que mais se destaca por seu custo baixo. Essa técnica consiste no uso de extrusoras para o processamento de materiais termoplásticos na forma de filamentos (WOJNAROWSKA *et al.*, 2020). Como em qualquer técnica, existem alguns fatores que precisam ser monitorados para se obter melhores propriedades tecnológicas e econômicas dos produtos impressos. Segundo Marcianiak *et al.* (2021), na técnica FFF, esses fatores são: (i) parâmetros de processos; (ii) orientação de construção e (iii) o material usado. Assim, muitos pesquisadores vêm estudando a forma com que estes fatores influenciam nas características das peças fabricadas, em busca de novas formas de se obter uma parametrização confiável do processo. Um exemplo disso, foram os estudos realizados por Akhoundi *et al.* (2019) e por Wu *et al.* (2015), os quais investigaram o efeito do parâmetro de preenchimento na resistência à tração e flexão para as estruturas concêntrica, retilínea, curva de Hilbert e honeycomb em um percentual de 20, 50 e 100% de preenchimento. Os autores concluíram que a estrutura concêntrica possui um melhor desempenho quanto às propriedades de tração e flexão em cada um dos parâmetros de preenchimento, já na curva de Hilbert observou-se um aumento drástico nessas propriedades apenas no preenchimento de 100% (AKHOUNDI *et al.*, 2019). O segundo estudo que investigou a influência da espessura de camada – 200, 300 e 400 μm – e do ângulo de varredura – 0° , 30° e 45° – sobre as propriedades mecânicas de peças produzidas a partir de poli(éter-éter-cetona) (PEEK) e comparados com o poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS). Os autores do estudo

sugeriram que espessura de 300 μm e ângulo de varredura de $0^\circ/90^\circ$ proporcionam maior resistência mecânica. Foi demonstrado, também que a espessura de camada teve pouca influência na resistência da peça para ensaios de flexão e compressão, no entanto, grandes mudanças foram notadas no ensaio de tração. Além disso, o desempenho mecânico do PEEK foi superior ao do ABS e módulos de elasticidade similares (WU, 2015).

Outra vantagem da técnica FFF é a possibilidade de uso de uma ampla gama de materiais, que por sua vez, permitem alcançar propriedades que não são possíveis por meio da mudança nos parâmetros de processos, atraindo o foco de muitos pesquisadores, tais como, propriedades térmicas, mecânicas, estáticas, condutivas e estéticas. Além disso, com a crescente preocupação por um desenvolvimento científico/tecnológico mais sustentável, devido às questões relacionadas às alterações climáticas, muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas na procura de materiais mais “amigáveis” ao meio ambiente. Nesse contexto, o poli (ácido lático) (PLA) se destaca por ser um polímero de origem natural obtido através de fontes renováveis – via fermentação de milho, batata, açúcar, beterraba, entre outras fontes – biodegradável e biocompatível com características desejáveis para um adequado processo de extrusão 3D tipo FFF, tais como ter uma boa vazão volumétrica, formar um cordão estável no bico da extrusora e apresentar um dimensionamento estável com temperatura de cura ambiente (DUTY *et al.*, 2018; ILYAS *et al.*, 2021). Em contrapartida, o PLA apresenta uma baixa cristalinidade, alta fragilidade mecânica, uma grande sensibilidade à temperatura que por sua vez induz a degradação molecular e a baixa resistência mecânica que na busca de uma longa vida útil para os objetos fabricados com este material reduz sua termoestabilidade e um comportamento instável quando em condições úmidas. De forma a superar estas limitações, aditivos, os quais reúnem as cargas, são inseridos em sua composição, formando então um compósito (JIA *et al.*, 2017; TÜMER *et al.* 2021). Segundo Arockiam *et al.* (2021) e Castro (2021), os compósitos consistem em uma estrutura que apresenta mais de um material na sua composição, geralmente sendo um deles a matriz (fase contínua) e o outro a fase dispersar que pode ser uma fibra ou partícula de reforço. Cargas se definem como elementos adicionados a uma matriz polimérica com o intuito de aumentar a rigidez e dureza superficial do material.

Nesse contexto, esse trabalho investiga os efeitos no comportamento de filamentos compósitos de PLA comerciais com diferentes cargas, correlacionado estrutura e propriedades mecânicas e termoquímicas, utilizando uma parametrização fixa.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo avaliar a estrutura química e as propriedades térmicas de diferentes filamentos compósitos comerciais, bem como os efeitos das suas diferentes cargas na printabilidade dos materiais através da análise mecânica, densidade e porosidade das peças impressas.

1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Com o intuito de atender a proposta principal desta pesquisa foram definidos como objetivos específicos:

- Selecionar diferentes filamentos compósitos comerciais de PLA;
- Caracterizar a estrutura e propriedades físicas dos filamentos;
- Escolher uma configuração fixa para os parâmetros de impressão 3D FFF;
- Fabricar amostras para ensaios de tração e medição de densidade/porosidade;
- Comparar a qualidade das peças obtidas com os diferentes filamentos compósitos com os de componentes obtidos com PLA puro.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. MANUFATURA ADITIVA

A manufatura aditiva (MA) é um método de fabricação versátil que possibilita a produção de peças a partir de desenhos de modelos 3D (CAD) sem a necessidade da construção de moldes e matrizes caras (LEON *et al.*, 2016).

Segundo o Wohlers Report 2022, na Figura 1 tem-se uma análise cronológica e uma perspectiva do crescimento do mercado até o ano de 2026. Foi utilizado para esse gráfico, os dados descritos por nove empresas de análises de mercado respeitáveis que buscaram avaliar o segmento de mercado, o sistema de receitas de impressão 3D, softwares, materiais e serviços, excluindo investimentos corporativos internos e sua previsão baseada em informações disponíveis para procurar obter uma melhor estimativa do tamanho atual de mercado e potencial futuro. Conhecida popularmente como Impressão 3D, este sistema permite a produção de partes ou de peças tanto metais, quanto de cerâmicas e polímeros em geometria das mais complexas, sem exigir a necessidade de uso de moldes ou de técnicas tradicionais para sua fabricação e acabamento (WOHLERS *et al.*, 2022).

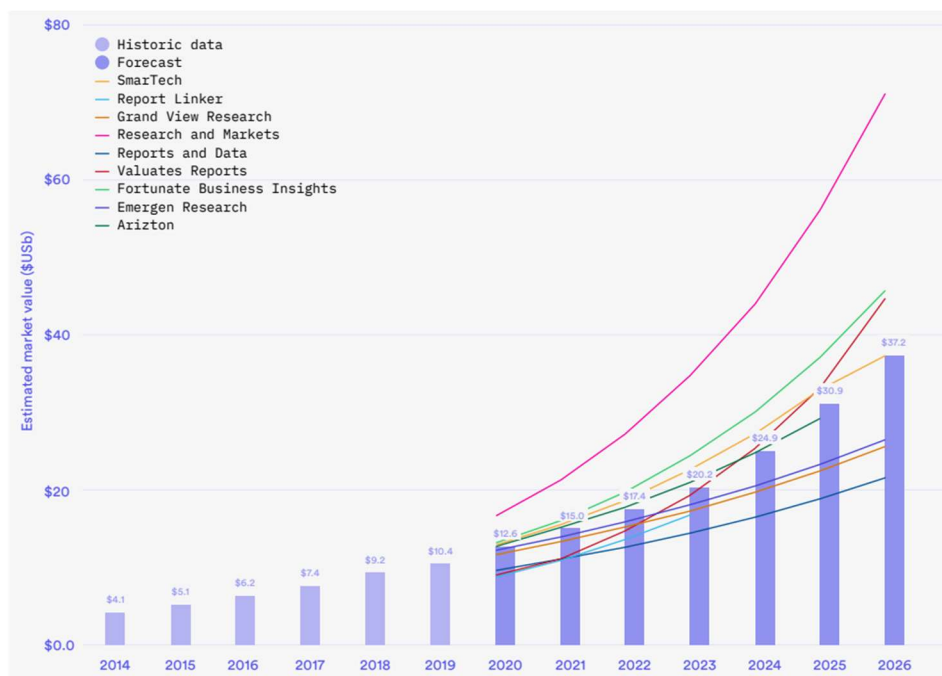


Figura 1 – Análise e previsão de crescimento de mercado de 2014 à 2026. Adaptado de WOHLERS et al, 2022.

Um estudo interessante foi realizado pela Hubs a Protolabs Company que estudou os impactos promovidos no crescimento da impressão 3D no período pandêmico de coronavírus,

e concluiu que mais de 33% dos negócios de engenharia passaram a introduzir o uso de impressão 3D e 50% das empresas de engenharia que já trabalhavam com o processo, permaneceram. Segundo essa pesquisa, devido a esse tempo não usual de inatividade teve-se uma maior concentração em área de P&D, testes e prototipagem e também na busca por meio da impressão 3D em aliviar os impactos provocados pelas interrupções nas cadeias de suprimentos, como por exemplo, peças que precisam ser usinadas ou moldadas (WOHLERS *et al*, 2022).

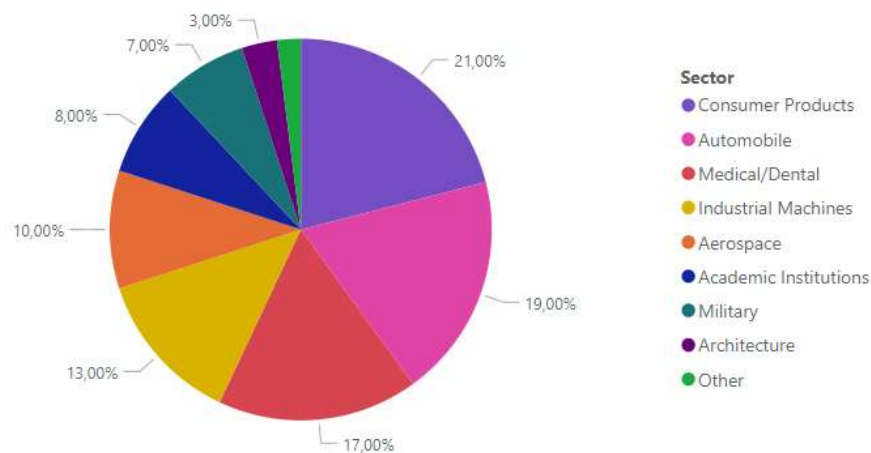


Figura 2 – Percentual de aplicações nas indústrias de impressão 3D. Fonte: Adaptado de BERER (2019).

Como se pode observar na figura 2, a MA vem ganhando muito destaque no mundo e espaço no mercado. Atualmente atua na produção de filtros para água e dessalinização, em aplicações eletrônicas, saúde, prototipagem, pequenas produções e diversas outras (ADVINCULA *et al.*, 2021).

Além disso, com o uso do sistema “*open source*” incrementando uma rápida velocidade de construção e redução de custo, a MA se torna acessível para uso doméstico, abrindo para um público maior e está alcançando um potencial de revolucionar a fabricação através de um software para reprodução de objetos complexos e um sistema multifuncionais de materiais (ALBURQUERQUER, 2014).

O desenvolvimento de software que utilizam o sistema “*Open source*”, conhecido também como código aberto, tem ganhado muito interesse e disseminado nos mais diferentes localidades e organizações, que usam de um sistema de compartilhamento do seu código em troca que qualquer inovação promovida pelo usuário seja disponibilizada ao público. Dessa maneira, se conseguiu alcançar um crescimento incrível do sistema, o refinando para que seja acessível para cada indivíduo presente dentro dessa comunidade.

Dois projetos desse movimento se destacam, RepRap iniciado por Adrian Bowyer na Universidade de Bath em 2005 e a Fab@Home desenvolvida na Universidade de Cornell com a primeira impressora lançada em 2006. Ambos os projetos se iniciaram em universidades e se disseminaram a toda uma comunidade focada no seu desenvolvimento (PEARCE *et al.*, 2010).

Em contrapartida, ainda há um número considerável de desafios que precisam ser alcançados para uma maior estabilidade no uso da Impressão 3D, desde as dificuldades de sua produção em larga escala até de encontrar nos materiais comuns as propriedades necessárias para um bom desempenho (LIGON *et al.*, 2017).

Dentro dessa tecnologia de adição de material na construção de peças encontram-se técnicas para aplicação em uma variedade de materiais, seja metálico, cerâmico ou polimérico com o uso de técnicas como sinterização seletiva por laser (SLS), esterolitografia (SL) e Jateamento de aglutinantes (Binder *Jetting*). No presente trabalho foi utilizada a técnica de fabricação por filamentos fundidos (FFF), invenção atribuída ao engenheiro mecânico S. Scott Crump no final dos anos 80, que exige um processo de tradução de linguagem de máquinas e de um modelo de desenho 3D para seu funcionamento, conforme ilustrado na Figura 3 (ALBURQUERQUE, 2014; AREFIN *et al.*, 2021).

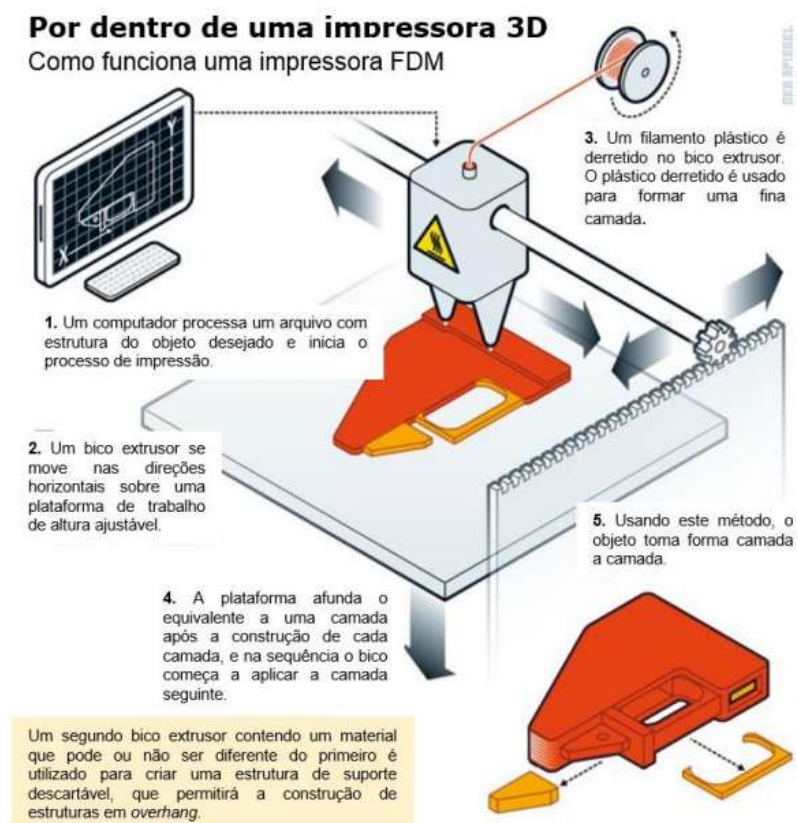


Figura 3 – Representação esquemática do funcionamento de uma impressora 3D modelo FFF. Adaptado de: LIMA (2019).

Em um primeiro momento, um modelo 3D da peça desejada é interpretado por um software que promove o fatiamento da peça em camadas para a sua fabricação. Nessa etapa, parâmetros de processos como espessura de camada, ângulo de varredura, orientação de construção e temperatura são fixados e são a chave para garantir uma boa qualidade na peça final.

Em seguida, o software envia um sinal com um conjunto de instruções e orientações para a impressão que inicia o processo de impressão da peça. Em linhas gerais, essa etapa consiste em forçar o material que se encontra fundido na forma de filamento polimérico e em algumas versões, na forma de pellets, a passar por um orifício de uma extrusora e provocar a sua deposição em uma superfície plana em orientações já pré-determinadas (AREFIN *et al.*, 2021; LIMA, 2019). O bico da extrusora move verticalmente e a cada nova camada produzida está se adere a camada inferior. Esse método não exige a adição de um solvente durante a impressão (AREFIN *et al.*, 2021).

2.1.1. PARÂMETROS DE PROCESSOS

Primeiramente, os parâmetros de processo devem ser determinados na primeira etapa do processo. Esses parâmetros são essenciais para garantir um bom acabamento superficial e resistência da peça, portanto, é necessário ter um bom entendimento deles. De acordo com Auffray *et al.* (2022), Dey e Yodo (2019) e Forte e de Castro (2021), os principais parâmetros estão descritos abaixo.

- Espessura da camada: Determina a espessura da camada a ser depositada na máquina FFF. No geral, apresentando diâmetros menores que o do bico da extrusora.

- Padrão de preenchimento: Nas técnicas de impressão 3D, as camadas internas são invisíveis e podem apresentar diferentes formas, tamanhos e padrões, dependendo muito dos requisitos de projetos. Neste caso, diferentes padrões podem ser usados para produzir a peça. São exemplos deles, a estrutura concêntrico, cruz e cruzar 3D que se encontram na Figura 4.

- Orientação de construção: Consiste na orientação da peça em relação a plataforma de construção. Influenciada pela característica anisotrópica do material interfere diretamente na propriedade mecânica que será obtida na peça.

- Velocidade de impressão: Consiste na velocidade percorrida pela extrusora ao longo dos planos XY. Estão relacionadas com a zona de impressão (sua velocidade é expressa em mm/s).

- Temperatura do bico da extrusão e da base: Corresponde aos valores de temperatura que o bico e a plataforma de construção se encontram durante o processo de extrusão. Estão diretamente ligadas as propriedades do material utilizado.

- Densidade de preenchimento: Compreende como o percentual de preenchimento do volume como um todo da peça, sua força e massa dependem diretamente desse parâmetro.
- Largura do *raster*: Consiste na largura dos filamentos que formam uma camada e dependem diretamente dos outros parâmetros sendo aproximada pelo diâmetro do bico de extrusão.
- Orientação do *raster*: Este corresponde ao ângulo em que o cordão é depositado dentro de uma camada em relação ao eixo X da plataforma da máquina FFF.
- Espaçamento entre filamentos depositados (air gap): Consiste na distância entre dois filamentos adjacentes da mesma camada. Essa relação é chamada negativa quando essas duas camadas adjacentes estão sobrepostas.

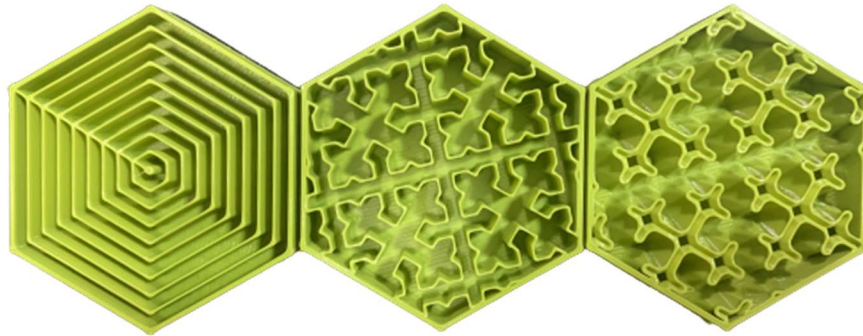


Figura 4 – Imagem ilustrativa dos padrões de preenchimento concêntrico, cruz e cruzar 3D, respectivamente. Adaptado de 3D Lab - Soluções Em Impressão 3D.

Em uma pesquisa sobre a influência destes parâmetros na literatura, tem-se o realizado por Sood *et al.*, (2010), que se dedicou a entender como a espessura de camada e a orientação de construção atua diretamente no número de camadas. No seu estudo observa que a quantidade de camadas influencia o gradiente de temperatura na direção interior da peça, o que induz a um aumento de difusão entre os filamentos adjacentes e um aumento na resistência da peça. Entretanto, com o aumento de temperatura, tem-se um aumento da distorção dentro e entre as camadas que por sua vez, promovem o acúmulo de tensões residuais durante o ciclo de resfriamento e aquecimento resultando em defeitos como distorções, delaminação e fissuras entre as camadas. De acordo com Domingo-Espin *et al.*, (2014), a espessura de camada atua na adesão entre as camadas e por outro lado, a largura dos filamentos depositados influencia diretamente na qualidade da adesão entre os filamentos adjacentes. Se o diâmetro do filamento for menor, o gradiente de temperatura entre o interior e exterior da peça reduz e por consequência, a qualidade da união entre os filamentos da mesma camada é menor.

Liu *et al.*, (2019) estudou o comportamento mecânico de filamentos de PLA com diferentes cargas e as diferentes orientações de ângulo de *rasters* e descobriu que na posição 45°/45° o material teve um melhor desempenho. Observa pela figura 5 a relação dos ângulos de *rasters*.

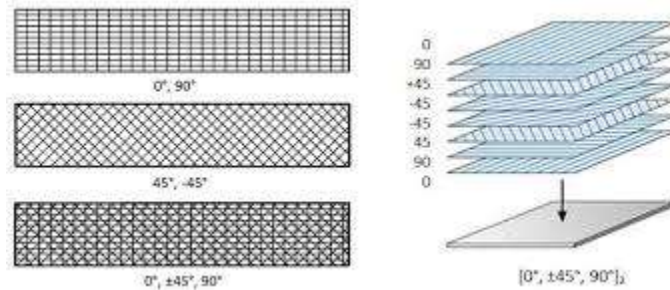


Figura 5 – Imagem ilustrativa da relação entre os ângulos de rasters. Adaptado de DECICCO e FAUST (2013)

Miazio, (2019) em análises de ensaios de tração, seguindo a norma ISO 527:1998 “*Plastics. Determination of tensile properties*” avaliou o efeito da velocidade de extrusão sobre os filamentos de PLA, e descobriu que para um melhor desempenho este deveria atuar em um range de 30 a 60 mm.s⁻¹.

Já a densidade do PLA aumenta de 1,185 para 1,225 g/cm⁻³ quando a espessura da camada diminui de 80% para 20% devido à pressão que o bocal aplica na superfície de impressão e camadas mais finas reduzem o volume de vazios de acordo com Sanei & Popescu, (2020).

Estudos realizados por Eryildiz (2021) demonstraram que na orientação de 0° do raster a deposição das camadas aumenta a resistência à tração e resistência ao impacto quando comparado com outras direções. Esse autor concluiu que a razão do ângulo aumentar as propriedades mecânicas acontece devido ao alinhamento da estrutura com a direção da força do carregamento, portanto, na utilização de uma peça esse fator deve ser considerado. Este estudo também foi confirmado por Es-Said *et al.* (2000), que avaliou suas propriedades mecânicas com relação à resistência à tração e impacto e considerou que a causa desse feito é devido as propriedades anisotrópicas, isto é, causada pela fraca ligação e porosidade entre as camadas.

Baseado nesses estudos, neste projeto foram fixados os melhores e mais viáveis parâmetros de processo, visando tornar os dados obtidos mais confiáveis.

2.1.2. MATERIAIS POLIMÉRICOS (FILAMENTOS)

No âmbito da impressão 3D, o uso de materiais poliméricos tem-se disseminado rapidamente nos últimos anos, como consequência, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas em busca de impulsionar sua aplicação em produtos de engenharia, com maior destaque nas áreas médicas. Esse processo só se torna vantajoso devido à sua diversidade de polímeros, características e técnica de processamento. Na Figura 6 é mostrado o percentual de polímeros mais comumente usados na impressão 3D em trabalhos publicados entre o período de 2000 a 2020.

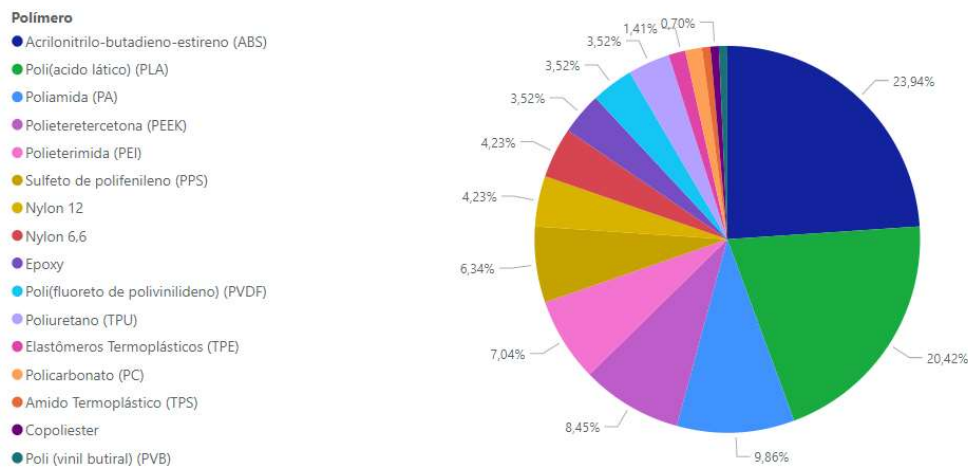


Figura 6 – Percentual de polímeros mais comumente usados na impressão 3D em trabalhos publicadas de 2000 e 2020. Adaptado de Almuallim *et al.* (2022).

Para que um material seja considerado adequado para uso na impressão 3D, algumas condições devem ser atendidas:

- A extrusão é acionada por pressão a uma determinada taxa de fluxo. Para isso, deve-se avaliar o fluxo viscoso de cisalhamento e o material deve atingir a vazão volumétrica necessária sob as pressões típicas no processo de extrusão.

- O material extrudado deve conseguir manter uma geometria estável assim que, na formação inicial do cordão, onde passa pelo bico da extrusora que forma um cordão em um formato circular ou retangular achatado e está ligada à capacidade do material manter essa forma após sua passagem pelo cabeçote em um estado aquecido e não curado.

- A estrutura extrudada deve preencher as lacunas e servir como base sólida para uma deposição sucessiva. A impressão 3D envolve a formação de peças com geometria complexas que exigem do cordão depositado a capacidade de preencher lacunas de vão livres sem que ceda para que proteja os diversos padrões de preenchimento e saliências, além disso, precisa atuar

como base para a deposição da camada subsequente sem que se deforme ao direcionar o fluxo na formação de outro cordão. Deve possuir resistência suficiente para resistir o momento e o impacto gerado na construção de camadas e o peso de um número significativo de camadas depositadas acima deste.

- O material deve possuir um dimensionamento estável e apresentar uma temperatura de solidificação ambiente. Os termoplásticos no geral apresentam altos coeficientes de expansão térmicas em torno de 40 a $120 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Quando o material é submetido ao processo de impressão este começa a apresentar contrações entre as camadas de impressão, tal efeito pode promover distorções de grande escala no material impresso afetando diretamente na sua qualidade visual. Um outro efeito que estas contrações podem provocar é a formação de trincas nas regiões de maiores tensões residuais. No caso dos materiais termofixos, estes também sofrem com o encolhimento do material durante o processo de reticulação, só que não é considerado um problema significativo devido que as maiorias das implementações na impressão com o uso de material termofixo promovem a sua cura apenas em uma etapa após a impressão (DUTY *et al.*, 2018).

Segundo Kyle *et al.* 2017, a *printabilidade* é uma consequência da reologia, da composição do material, das variáveis de parametrização, dos tamanhos de poros e filamentos, geometria e ângulo de impressão. Um filamento é um tipo de material plástico ou composto termoplástico que é fornecido em formato de um longo fio cilíndrico (FERREIRA, 2020).

Em casos específicos, Arefin *et al.* (2021) realizou um estudo em torno das aplicações médicas conduzidas pelo uso de Impressão 3D com foco na seleção de materiais, processos e design. Segundo o artigo, muitas propriedades são requisitadas para o material ser aceito, dentre elas, encontram-se a resistência, a flexibilidade, a dureza e a biocompatibilidade, para que assumam texturas adequadas para a modelagem de anatomias cirúrgicas ou propriedades para substituir tecidos biológicos. Nesse estudo, são listados diferentes tipos de polímeros que foram estudados para aplicações médicas e suas principais propriedades, são citados – PEEK, ABS, PLA, Náilon, PC, PETG, Acrylic-based, Epoxy-bases e Acido Metacrilato.

Segundo Torres *et al.* (2015), os materiais mais comumente utilizados para a impressão 3D na técnica de FFF é o PLA e o ABS, e devido ao bom controle de geometria em um nível macro e à garantia de uma boa propriedade mecânica de acordo com a aplicação esperada, como por exemplo, de se assemelhar a ossos.

Em um comparativo entre esses dois materiais, o PLA é um material que se destaca por sua característica de biocompatibilidade e biodegradabilidade, permitindo ser utilizado em muitas

aplicações médicas. Em contrapartida, apresenta uma menor plasticidade que o ABS e apresenta uma menor resistência (AROCKIAM *et al.*, 2021).

2.1.2.1. POLI (ÁCIDO LÁTICO) NA MANUFATURA ADITIVA

O Poli (ácido lático) (PLA) é um polímero sintético termoplástico que apresenta boas propriedades mecânicas, biocompatibilidade e biodegradabilidade (Castanheira, 2016). É sua propriedade de coalescência – capacidade de fusão ou união de um material ou substância – que torna o PLA adequado para as técnicas de FFF, além disto, tem um índice de fluidez moderado entre 3 e 15g/10min. Em contrapartida possui uma baixa viscosidade na fusão o que resulta em uma baixa pressão de processamento. Em 2020, o PLA apresentou uma capacidade de produção mundial de 211.000 toneladas enquanto materiais como celulose e o bioplástico PHA apresentaram uma produtividade em torno de 580.000 e 30.000 toneladas respectivamente. Ainda assim, a expectativa é duplicar a produtividade do PLA nos próximos quatro anos (ILYAS *et al.*, 2021; RECH *et al.*, 2021).

O PLA é produzido a partir do monômero ácido lático e existem três técnicas possíveis para a sua obtenção: a partir de açúcar; da fermentação bacteriana do amido provindo de alguma fonte vegetal, tal como, milho, trigo e arroz; e por rotas petroquímicas. Em sua produção se consome dióxido de carbono o que acentua a sua característica de eco-friendly. (RASAL *et al.*, 2010).

O aspecto mais atrativo do PLA é com respeito a sua aplicabilidade na biomedicina, mais especificamente no campo de engenharia de tecidos. Foi licenciado pela FDA para aplicação *in vivo*, considerado como um polímero biocompatível mais amplamente testado na bioengenharia (PERES, 2016).

Para um material ser considerado biocompatível, este não deve produzir toxinas e substâncias cancerígenas nos tecidos do corpo. A sua degradação não deve interferir na saúde dos tecidos. A hidrólise do PLA é constituída de um α – hidróxido que quando implantado no organismo vivo, é incorporado a um ciclo de ácido tricarbóxico e excretado. Portanto, a degradação do PLA é atóxica resultando em ser uma das principais escolhas em aplicações na medicina (RASAL *et al.*, 2010; RECH *et al.*, 2021).

O PLA está inserido na família de poli(α -ésteres) por apresentar um grupo funcional de éster na cadeira principal e sua estrutura pode ser amorfa ou semicristalina o que por sua vez acentua a sua dependência com relação ao seu histórico térmico e aos tratamentos aplicados.

Tem na sua composição C, H e O e apresenta a fórmula química de $C_2H_4(OH)COOH$. Possui como característica a facilidade de utilização, um ótimo acabamento superficial não apresentando odores durante a impressão e deformações no resfriamento, (FORTE, 2021; PERES, 2016). Na figura 7, tem-se a representação da estrutura molecular do PLA.

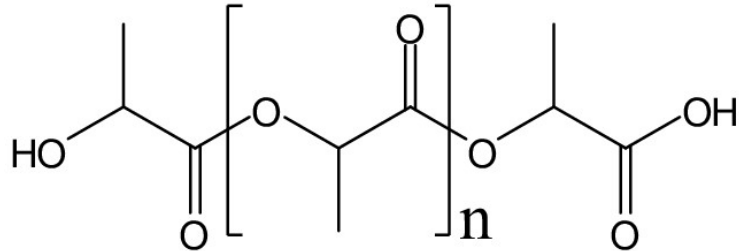


Figura 7 – Representação molecular do Poli (ácido láctico). Adaptado de Villagran *et al.* (2011).

Em contrapartida, segundo o Perego *et al.* (1996), o PLA tem uma baixa faixa de cristalinidade e a menos que sua microestrutura seja cristalizada em um percentual alto, sua estabilidade térmica será relativamente pobre, em sua pesquisa mostrou que a temperatura de deflexão de calor (HDT) e a temperatura de penetração Vicat teve um aumento de 70 °C após amostras amorfas de PLA serem totalmente cristalizadas, obtendo um aumento de 25% do módulo de flexão e resistência. Assim, devido às dificuldades no processo de cristalização desse material, muitos pesquisadores procuram estudar o seu comportamento por meio da adição de reforços.

2.2. COMPÓSITOS PARA FFF

Só recentemente que o uso de filamentos biocompósitos termoplásticos voltados para a tecnologia FFF tem ganhado interesse e começou a ser estudado. Desafios no processamento como a falta de homogeneidade na dispersão do material e obtenção de vazios durante o processamento são recorrentes e objetos de muitas pesquisas em busca da criação de uma boa interface entre o polímero e a fibra natural (RECH *et al.*, 2021).

Um estudo interessante foi o realizado por Liu *et al.* (2019), que estudou a diferença no comportamento mecânico de filamentos compósitos de PLA com diferentes cargas fabricado por FFF. Nesse trabalho foram utilizadas as cargas de madeira, cerâmica, alumínio, cobre e fibra de carbono. Em suas análises concluiu que o PLA natural, com carga de madeira e fibra de carbono apresentaram um melhor desempenho de processamento comparado com as outras cargas. Em contrapartida, os filamentos com carga de cerâmica, cobre e alumínio apresentaram propriedades mecânicas comparáveis ao do PLA natural.

Já Joseph Arockiam *et al.*, (2021), realizou um estudo com relação ao impacto provocado pelo uso de diferentes tipos de materiais nas características mecânica dos produtos impressos, utilizando nesses casos, PLA, PC e ABS. Com um foco maior na utilização de aditivos compostáveis, foram utilizados para os testes de tração diferentes concentrações de impregnação correspondentes a 2-10 % e 8-10 % para 14 tipos diferentes de aditivos, o qual variam de uso de fibras de bambo e talco até de terra de diatomáceas e núcleo de borracha.

Encontram-se na literatura alguns estudos exploratórios, como nos estudos realizados por Rech *et al.* (2021), que avaliaram a utilização de pó de caule de tabaco como carga na fabricação de filamentos de PLA, vegetal o qual geralmente apresenta um fim de ciclo inadequado. Foi utilizado nesse experimento uma proporção de 1 %m/m de pó de talos de tabaco para 99 % m/m de PLA, e em análises térmicas foi evidenciado um aumento no grau de cristalinidade em ambos os materiais, além disso, com o ajuste adequado de temperatura, alcançou-se boa extrusão dos filamentos.

Saharudin *et al.* (2021) estudaram a fabricação de compósitos de PLA com 20 % em massa de fibras de carbono por duas técnicas de impressão 3D – FFF e CFF. A técnica de fabricação de filamentos contínuos é baseada nos princípios da tecnologia FFF, apresentam um cabeçote com dois bicos de extrusão, um destinado a impressão do filamento plástico e outra a impressão da fibra de reforço. Nesse artigo concluiu-se que as fibras de carbono exercem influência significativa na resistência do material, atuando como reforço para a matriz de PLA. Estes autores concluíram também que a adição de fibra por si só não garante o aumento nas propriedades mecânicas na peça, mas também, o método de fabricação 3D utilizado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

3.1.1. PLA NATURAL

Nessa pesquisa, foi utilizado o PLA/Natural comercial produzido pela empresa 3D Lab, Brasil, conforme as especificações fornecidas pelo fornecedor do filamento (Tabela 1):

Tabela 1 – Parâmetros de impressão recomendados pela 3D Lab para o PLA/Natural.

<i>Temperatura de impressão</i>	205 °C (190 °C a 220 °C)
<i>Temperatura de mês</i>	60 °C
<i>Distância de Retração</i>	+/-45mm/s
<i>Velocidade da Ventoinha</i>	100% (255 PWM)

3.1.2. COMPÓSITO DE PLA CONTENDO FIBRA DE CARBONO

Nessa pesquisa, foi utilizado o PLA com fibra de carbono produzido pela empresa GTMax, Brasil. O uso de fibra de carbono atua como um reforço ao compósito termoplástico. Esse tipo de reforço é utilizado quando se busca aumentar a resistência e fornecer ao material uma certa dureza e rigidez (AROCKIAM *et al.*, 2021). Os parâmetros de impressão recomendados pelo fornecedor do filamento e propriedades esperadas das peças produzidas por FFF é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros de impressão recomendados e propriedades esperadas pela GTMax para PLA/Fibra de Carbono

<i>Temperatura de impressão</i>	210 °C a 240 °C
<i>Temperatura de mês</i>	0 °C - 60 °C
<i>Temperatura de transição vítrea</i>	62 °C
<i>Velocidade de impressão</i>	60 – 130 mm/s
<i>Ventilação da peça</i>	Alta necessidade
<i>Resistência a tensão</i>	11-14 kgf
<i>Alongamento na ruptura</i>	3%
<i>Densidade</i>	1,21 g/cm ³

3.1.3. COMPÓSITO DE PLA CONTENDO ADITIVO CONDUTOR

Direcionado para aplicações eletrônicas, esse filamento foi produzido pelo próprio 3D Lab (fornecedor) que além dessa característica condutora, também é um material isolante ou antiestático. Tem como principal aplicação em sensores (teclados digitais, baterias eletrônicas), pistas condutoras (placas Arduino, alimentação de LED's) e produto antiestáticos (ESD). Como propriedades técnicas do filamento comercial, a Resistência de peça impressa (x/y) é de 25 Ω .cm e a Resistência em 10cm de filamento 1,75mm 3 a 5k Ω . (3DLab). Os parâmetros de impressão recomendados pelo fornecedor do filamento e propriedades esperadas das peças produzidas por FFF é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros de impressão recomendados pela 3D Lab para o PLA/Condutor.

<i>Parâmetros recomendado de impressão</i>	
<i>Temperatura de extrusão</i>	205 a 230 °C
<i>Temperatura da mesa de impressão</i>	Até 60 °C
<i>Velocidade de impressão</i>	60 mm/s
<i>Fluxo de material</i>	100%
<i>Resistividade de peça impressa (x/y) (sonda 4 pontos)</i>	25 0hm.cm
<i>Resistência para 10 cm de filamento de 1,75 mm</i>	5 k Ω
<i>Classificação na escala de resistividade superficial (Ω)</i>	Plástico condutor

3.1.4. COMPÓSITO DE PLA CONTENDO CIMENTO

Nessa pesquisa, foi utilizado o PLA com carga de cimento produzido pela empresa R3D, Argentina. Sua composição é de 52% de PLA e 48% de carga de cimento. Os parâmetros de impressão recomendados pelo fornecedor do filamento estão especificados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros de impressão recomendados pela R3D para o PLA/Cimento

<i>Parâmetros recomendado de impressão</i>	
<i>Temperatura de extrusão</i>	185 a 215 °C
<i>Temperatura da mesa de impressão</i>	20 °C - 70 °C

3.2. MÉTODOS

Neste trabalho foram avaliados quatro filamentos poliméricos comerciais com cargas diferentes para impressão 3D: PLA/Natural, PLA/Cimento, PLA/Condutor e PLA/Fibra de Carbono (FC). Esses compósitos foram caracterizados na forma de filamento e também após a impressão pela técnica FFF, organizado em duas etapas distintas. A primeira etapa corresponde a caracterização das amostras na forma de filamento em análises termoquímicas e medidas de densidade; a segunda etapa submeteu as peças impressas ao ensaio de tração, análises termoquímicas, medidas de densidade e microscopia. Na Figura 8 encontra-se uma representação esquemática da metodologia adotada nesse estudo.

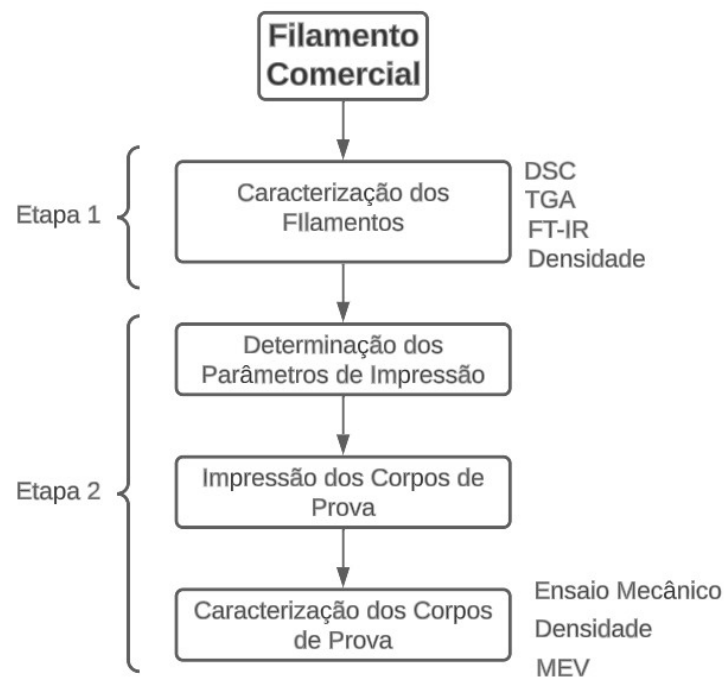


Figura 8 – Diagrama esquemática da metodologia dessa pesquisa.

O equipamento utilizado para este experimento foi a impressora 3D Creality Ender 3 e o software o PrusaSlicer. A quantidade de amostras produzidas pela técnica de FFF está representada na Tabela 5 e os parâmetros de processos foram fixados conforme está exposto na Tabela 6.

Tabela 5 – Quantidade de amostras por ensaio.

Amostra	Ensaio de tração	MEV	DSC/TGA	Densidade	FT-IR	DMA
PLA/Natural	5	1	1	5	1	1
PLA/Condutor	5	1	1	5	1	1
PLA/Cimento	5	1	1	5	1	1
PLA/Fibra de Carbono	5	1	1	5	1	1

Tabela 6 – Parâmetros de processos fixos para impressão.

<i>Preenchimento</i>	100%
<i>Orientação</i>	Alinhado
<i>Orientação do Rasters</i>	0°
<i>Orientação de Construção</i>	Eixo X
<i>Padrão de Preenchimento</i>	Retilíneo
<i>Modificador de Extrusão</i>	1.3
<i>Diâmetro do Bico de Extrusão</i>	0,4mm
<i>Temperatura da Mesa</i>	70 °C
<i>Temperatura do Bico</i>	230 °C
<i>Velocidade</i>	40 mm/s

Para o material PLA/Natural, foi escolhido o bico de extrusão de latão. Para os materiais de PLA compósitos, optou-se pelo uso do bico de extrusão de cobre devido à presença das cargas na composição do material. Essas cargas podem gerar atrito com o bico de extrusão, resultando em dificuldades durante a impressão, como entupimentos e desgaste no bico. O bico de cobre, com sua alta condutividade térmica e resistência à corrosão, é capaz de enfrentar esses desafios, garantindo uma extrusão mais suave e precisa do material compósito.

3.3. ANÁLISES TÉRMICAS E DINÂMICO-MECÂNICAS

A Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizados na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (CAEQA). O equipamento utilizado foi o Jade-DSC (Perkin Elmer) que operou a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, um fluxo de 20mm/min de N₂ e amostras de filamentos compósitos. O resfriamento foi operado a uma taxa de 1 °C min⁻¹ devido a lenta cinética de cristalinidade do PLA. Este ensaio foi utilizado para identificar a temperatura de transição vítrea (T_g), Fusão (T_m) e cristalização (T_c), além disso, se obter o grau de cristalinidade do material (X_c) através da fórmula (PERES, 2016).

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \cdot \phi_m} \cdot 100 \quad (1)$$

Em curvas térmicas de DSC, o ponto de fusão do material cristalino (T_m (°C)) compreende como uma transição endotérmica de primeira ordem, este aparece na curva como um pico. Já a temperatura de transição vítrea está associada a uma região amorfa do material, compreendendo então a um processo de segunda ordem, assim que se encontra como uma leve inclinação na linha base da curva térmica. Considere ΔH_m o valor da entalpia de fusão, ΔH_m^0 o

valor da entalpia de fusão com polímero 100% cristalino e ϕ_m a quantidade de polímero na mistura. Na literatura, o valor de entalpia de fusão para o PLA 100% cristalino é de 93 J/g (PERES, 2016).

Com o intuito de estudar o comportamento viscoelástico bem como o relaxamento de tensões destes compósitos foi realizado a Análise Dinâmico Mecânica (DMA) (FERREIRA, 2020). O equipamento utilizado nesse ensaio foi o NETZSCH DMA 240 que estava disponível no Laboratório de Materiais (LABMAT). Neste ensaio foi utilizado um range de 30 a 90 °C em peças impressas com perfil retangular nas dimensões de 30x2x5mm sendo utilizado uma amostra de cada material. O ensaio de DMA foi realizado no modo single cantilêver nas frequências de 1, 10 e 20 Hz.

Por fim, em vista de entender a estabilidade térmica destes compósitos, foi realizado a análise termogravimétrica (TGA), com o equipamento Perkin Elmer TGA 4000 presente no laboratório Tecnologia de Materiais no setor de Pesquisa e Desenvolvimento (WEG) e amostras de filamentos compósitos. Foi utilizado para este ensaio uma amostra de cada filamentos que foi submetido no ensaio a uma atmosfera de nitrogênio entre as temperaturas de 30 à 700 °C e de gás oxigênio nas temperaturas de 700 à 800 °C a uma taxa de 20 °C/min. A taxa de troca de gases foi de 20 ml/min.

3.4. FT-IR

Para a análise de espectroscopia no Infravermelho Por Transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizado o equipamento Perkin Elmer Spectrum IR versão 10.6.1 que estava disponível no laboratório NPMAT, Campus Blumenau – UFSC e as amostras foram os filamentos dos respectivos compósitos. Os espectros foram aplicados em um range de 4000 e 400 cm^{-1} com o intuito de comparar as principais moléculas que constituem a estrutura desses filamentos e realizar um comparativo com o que está presente na literatura.

3.5. ENSAIO DE TRAÇÃO

Para a realização desse ensaio foram impressas cinco peças para cada filamento tendo sua geometria baseada pela norma ASTM D638, 2014. O extensômetro utilizado foi o “clip gage” e foi estabelecido uma taxa de deformação de 2mm/min. As amostras foram ensaiadas utilizando o equipamento universal (MTS) com o objetivo de comparar o comportamento mecânico destes filamentos além de estudar as suas propriedades mecânicas: tensão máxima, deformação e módulo de elasticidade. Muitos dos trabalhos voltados para as propriedades

mecânicas de polímeros impressos por FFF resultam em um gap de valores, o qual acontece devido as variáveis de processos como velocidade de impressão e ângulo de orientação (LIU *et al.*, 2019).

3.6. DENSIDADE/POROSIDADE

Para realizar essas medidas, foram impressos cinco cubos de 15 mm de comprimento para cada material. Desses cubos, foram-se medidas as dimensões por meio de um paquímetro e as peças pesadas e calculado a densidade aparente da peça. O equipamento METTIER TOLEDO XS205 Dual Range I disponibilizado pelo LABMAT foi utilizado para medir a densidade dos filamentos e dos respectivos cubos. O meio líquido utilizado para este experimento foi água destilada e a temperatura do local de ensaio de 23 °C.

Em uma relação entre densidade aparente e densidade do filamento do material, se obteve o percentual de porosidade na peça.

$$P_{t\%} = \left(1 - \frac{\text{Densidade aparente}}{\text{Densidade do filamento}}\right) \quad (2)$$

3.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O ensaio foi realizado no equipamento Tescan Vega presente no laboratório Tecnologia de Materiais no setor de Pesquisa e Desenvolvimento (WEG), com o objetivo de avaliar a presença de vazios, a união entre os filamentos e a presença das cargas na microestrutura desses materiais. As magnitudes utilizadas foram 2,00kx, 500x e 100x, á uma voltagem de feixe de 15keV e uma velocidade de varredura de 3. Cada um dos corpos impressos foi submetido ao corte com nitrogênio visando adquirir uma superfície mais limpa e em seguida, cobertas por pó de ouro para serem então utilizados na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4. ANÁLISE E RESULTADOS

4.1. ANÁLISES TÉRMICAS E MECÂNICAS

As curvas de DSC foram realizadas com o intuito de investigar o comportamento térmico desses filamentos compósitos. Na Figura 9 (a), (b) e (c) tem-se a representação dos termogramas de DSC obtidos para os filamentos compósitos de PLA e nas Tabelas 7 e 8 se encontram as propriedades térmicas obtidas por este ensaio: temperatura de transição vítrea,

temperatura de cristalização, temperatura de fusão, entalpia de fusão e entalpia e percentual de cristalização.

Foi possível identificar que o PLA na sua forma de origem se comporta como um polímero semicristalino, o qual como filamento natural apresentou T_g , T_c e T_m uma temperatura de 66,77 °C, 107,89 °C, 179,67 °C, respectivamente. Os valores adquiridos foram mais altos do que o encontrado por Cuiffo *et al.* (2017), que em seus estudos, obteve os valores para o filamento natural de 57,7 °C e de 166,7 °C para T_g , e T_m , respectivamente.

Segundo Santana *et al.*, (2019), as temperaturas de T_g , e T_m ideais para um filamento tido como natural seriam em valores próximos á 62 °C e 158 °C, enquanto que para os filamentos que apresentam algum tipo de pigmentação de 65 °C e 174 °C, respectivamente. Conclui-se então que a diferença desse valor com o encontrado na literatura deve ser ocasionado pela presença de algum aditivo em sua composição ou devido a algum parâmetro relacionado a sua fabricação, observação o qual, está além do escopo desse estudo.

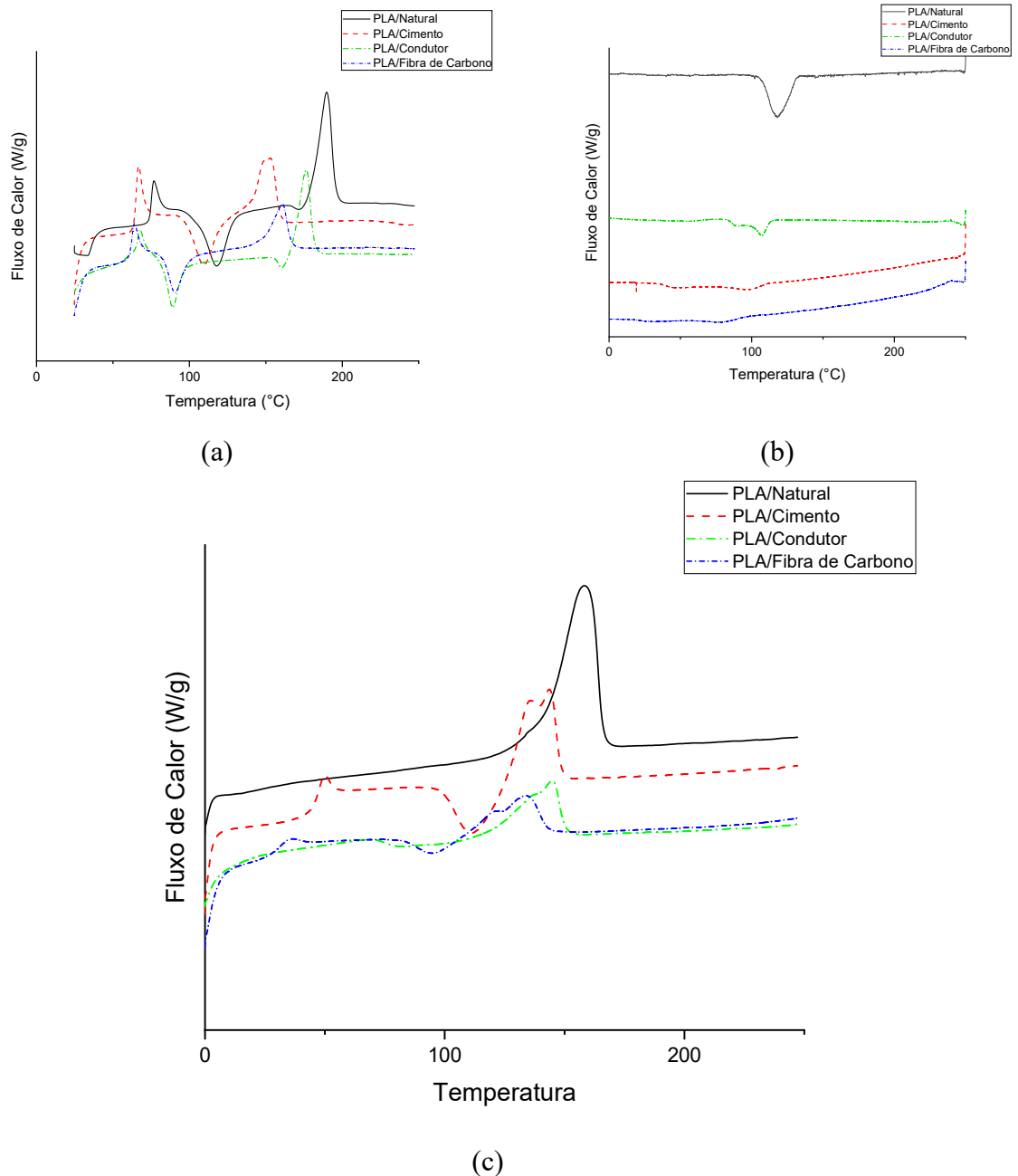


Figura 9 – Curvas DSC para os filamentos Compósitos de PLA. (a) primeira curva de aquecimento, taxa de 10 °C min⁻¹. (b) curva de resfriamento, taxa de 1 °C min⁻¹. (c) segunda curva de aquecimento, taxa 10 °C min⁻¹.

Tabela 7 – Valores obtidos pelo DSC do primeiro aquecimento e resfriamento - temperatura de fusão, transição vítrea e cristalização.

Amostra	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	ΔH _{cc} (J/g)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)
PLA/Natural	76,80	117,81	117,78	189,79	53,76	33,19	72,94	57,80
PLA/Cimento	66,77	98,53	98,85	153,02	29,31	28,28	9,55	10,27
PLA/Condutor	67,61	107,03	107,12	176,39	35,71	13,68	20,83	22,40
PLA/Fibra de Carbono	64,09	78,69	79,42	160,90	17,93	15,99	10,44	11,22

Na Tabela 7 encontra-se os valores obtidos na análise de DSC com relação a curva do primeiro aquecimento e resfriamento. Em uma análise comparativa do comportamento térmico dos filamentos na primeira corrida, verificou-se que a temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras de PLA compósitos apresentaram valores equivalentemente próximos entre si, enquanto que a temperatura do PLA/Natural teve a temperatura mais alta. Em relação à temperatura de fusão, o PLA/Cimento e o PLA/Fibra de Carbono apresentaram as menores temperaturas, e no caso da temperatura de cristalização T_{cc} (°C), o PLA/Condutor e PLA/Fibra de Carbono apresentaram as temperaturas mais baixas. O PLA/Natural apresentou um grau de cristalização maior em comparação aos outros filamentos.

Esses resultados indicam que a inclusão dos aditivos na composição dos filamentos de PLA compósitos leva à redução das temperaturas de transição. Isso ocorre porque a presença de aditivos diminui a energia necessária para romper as cadeias cristalinas do material, resultando em temperaturas de transição mais baixas.

Tabela 8 – Valores obtidos pelo segundo aquecimento - Temperatura de fusão, transição vítrea e cristalização do ensaio de DSC, segundo aquecimento.

Amostra	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_{cc} (J/g)	Xc (%)
PLA/Natural	-	-	158,04	72,94	-	78,43
PLA/Cimento	49,77	111,15	143,54	31,28	16,57	33,63
PLA/Condutor	70,33	-	144,80	24,36	-	26,20
PLA/Fibra de Carbono	35,13	95,48	133,94	15,93	5,54	17,13

Os valores obtidos no segundo aquecimento se encontram na Tabela 8. Observa-se que as amostras de PLA/Cimento e PLA/Fibra de Carbono apresentaram valores de T_g (°C) equivalentemente baixos – 49,77 e 35,13, respectivamente – enquanto que no PLA/Condutor a temperatura obtida foi maior que o do primeiro aquecimento. Além disso, na amostra de PLA/Natural não se foi possível identificar essa temperatura. Já no caso da temperatura de fusão se observa uma diminuição dos valores do PLA/Fibra de Carbono, PLA/Cimento e PLA/Condutor. Na temperatura de cristalização, foi possível identificar essa temperatura apenas nos filamentos de PLA/Cimento e PLA/Fibra de Carbono que obtiveram valores maiores que no primeiro aquecimento.

Para se ter um estudo em torno do comportamento viscoelástico do material polimérico, foi realizado a Análise Dinâmico- Mecânico (DMA). Está análise permite ver o comportamento do módulo de armazenamento que compreende a energia armazenada na região elástica do

material; o módulo de perda que compreende a dissipação de energia do material na forma de calor; por fim, a relação entre o módulo de armazenamento e de perda, nos fornecendo a tangente delta ($\tan \delta$) também conhecido como fator de amortecimento (ARUNPRASATH *et al.* 2022).

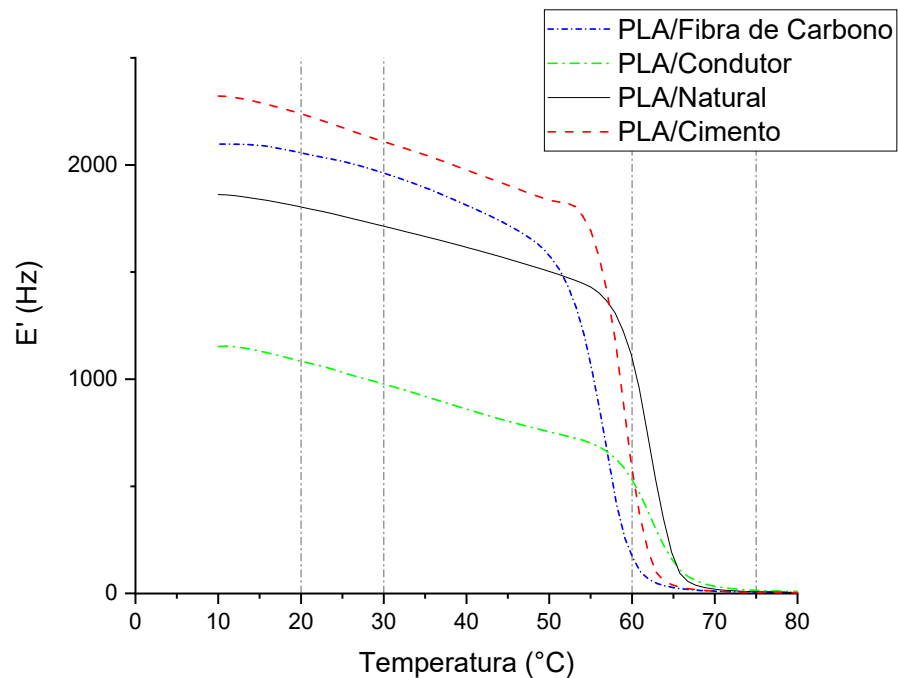


Figura 10 – Curva do módulo de armazenamento (E') DMA para os filamentos Compósitos de PLA.

A Figura 10 apresenta as curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura, o qual foi escolhido quatros pontos – nas temperaturas de 20, 30, 60 e 75 °C – em vista de compreender o comportamento desta curva. A baixas temperaturas ou alta frequência o polímero se comporta como um material vítreo e devido aos tempos altos de relaxação comparada com a escala de tempo do experimento, assim que rígido. Como resultado o módulo de armazenamento é alto e o módulo de perda baixo, é o que pode ser observado na temperatura de 10 °C.

Na temperatura de 30 °C se percebe o início do processo de perda de energia no comportamento elástico e em 60 °C um percentual maior de perda. É neste momento que a frequência do experimento é comparável à frequência dos movimentos internos do material na temperatura na qual é feita a medida, o módulo de armazenamento diminui com o aumento da

temperatura ou com a diminuição da frequência, e o módulo de armazenamento exibe um máximo, correspondendo ao comportamento viscoelástico do material.

E ao final de ensaio na temperatura de 75 °C, se pode observar que o módulo de perda está baixo, correspondendo assim a mudança completa do material para o estado viscoso. O que acontece é que em altas temperaturas ou frequências os movimentos internos do polímero respondem a tensão aplicada, assim que o módulo de armazenamento e de perda são baixos.

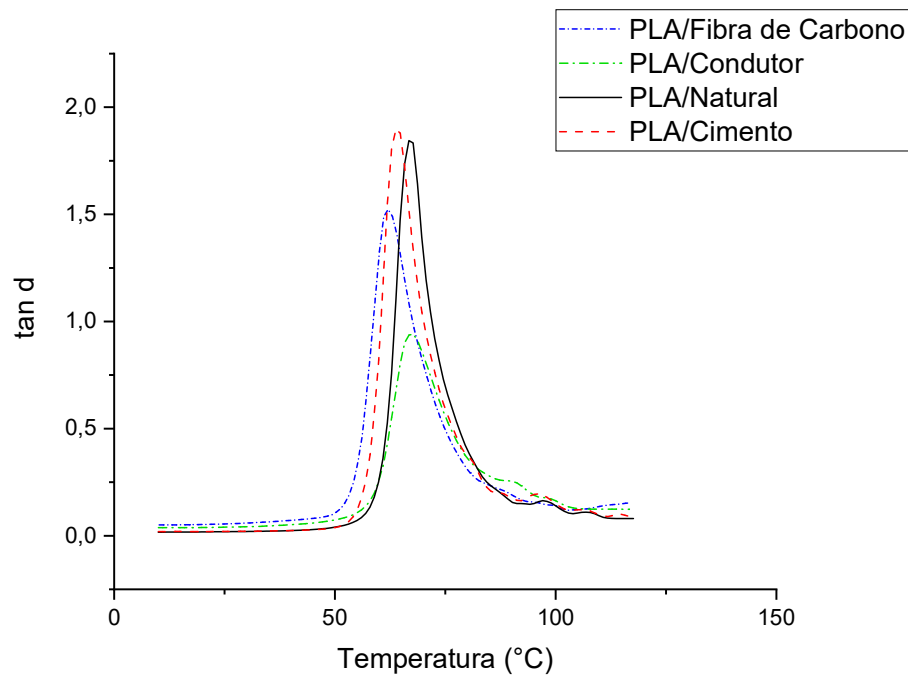


Figura 11 – Curva DMA para os filamentos Compósitos de PLA tangente de perda ($\tan \delta$).

A curva referente a tangente de perda ($\tan \delta$) se encontra na Figura 11 e as curvas referentes aos valores obtidos na Tabela 9 com relação ao módulo de perda nas frequências de 1, 10 e 20 Hz/MPa (E'') encontra-se no anexo A.

Tabela 9 – Valores de T_g obtido pelo módulo de perda (E'') e tangente de perda ($\tan \delta$).

Amostra	E'' (1 MPa/Hz) (°C)	E'' (10 MPa/Hz) (°C)	E'' (20 MPa/Hz) (°C)	$T_g \tan \delta$ (°C)
PLA/Natural	62,83	65,77	66,74	66,76
PLA/Cimento	59,91	62,85	63,83	63,82
PLA/Condutor	62,87	65,85	66,76	67,73
PLA/Fibra de Carbono	56,18	60,09	60,09	61,83

Observa-se que pelo módulo de perda, o menor valor de T_g foi alcançado pelo PLA/Fibra de Carbono, enquanto que o maior foi o obtido pelo PLA/Condutor seguido do

PLA/Natural. Tal comportamento se repete em relação ao módulo de armazenamento. Nota-se que com o aumento da frequência de oscilação se tem um aumento das temperaturas de transições vítreas, este efeito acontece devido a resposta do material as tensões aplicadas.

Em altas temperaturas e/ou baixas frequências, pelo DMA, se avalia o comportamento viscoso do material, enquanto que em baixas temperaturas e/ou altas frequências se avalia o comportamento elástico do material. A temperatura de transição vítrea acontece no momento em que a frequência do experimento passa a corresponder a frequência das movimentações internas do material, é neste momento em que um aumento de temperatura, ou uma diminuição da frequência, o módulo de armazenamento começa a diminuir e o módulo de perda alcança o seu máximo. Em resumo, nas frequências mais baixas a temperatura de transição vítrea é alcançada em temperaturas mais baixas (TABOADAL *et al*, 2008).

A análise comparativa evidencia que os valores de T_g obtidos pelo DMA estão condizentes com os obtidos no ensaio de DSC (Tabela 7).

Com o intuito de encontrar a temperatura de degradação destes compósitos e a quantidade carga presente em sua composição a análise termogravimétrica (TGA) foi realizado, o resultado obtido se encontra na Figura 12 e na Tabela 10.

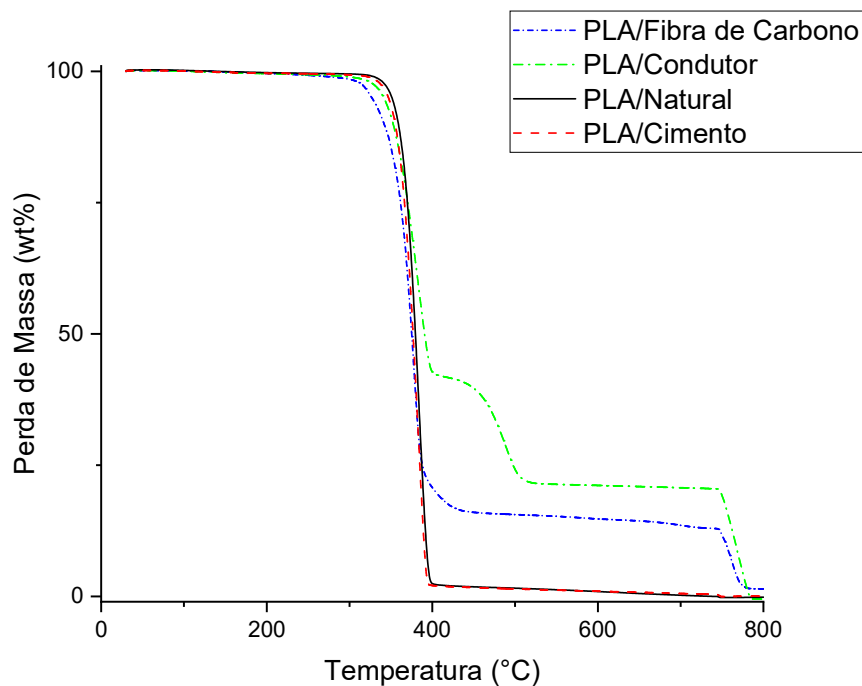


Figura 12 – Curvas TGA para os filamentos Compósitos de PLA de peças impressas.

Tabela 10 – Valores de carga obtidos pelo TGA de peças impressas.

Amostra	256 °C (massa %)	370 °C (massa %)	600 °C (massa %)
PLA/Natural	99,49	60,69	0,39
PLA/Cimento	99,63	56,20	0,75
PLA/Condutor	99,24	57,26	21,42
PLA/Fibra de Carbono	99,38	79,98	14,50

A presença de aditivos na composição do PLA/Condutor induziu este compósito a iniciar a sua degradação em temperatura mais baixa, em torno de 205 °C, ao contrário, dos outros que iniciaram em temperaturas relativamente próximas, em torno de 256 °C. Nesta mesma curva, o PLA/Condutor apresentou um segundo estágio de variação de massa na sua curva, em temperaturas acima de 400 °C, isto se entende como a degradação de compostos orgânicos, mais específicos de aditivos presente em sua composição. Tais aditivos, pode se observar tanto na figura 12 quanto na tabela 10, que mostra o PLA/Condutor com o material que apresenta um maior percentual de carga, logo atrás do PLA/Fibra de Carbono.

O PLA/Cimento e o PLA/Natural apresentaram um comportamento parecido, com temperaturas de degradação próximas. Para estes materiais, se supõem que os aditivos presentes possuem a mesma temperatura de degradação que o PLA. Segundo Abeykoon *et al* (2020), a temperatura de degradação que consiste como o ponto mediano da parte decrescente de cada curva, no caso do PLA de aproximadamente 331,85 °C.

4.2. FT-IR

A Figura 13 e Tabela 11 mostram os espectros de infravermelho dos filamentos comerciais de PLA e seus compósitos, bem como as principais bandas de absorção de grupos característicos.

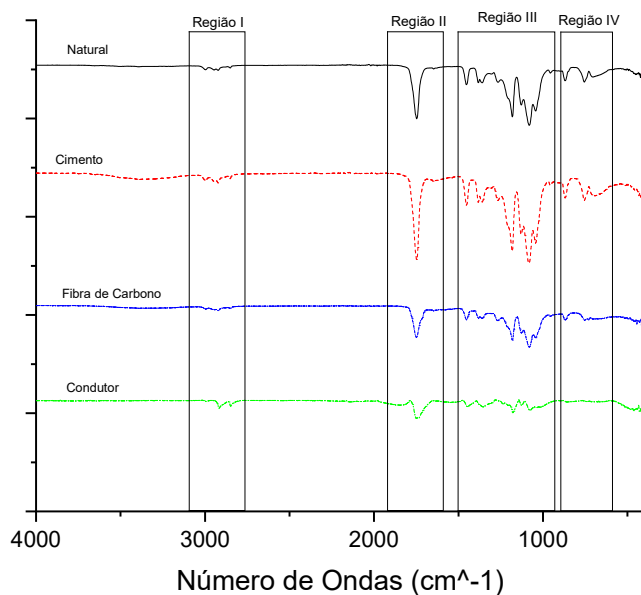


Figura 13 –Espectro de infravermelho dos filamentos comerciais de PLA e seus compostos.

Tabela 11 – Espectros obtidos pela análise do FT-IR.

Filamentos	Número de Onda			
	Região I	Região II	Região III	Região IV
<i>PLA/Natural</i>	2946; 2922; 2849	1747	1453; 1360; 1266; 1181; 1128; 1081; 1043	869; 755
<i>PLA/Cimento</i>	2997; 2946; 2921; 2850	1748	1454; 1360; 1267; 1182; 1129; 1083; 1043	869; 756
<i>PLA/Fibra de Carbono</i>	2946; 2921; 2851	1748	1453; 1361; 1269; 1181; 1127; 1081; 1043	870; 754;
<i>PLA/Condutor</i>	2917; 2848	1749	1446; 1354; 1178; 1128; 1076; 1039	-

Para auxiliar na interpretação dos dados fornecidos pelo ensaio de espectroscopia por infravermelho, foram utilizados os estudos de MANIA *et al.* (2019), CUIFFO *et al.* (2017), SANTANA (2019) e (POP, CROITORU, *et al.*, 2019) como referência.

Na Região I as bandas de absorção presentes em 2925 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} mostram um estiramento assimétrico e simétrico de $-\text{CH}$ enquanto que as bandas $3002\text{-}2995\text{ cm}^{-1}$ um estiramento assimétrico de CH_3 . Já no espectro de $2947\text{-}2944\text{ cm}^{-1}$ um estiramento simétrico de CH_3 , banda ausente apenas no espectro do filamento de PLA/Condutor. Além disso, o PLA/Cimento apresentou banda de 2997 cm^{-1} que pode estar relacionado a um estiramento assimétrico de CH_3 (CUIFFO, SNYDER, *et al.*, 2017, MANIA, RYL, *et al.*, 2019, POP, CROITORU, *et al.*, 2019).

Na Região II os espectros entre $1750\text{-}1745\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao estiramento de $\text{C}=\text{O}$ (POP, CROITORU, *et al.*, 2019, SANTANA, 2019). Na Região III, as bandas entre os valores de $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ compreendem um dobramento de $-\text{CH}$ e a banda de 1266 cm^{-1} a presença de um grupo éster carboxílico, tal pico está ausente no espectro do filamento de PLA/Condutor. Em 1128 cm^{-1} é possível observar a vibração de balanço do CH_3 e $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ o estiramento de C-O que também é visível no intervalo de $1085\text{ -}1080\text{ cm}^{-1}$.

A banda em 1181 cm^{-1} é relativa a um estiramento simétrico C-O-O , o espectro em $1046\text{-}1042\text{ cm}^{-1}$ a um estiramento de C-CH_3 e a banda de 1360 cm^{-1} devido a presença de um grupo de $-\text{CH}$ (CUIFFO, SNYDER, *et al.*, 2017, MANIA, RYL, *et al.*, 2019, SANTANA, 2019).

Região IV, bandas entre 800 e 754 cm^{-1} são relativas ao estiramento em C-H . Segundo CUIFFO *et al.* (2017) a banda de 873 cm^{-1} pode ser compreendida como as bandas relativa aos espectros entre $870\text{ -}869\text{ cm}^{-1}$ que são relativas as ligações de C-COO no FT-IR (CUIFFO, SNYDER, *et al.*, 2017, SANTANA, 2019). Já as bandas próximas a 756 cm^{-1} podem ser atribuídas ao comportamento das fases cristalinas do material (POP, CROITORU, *et al.*, 2019).

4.3. ENSAIO DE TRAÇÃO

A Figura 14 ilustra cinco amostras impressas de PLA/Fibra de Carbono. A Tabela 12 apresenta de forma resumida os valores das propriedades mecânicas obtidas na máquina Universal de Ensaio no modo de tração, os resultados referentes a cada amostra impressa encontram-se no anexo B. O material que apresentou maior módulo de elasticidade foi o PLA/Natural e o que apresentou a maior resistência a tração foi o PLA/Cimento seguido do PLA/Natural.

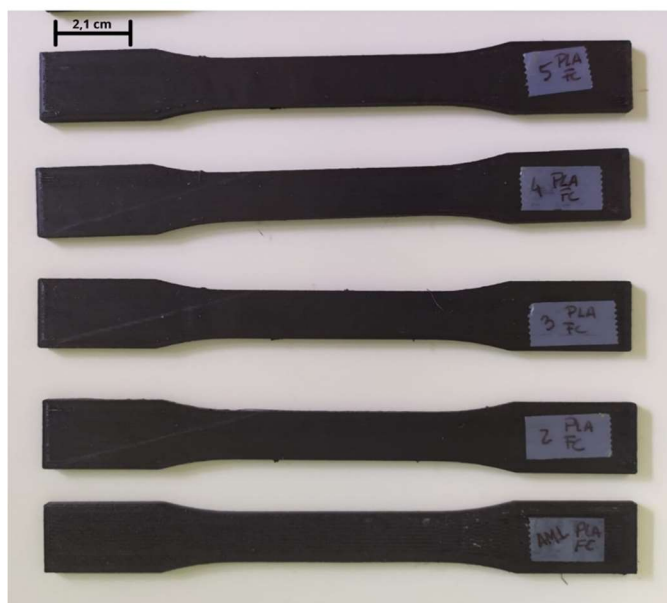


Figura 14 – Amostras impressas do PLA/Fibra de Carbono para ensaio de tração baseado na norma ASTM D638,2014.

Tabela 12 – Valores experimentais de resposta ao ensaio de tração.

Amostra	Tensão (MPa)	Deformação (%)	Módulo de Young (GPa)
PLA/Natural	$50,62 \pm 0,15$	$0,50 \pm 14$	$3,12 \pm 0,11$
PLA/Condutor	$19,95 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,04$	$1,66 \pm 0,017$
PLA/Cimento	$56,27 \pm 0,04$	$0,61 \pm 0,82$	$3,95 \pm 0,067$
PLA/Fibra de Carbono	$31,39 \pm 0,02$	$0,82 \pm 0,39$	$2,82 \pm 0,012$

Liu *et al.* (2019) realizaram testes mecânicos em amostras de PLA Compósitos em diferentes orientações e ângulos de deposição, tal estudo permitiu observar que nas orientações tipo Flat (plano XY) no ângulo de $0^\circ/90^\circ$, as tensões obtidas para os filamentos de PLA/Natural foram mais elevadas que os filamentos de PLA/Fibra de Carbono, de 42,4 MPa e 32,8 MPa, respectivamente. Neste projeto o PLA/Natural e o PLA/Fibra de Carbono apresentaram um comportamento parecido com este, as tensões entre os materiais foram relativamente próximas.

Um outro estudo, realizado por Gunasekaran, *et al.*, (2021) que buscava investigar o comportamento mecânico do PLA natural impresso em diferentes densidades utilizando a orientação tipo Flat encontrou uma tensão de 47 MPa para o caso de um preenchimento de 100%, colaborando com o resultado obtido nesta análise.

Já Banjanim, *et al.*, (2018) observaram que para PLA produzidos a partir do processo FFF nas condições de 100 % de preenchimento, orientação de raster $0^\circ/90^\circ$, uma velocidade de printabilidade de 90 mm/s e temperatura de extrusão de 215 °C apresentaram um módulo Young, tensão e deformação próximos a 3,25 MPa, 42,5 MPa e 2%, respectivamente.

4.4. DENSIDADE/POROSIDADE

Os valores de densidade obtidas das quatro amostras de filamento de amostras impressas encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores de densidade e porosidade do filamento.

Amostra	Densidade do Filamento (g/cm^3)	Densidade Aparente (g/cm^3)	Porosidade (%)
PLA/ Natural	1,25 ± 0,02	1,16 ± 0,01	7,00 ± 0,01
PLA/ Cimento	1,25 ± 0,01	1,19 ± 0,01	4,90 ± 0,01
PLA/Condutor	1,21 ± 0,01	1,19 ± 0,01	2,00 ± 0,01
PLA/ Fibra de Carbono	1,30 ± 0,03	1,16 ± 0,01	11,00 ± 0,01

Segundo a literatura, o PLA puro apresenta uma densidade próxima de 1,24 g/cm^3 (S. ALSOUFI, W. ALHAZMI, *et al.*, 2019). Avaliando do ponto de vista da densidade do filamento, os PLA/Natural, o PLA/Cimento e o PLA/Condutor chegaram aos valores de densidade próximos ao encontrado na literatura diferente do PLA/Fibra de Carbono que apresentou uma densidade mais elevada.

Em contrapartida, as densidades destes materiais após a sua impressão na extrusora apresentaram uma diminuição brusca, considerando o PLA/Natural e o PLA/Fibra de Carbono os que apresentaram a maior queda. Esta diferença de densidade relacionada ao filamento e a peça impressa deve ser o resultado da presença de vazios gerados durante a impressão entre os filamentos e entre as camadas de filamento.

Os valores de porosidade do material foram calculados a partir das densidades aparentes, isto é, baseado em peças impressas, logo o PLA/Fibra de Carbono apresentou o maior percentual de porosidade na amostra, seguido do PLA/Natural e o PLA/Condutor apresentou os menores valores.

5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A partir da Figura 15 se observa a microestrutura da superfície fraturada do PLA/Natural. Pela imagem pode-se concluir que a amostra apresenta regiões com falhas na adesão entre as camadas e os filamentos, indicados pela seta branca abaixo. Na impressão deste material em si, observou-se uma certa dificuldade, o material não se comportava devidamente. Pode-se supor dois possíveis causadores, a baixa qualidade do filamento ou o uso de uma parametrização incorreta.

Por meio destas observações foi-se possível explicar o alto percentual de porosidade obtido nas amostras impressas do material. Apesar de apresentar falhas na sua microestrutura este foi o segundo material á apresentar a maior resistência mecânica.

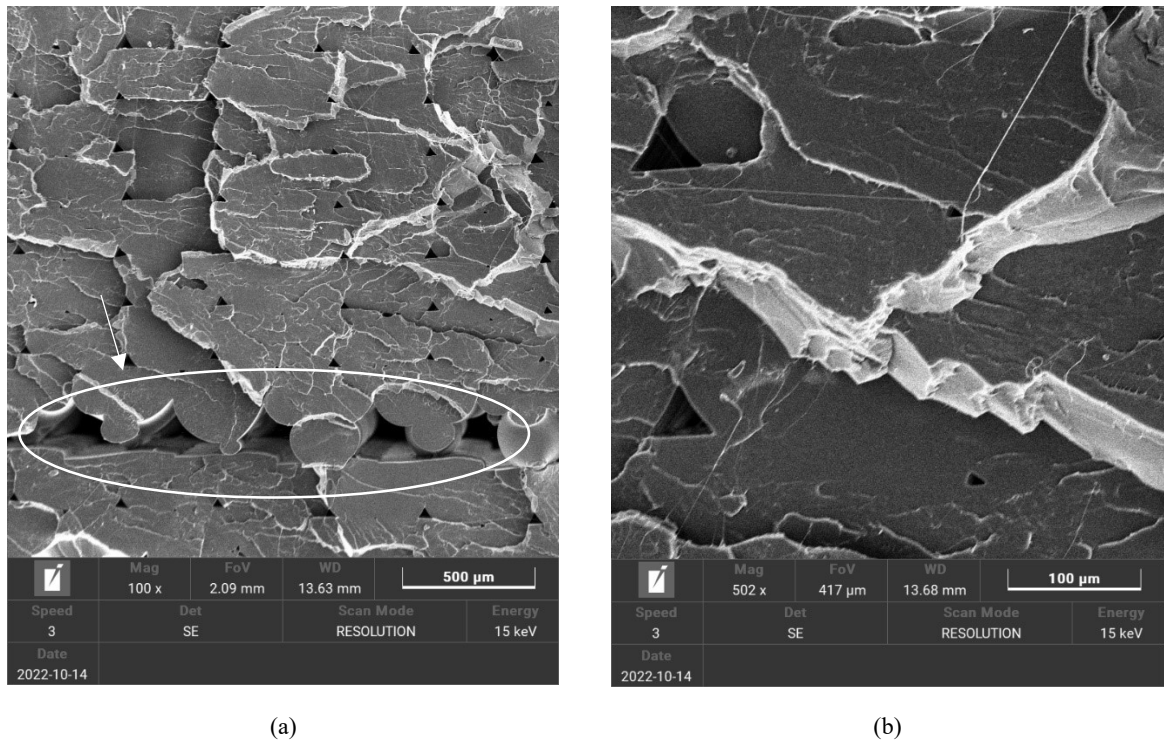


Figura 15 – Amostras impressas do PLA/Natural – (a) seta branca indica falhas no material, magnitude de 100X (b) magnitude de 502X.

A estrutura do PLA/Cimento pode ser observada na Figura 16. Em comparação com o PLA Natural, o material apresentou poros de tamanhos menores e também uma boa adesão entres as camadas e os filamentos. Tal observação é condizente com o resultado obtido no cálculo do percentual de porosidade presente na Tabela 13. Além disso, conforme Tabela 12, o PLA/Cimento foi o material que apresentou maior resistência mecânica em comparação com os outros PLA compósitos.

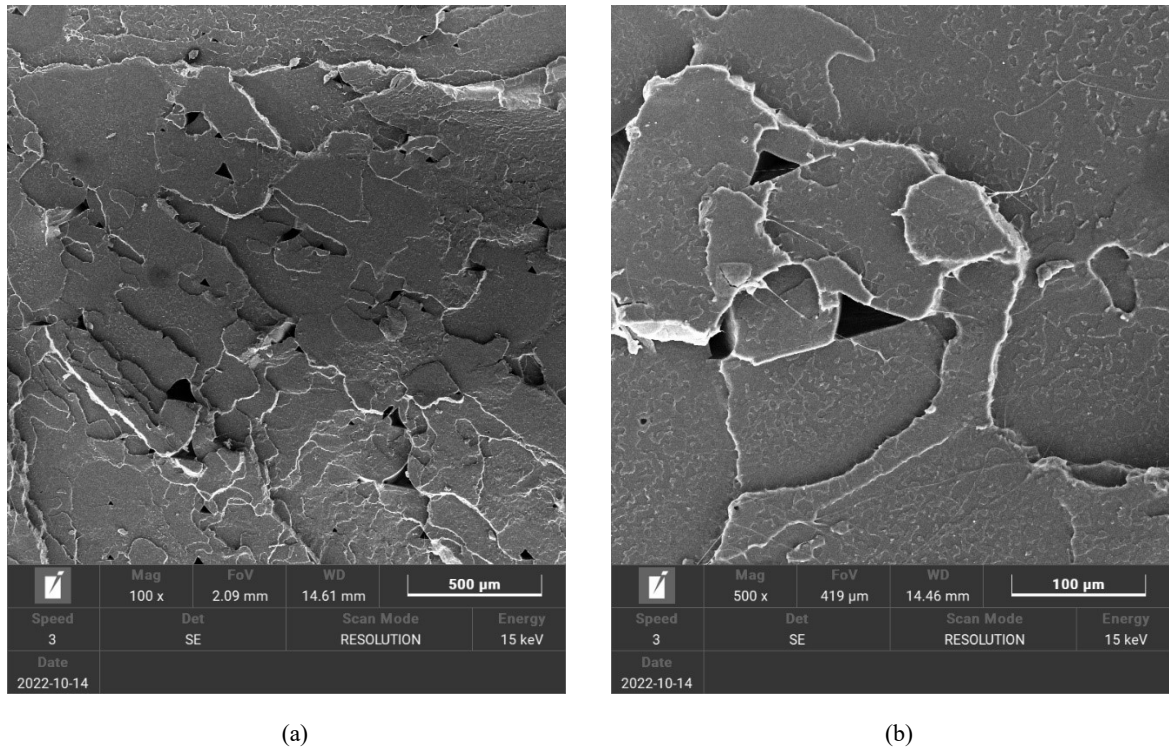


Figura 16 – Amostras impressas do PLA/Cimento (a) magnitude de 100X (b) magnitude de 500X.

A amostra de PLA/Fibra de Carbono representada na Figura 17 mostra a presença de fibras de carbonos de tamanhos médios (não muito grandes ou pequenos). Estas fibras provocaram a formação de regiões com acúmulo de tensões e logo, resultando em uma microestrutura com uma quantidade considerável de poros. Este comportamento prova que os resultados obtidos no cálculo de porosidade são consistentes e é a possível causa que os valores de tensões obtidos pelo ensaio de tração na Tabela 16 foram abaixo do esperado.

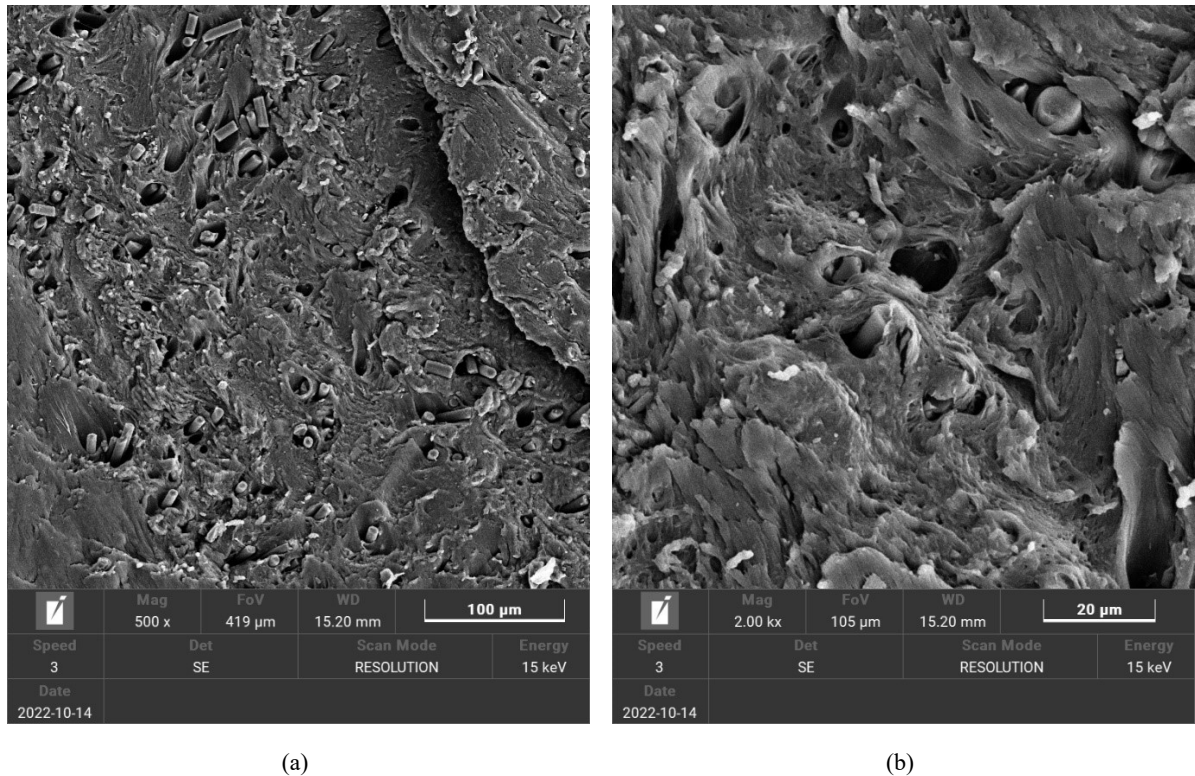
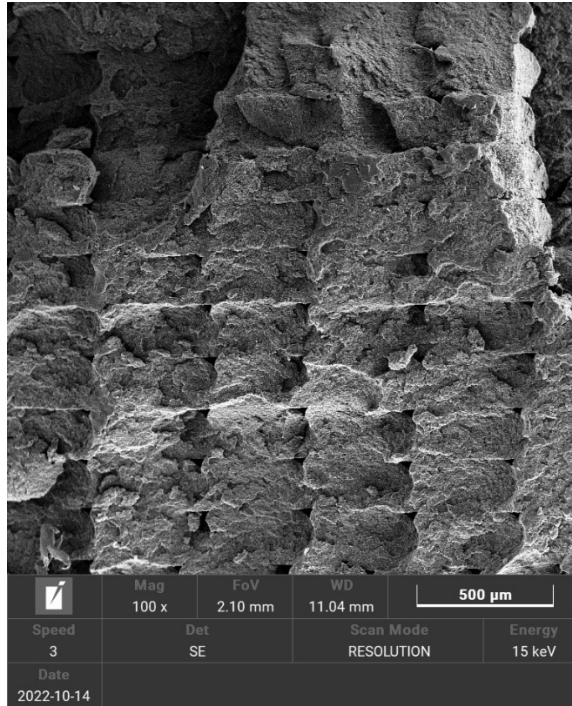


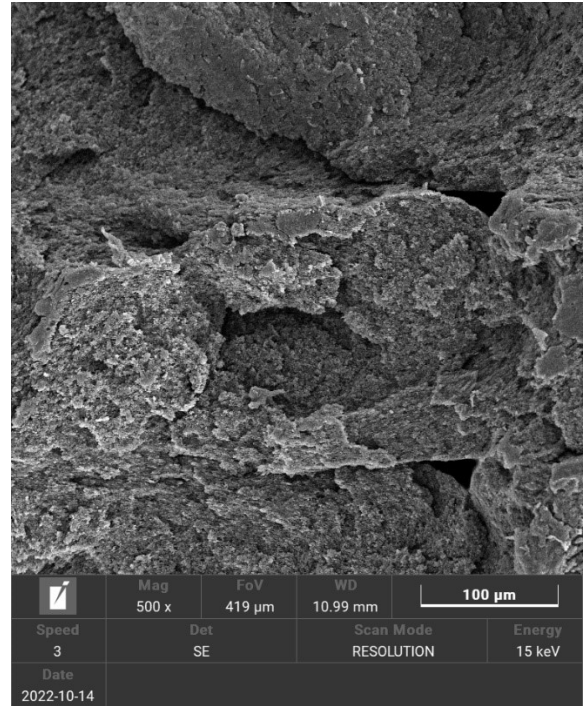
Figura 17 – Amostras impressas do PLA/Fibra de Carbono – porosidade e fibras de carbonos (a) magnitude de 500X (b) magnitude de 2,00kX.

A amostra de PLA/Condutor representada na Figura 18 é possível observar que o material impresso apresentou boa adesão entre os filamentos com a presença de poros de dimensões pequenas.

Foi o material que apresentou valores mais baixos do percentual de porosidade, mas em contrapartida valores mais baixos para o ensaio de tração que pode ser explicado devido a influência dos aditivos. O PLA/Condutor apresentou maior percentual de aditivos entre os filamentos ensaiados neste estudo e como o intuito destes é de fornecer as características condutivas ao material, resultou na redução da resistência mecânica.



(a)



(b)

Figura 18 – Amostras impressas do PLA/Condutor (a) magnitude de 100X (b) magnitude de 500X.

6. CONCLUSÃO

A presente pesquisa foi direcionada no estudo do comportamento de diferentes filamentos e fornecedores de compósitos de PLA, na fabricação de peças por Impressão 3D utilizando o sistema de fabricação de filamentos fundidos (FFF). Os parâmetros de processos utilizados na impressão foram configurados baseado em literatura e ensaios térmicos, químicos e mecânicos foram realizados.

Baseando-se nos resultados de caracterização do PLA com diferentes tipos de cargas no quesito de propriedades térmicas. O ensaio de DSC permitiu avaliar as características térmicas do material, tanto a temperatura de fusão (T_m) e de transição vítrea (T_g) quanto o grau de cristalinidade do material. Em resumo, os materiais se comportaram como materiais semicristalinos e as temperaturas dos materiais compósitos foram menores que do PLA/Natural mostrando que a presença da carga reduziu as temperaturas. O PLA/Natural apresentou um maior grau de cristalinidade, tanto no primeiro quanto no segundo aquecimento. Já a análise termogravimétrica (TGA), permitiu observar a presença de aditivos na composição destes materiais e sua respectiva temperatura de degradação, o PLA/Condutor resultou no material com o percentual maior de carga e o PLA/Natural o valor de menor carga. Já com relação a temperatura degradação do material, os valores obtidos foram equivalentemente próximos.

No ensaio de FT-IR foi-se possível observar que todos os filamentos apresentaram as principais bandas do PLA, o PLA/Condutor apresentou espectros com menor intensidade resultado do efeito provocado pela presença dos aditivos condutores.

Na análise DMA, pela variação da frequência do módulo de armazenamento (E'), se nota um aumento da temperatura de T_g em relação ao aumento da frequência, isto acontece devido a maneira em que a T_g ocorre. Isto é, no momento em que a frequência do experimento passa a corresponder a frequência das movimentações internas do material, o valor do módulo alcança seu máximo e se inicia essa mudança de fase. Assim que, em frequências de ensaio mais baixas a temperatura de transição vítrea é alcançada em temperaturas mais baixas. Por outro lado, associando estas T_g com os obtidos no ensaio do primeiro aquecimento do DSC, se percebe resultados bem parecidos.

Quanto as suas propriedades mecânicas, o PLA/Cimento e o PLA/Natural demonstraram uma resistência mecânica maior, alcançando uma tensão máxima maior que o encontrado na literatura para o PLA puro, além de maior módulo de Young. O PLA/Cimento apresentou maior

densidade aparente aliado a um menor percentual de porosidade, e o PLA/Natural uma densidade relativamente baixa e um maior percentual de porosidade.

O PLA/Fibra de Carbono apresentou uma maior plasticidade e percentual de porosidade relacionado à uma densidade equivalentemente baixa e uma tensão máxima baixa. Em contrapartida, o PLA/Condutor obteve o pior resultado, com a menor tensão máxima.

Pelas imagens obtidas no MEV, foi possível identificar falhas de impressão na microestrutura do PLA/Natural, o que pode explicar o alto percentual de porosidade encontrado através do cálculo de porosidade. Apesar disso, esse material ainda apresentou uma resistência mecânica elevada. Já o PLA/Fibra de Carbono mostrou a presença das fibras de carbono, que segundo o fornecedor foram misturadas na forma de pó com o PLA. As fibras provocaram uma formação considerável de poros arredondados na microestrutura, levando à redução das propriedades mecânicas do material como observado no ensaio de tração.

Por outro lado, o PLA/Cimento e o PLA/Condutor apresentaram uma melhor adesão entre os filamentos, com presença de poros em menor volume. O PLA/Condutor mostrou a menor resistência mecânica entre os filamentos compósitos devido à presença dos aditivos condutores.

Tabela 14 – Relação entre os materiais compósitos e suas principais propriedades

<p>PLA/Natural</p> <ul style="list-style-type: none"> • Maiores temperatura obtidos pelo ensaio de DSC (T_g, T_c, T_m). • Maior grau de cristalinidade. • Alta resistência mecânica. • Alto percentual de porosidade.
<p>PLA/Condutor</p> <ul style="list-style-type: none"> • Alto percentual de carga. • Alta temperatura de cristalização e fusão e certo grau de cristalização. • Menor resistência mecânica. • Menor percentual de porosidade.
<p>PLA/Cimento</p> <ul style="list-style-type: none"> • Baixo percentual de carga. • Presença de carga afetou nas temperaturas DSC. • Melhor resistência mecânica. • Boa adesão entre os filamentos. • Percentual moderado de porosidade.
<p>PLA/Fibra de Carbono</p> <ul style="list-style-type: none"> • Percentual moderado de carga de fibra. • Menor temperatura de transição vítrea e de cristalização. • Baixa resistência mecânica. • Maior percentual de porosidade.

Estas constatações permitiram mostrar ao usuário o efeito que os aditivos ou de cargas acrescentados nos filamentos de PLA afetam profundamente as propriedades destes filamentos. Assim que, dependendo da aplicação que se deseja, uma avaliação quanto as suas principais propriedades se é necessário visto que pode afetar na qualidade do produto final.

Para trabalhos futuros, recomenda-se a realização de estudos voltados a outros filamentos compósitos, associando aos obtidos neste estudo. Além disto, um trabalho em torno de filamentos de PLA Natural de diferentes fornecedores, associando os respectivos resultados.

7. REFERÊNCIAS

- 3D Lab - Soluções em Impressão 3D.** [S.d.]. Disponível em: <https://3dlab.com.br/>. Acesso em: 11 abr. 2022.
- ABEYKOON, C., SRI-AMPHORN, P., FERNANDO, A. "Optimization of fused deposition modeling parameters for improved PLA and ABS 3D printed structures", **International Journal of Lightweight Materials and Manufacture**, v. 3, n. 3, p. 284–297, 1 set. 2020. DOI: 10.1016/j.ijlmm.2020.03.003.
- AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE (ANSI) **ISO 527:1998**: Plastics. Determination of tensile properties. United States, 2007.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. United States. 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D790**: Standard test method for flexural properties of unreinforced and reinforced plastic and electrical insulating materials. United States, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F2792**: Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies. United States, 2010.
- AKHOUNDI, B., BEHRAVESH, A. H. "Effect of Filling Pattern on the Tensile and Flexural Mechanical Properties of FDM 3D Printed Products", **Experimental Mechanics**, v. 59, n. 6, p. 883–897, 17 jul. 2019. DOI: 10.1007/s11340-018-00467-y.
- AROCKIAM, J. SUBRAMANIAN, K. PADMANABHAN, R. G., *et al.* "A review on PLA with different fillers used as a filament in 3D printing", **Materials Today: Proceedings**, 20 out. 2021. DOI: 10.1016/J.MATPR.2021.09.413. Acesso em: 9 nov. 2021.
- ALBURQUERQUE, A. J. **Optimización y caracterización de piezas de pla fabricadas mediante técnicas aditivas**. Madrid, [s.n.], set. 2014.
- ALMUALLIM, B., HARUN, W. S. W., AL RIKABI, I. J., *et al.* "Thermally conductive polymer nanocomposites for filament-based additive manufacturing", **Journal of Materials Science**, v. 57, n. 6, p. 3993–4019, 5 fev. 2022. DOI: 10.1007/s10853-021-06820-2. .
- ALSOUFI, M., ALHAZMI, M., SUKER, D., *et al.* "Experimental Characterization of the Influence of Nozzle Temperature in FDM 3D Printed Pure PLA and Advanced PLA+", **American Journal of Mechanical Engineering**, v. 7, n. 2, p. 45–60, 2 abr. 2019. DOI: 10.12691/ajme-7-2-1.
- AREFIN, A. M. E., KHATRI, N. R., KULKARNI, N., *et al.* "Polymer 3D printing review: Materials, process, and design strategies for medical applications", **Polymers**, v. 13, n. 9, 1 maio 2021. DOI: 10.3390/polym13091499.
- AUFFRAY, L., GOUGE, P. A., HATTALI, L. "Design of experiment analysis on tensile properties of PLA samples produced by fused filament fabrication", **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 118, n. 11–12, p. 4123–4137, 1 fev. 2022. DOI: 10.1007/s00170-021-08216-7.
- BANJANIN, B. VLADIC, G. PÁL, M. *et al.* Consistency analysis of mechanical properties of elements produced by FDM additive manufacturing technology. **Matéria (Rio de Janeiro)**: [S.L.], v. 23, n. 4, 6 dez. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620180004.0584>.
- BART, J. C. J. **ADDITIVES IN POLYMERS Industrial Analysis and Applications**. [S.l.], John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- BERER, M. **Analysis of pa6 powder ageing during the selective laser sintering process**, 2019. DOI: 10.13140/RG.2.2.10072.52487. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/342924601>.
- BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3. ed. [S.l.], Wiley, 1984.

- BONDAN, F. **Preparação e caracterização de elastômeros reticulados dinamicamente de pa 6-12 /eva**. 2014. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014.
- BORGES, F., DE LIMA, F. **Tratamento superficial de peças fabricadas por prototipagem rápida**. [S.l.: s.n.], jul. 2019.
- CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais**. 8. ed. Rio de Janeiro, Diagrama Ação, 2015.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo, [s.n.], 2002.
- CASTANHEIRA, A. T. **Impressão 3D de estruturas para isolamento térmico**. 2016. 1–60 f. 2016. Disponível em: <https://repositorio.ul.pt/handle/10451/27478>. Acesso em: 11 nov. 2021.
- CASTRO F. “Análise da influência da pigmentação na qualidade de peças impressas por FFF em PLA e PETG”, Universidade do Porto. Porto, 2021.
- CORREA. “Polímeros”. **Pontifícia universidade católica de Goiás**. 2016. Disponível em: <http://professor.pucgoias.edu.br/SiteDocente/admin/arquivosUpload/17341/material/Polimero s.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2022.
- CUIFFO, M. A., SNYDER, J., ELLIOTT, A. M., *et al.* "Impact of the fused deposition (FDM) printing process on polylactic acid (PLA) chemistry and structure", **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 7, n. 6, 4 jun. 2017. DOI: 10.3390/app7060579. .
- DECICCO A., FAUST J.. **Effects of build parameters on additive Materials**. Worcester Polytechnic Institute. Worcester, 30 out. 2013,
- DEY, A., YODO, N. **A systematic survey of FDM process parameter optimization and their influence on part characteristics**. **Journal of Manufacturing and Materials Processing**. [S.l.], MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute. , 1 set. 2019
- DOMINGO-ESPIN, M., BORROS, S., AGULLO, N., *et al.* "Influence of Building Parameters on the Dynamic Mechanical Properties of Polycarbonate Fused Deposition Modeling Parts", **3D Printing and Additive Manufacturing**, v. 1, n. 2, p. 70–77, jun. 2014. DOI: 10.1089/3dp.2013.0007. .
- DUTY, C. *et al.* What makes a material printable? A viscoelastic model for extrusion-based 3D printing of polymers. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 35, p. 526–537, 1 out. 2018.
- ERYILDIZ, M. **Effect of Build Orientation on Mechanical Behaviour and Build Time of FDM 3D-Printed PLA Parts: An Experimental Investigation**. . [S.l.: s.n.], 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.26701/ems>.
- ES-SAID, O. S., FOYOS, J., NOORANI, R., *et al.* "Effect of Layer Orientation on Mechanical Properties of Rapid Prototyped Samples", **Materials and Manufacturing Processes**, v. 15, n. 1, p. 107–122, jan. 2000. DOI: 10.1080/10426910008912976. .
- FERREIRA, F. F. **“Estudo e desenvolvimento de filamento de PET reciclado para impressoras 3D FDM**. 2020. 1–86 f. Ouro Preto, 2020.
- GUNASEKARAN, K. N., ARAVINTH, V., KUMARAN, C. B. M., *et al.* "Investigation of mechanical properties of PLA printed materials under varying infill density". 45, 2021. **Anais [...]** [S.l.], Elsevier Ltd, 2021. p. 1849–1856. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.09.041.
- HARPER, Charles A.; PETRIE, Edward M., **Plastics Materials and Process: A Concise Encyclopedia**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- ILYAS, R. A., SAPUAN, S. M., HARUSSANI, M. M., *et al.* **Polylactic acid (Pla) biocomposite: Processing, additive manufacturing and advanced applications**. **Polymers**. [S.l.], MDPI AG. , 2 abr. 2021.
- JIA, S., YU, D., ZHU, Y., *et al.* "Morphology, crystallization and thermal behaviors of PLA-based composites: Wonderful effects of hybrid GO/PEG via dynamic impregnating", **Polymers**, v. 9, n. 10, 19 out. 2017. DOI: 10.3390/polym9100528.

- KIERNAN, Clare. **Poliamida 6/12 - Nylon 6/12 - PA 6/12**. 5 de fev. 2020. AZO Materials. Disponível em: [HTTPS://WWW.AZOM.COM/ARTICLE.ASPX?ARTICLEID=468](https://www.azom.com/article.aspx?articleid=468)
- KYLE, S.; KYLE, S.; JESSOP, Z.M.; AL-SABAH, A.; WHITAKER, I.S. **'Printability' of Candidate Biomaterials for Extrusion Based 3D Printing: State-of-the-Art**. *Adv. Healthc. Mater.* 2017.
- LIGON, S. C., LISKA, R., STAMPFL, J., *et al.* **Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing**. *Chemical Reviews*. [S.l.], American Chemical Society. , 9 ago. 2017.
- 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. 3743–3753, 1 set. 2019a. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.06.034.
- MANIA, S., RYL, J., JINN, J. R., *et al.* "The production possibility of the antimicrobial filaments by co-extrusion of the pla pellet with chitosan powder for FDM 3D printing technology", **Polymers**, v. 11, n. 11, 1 nov. 2019. DOI: 10.3390/polym11111893.
- MAQSOOD, N., RIMAŠAUSKAS, M. "Characterization of carbon fiber reinforced PLA composites manufactured by fused deposition modeling", **Composites Part C: Open Access**, v. 4, 1 mar. 2021. DOI: 10.1016/j.jcomc.2021.100112.
- MARCINIAK, D. *et al.* Recycling of ABS operating elements obtained from industry 3D printing machines. **Polimery/Polymers**, v. 64, n. 11–12, p. 803–810, 2021.
- TABOADA O, CARVALHO R., SOBRAL P. **Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis**. *Química Nova*, v. 31, n. 2, p. 384-393, 2008. Acesso em: 04 jan. 2023.
- MIAZIO, L. "Impact of Print Speed on Strength of Samples Printed in FDM Technology", **Agricultural Engineering**, v. 23, n. 2, p. 33–38, 1 jun. 2019. DOI: 10.1515/agriceng-2019-0014.
- MOUSTA I. **Mousta Impressoras 3D**. São Paulo, 2015. Disponível em: <https://www.mousta.com.br/>. Acesso em: 23 dez. 2022.
- PEARCE, J. M., BLAIR, C. M., LACIAK, K. J., *et al.* **3-D Printing of Open Source Appropriate Technologies for Self-Directed Sustainable Development**. *Journal of Sustainable Development*. [S.l: s.n.], 2010. Disponível em: www.ccsenet.org/jdsd.
- PEREGO, G., CELLA, G. D., BASTIOLI, C. "Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, n. 1, p. 37–43, 3 jan. 1996. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19960103)59:1<37::AID-APP6>3.0.CO;2-N.
- PERES, R. **Caracterização e processamentos do poli (ácido láctico) 70/30 para impressão 3d**. 2016a. 1–96 f. Doutorado – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.
- PFAENDNER, R., "POLYMER ADDITIVES". **Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing**, WILEY ed. [S.l: s.n.], 2013. p. 225–246. DOI: 10.1002/9781118480793.
- POP, M. A., CROITORU, C., BEDŮ, T., *et al.* "Structural changes during 3D printing of bioderived and synthetic thermoplastic materials", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 17, 5 maio 2019. DOI: 10.1002/app.47382.
- RASAL, R. M., JANORKAR, A. v., HIRT, D. E. "Poly(lactic acid) modifications", **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 35, n. 3, p. 338–356, 14 dez. 2010. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003.
- RECH, F., SILVA, S. M. da, ROLDO, L., *et al.* "Formulação e caracterização de potenciais filamentos compósitos de PLA e talos de tabaco para aplicação em manufatura aditiva", **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, n. 2, 2021. DOI: 10.1590/s1517-707620210002.1288. .
- RODRIGUES, T.T.. **Polímeros nas indústrias de embalagens**. 2018. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

- SAHARUDIN, M. S., HAJNYS, J., KOZIOR, T., *et al.* "Quality of surface texture and mechanical properties of pla and pa-based material reinforced with carbon fibers manufactured by fdm and cff 3d printing technologies", **Polymers**, v. 13, n. 11, 1 jun. 2021. DOI: 10.3390/polym13111671.
- SANEI, S. H. R., POPESCU, D. **3d-printed carbon fiber reinforced polymer composites: A systematic review**. **Journal of Composites Science**. [S.l.], MDPI AG. 2020.
- SANTANA, L. **Avaliação das capacidades da impressão 3D de baixo custo na fabricação de snap-fits: uma relação de reconhecimento usuário-sistema de impressão**. 2019. Porto, 2019. Disponível em: <https://hdl.handle.net/10216/121051>. Acesso em: 9 nov. 2021.
- SANTANA, L. **Avaliação de uma impressora 3d baseada em projeto de código aberto na fabricação de peças em pla**. Florianópolis, 2015.
- SANTOS, W. N. dos, GREGÓRIO Fº, R., MUMMERY, P., *et al.* "Propriedades térmicas de polímeros por métodos transientes de troca de calor", **Polímeros**, v. 13, n. 4, p. 265–269, dez. 2003. DOI: 10.1590/S0104-14282003000400011. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000400011&lng=pt&tlng=pt.
- SOOD, A. K., OHDAR, R. K., MAHAPATRA, S. S. "Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts", **Materials & Design**, v. 31, n. 1, p. 287–295, jan. 2010. DOI: 10.1016/j.matdes.2009.06.016.
- TÜMER, E. H.; ERBIL, H. Y. Extrusion-Based 3D Printing Applications of PLA Composites: A Review. **Coatings**, v. 11, n. 4, p. 390, 29 mar. 2021.
- VARGAS-VILLAGRAN, H., TERAN-SALGADO, E., DOMINGUEZ-DIAZ, M., *et al.* "Non-woven membranes electrospun from polylactic acid incorporating silver nanoparticles as biocide". 1376, 2011. **Anais [...]** [S.l: s.n.], 2011. p. 78–83. DOI: 10.1557/opl.2012.285.
- WIEBECK, Hélio; HARADA, Júlio. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.
- WOHLERS, Terry T., CAMPBELL, Robert. I., DIEGEL, Olaf, et al . **Wohlers Report 2022. 3D Printing and Additive Manufacturing Global State of the Industry**. Amsterdã: [s.n.]. Disponível em: <www.hubs.com>.
- WOJNAROWSKA, W., MIECHOWICZ, S., KUDASIK, T. "Effect of manufacturing technique on material homogeneity of an implant made of polyetheretherketone", **Polimery/Polymers**, v. 65, n. 11–12, p. 771–775, 2020. DOI: 10.14314/polimery.2020.11.3.
- WU, W. GENG, P. LI, G. *et al* Influence of Layer Thickness and Raster Angle on the Mechanical Properties of 3D-Printed PEEK and a Comparative Mechanical Study between PEEK and ABS. **Materials**, v. 8, n. 9, p. 5834–5846, 1 set. 2015.
- ZANONI, E. "Polímeros". **Engenharia de Elite**. 11 set. 2015. Disponível em: <https://engenhariadeelite.wordpress.com/polimeros/>.
- ZHOU, H., LAWRENCE, J. G., BHADURI, S. B. "Fabrication aspects of PLA-CaP/PLGA-CaP composites for orthopedic applications: A review", **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 6, p. 1999–2016, 1 jul. 2012. DOI: 10.1016/J.ACTBIO.2012.01.031. Acesso em: 11 nov. 2021.

ANEXO A

As curvas de DMA do módulo de perda (E'') para as frequências de 1, 5 e 10 Hz são representadas na Figura 19.

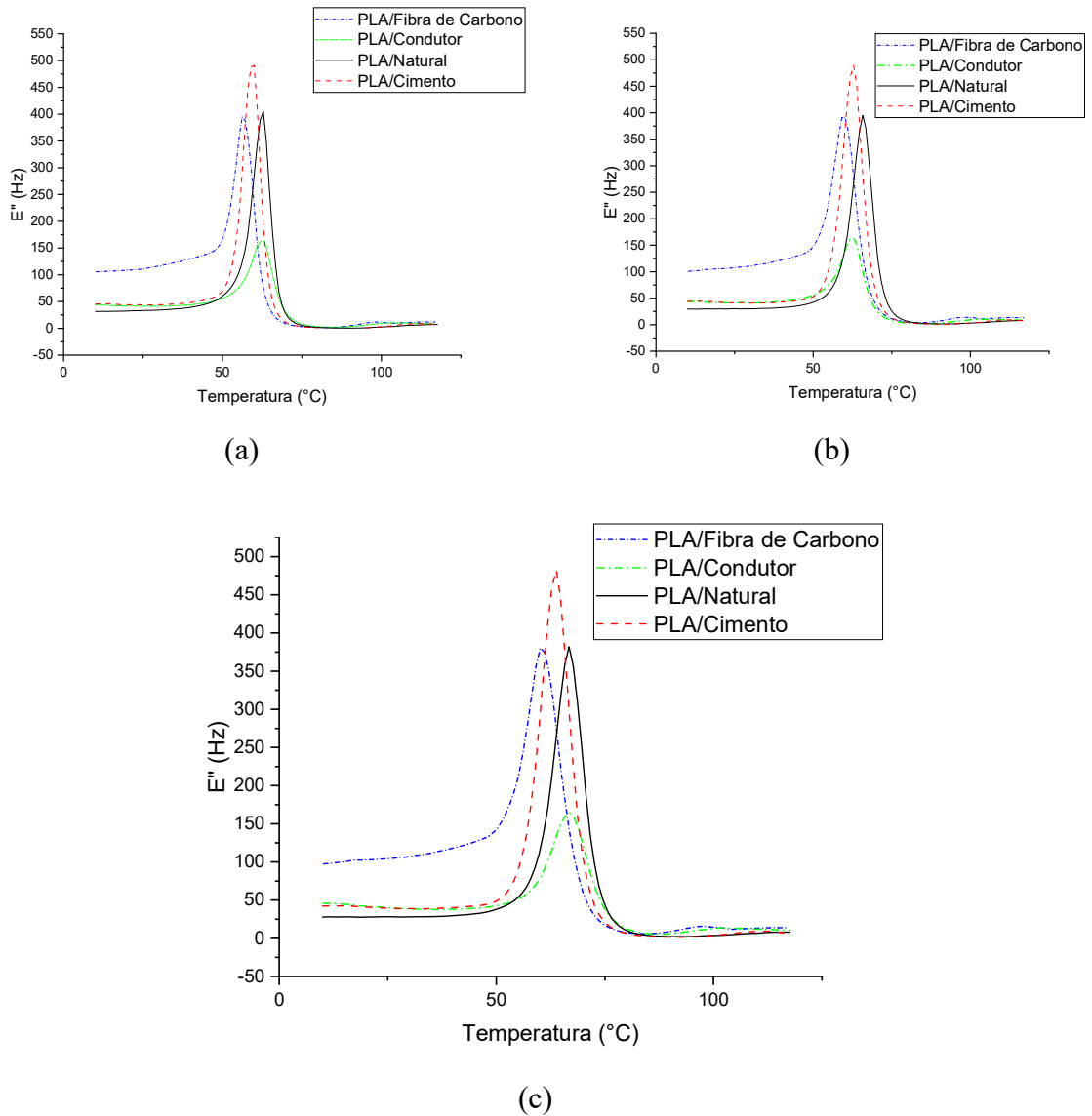


Figura 19 – Curvas DMA para os filamentos Compósitos de PLA. Módulo de perda (E'') (a) 1 MPa/Hz, (b) 10 MPa/Hz e (c) 20 MPa/Hz.

ANEXO B

Valores referentes ao ensaio de tração para cada filamento compósito de PLA se encontram nas tabelas 15, 16, 17 e 18.

Tabela 15 – Valores de ensaio de tração do PLA/Natural

Amostra	TMT (MPa)	Deformação (mm/mm)	Módulo (GPa)
1	52,07	0,56	3,097
2	56,27	0,48	3,482
3	37,25	0,39	2,558
4	54,93	0,51	3,333
5	52,55	0,57	3,151
Média	50,62	0,50	3,124
Desv.pad	7,67	0,07	0,351
CV	0,15	0,14	0,112

Tabela 16 – Valores do ensaio de tração do PLA/Cimento

Amostra	TMT (MPa)	Deformação (mm/mm)	Módulo (GPa)
1	58,65	0,02	4,091
2	54,97	0,17	4,309
3	56,93	0,94	3,954
4	53,24	0,73	3,723
5	57,54	1,20	3,664
Média	56,27	0,61	3,948
Desv.pad	2,16	0,50	0,266
CV	0,04	0,82	0,067

Tabela 17 – Valores do ensaio de tração do PLA/Fibra de Carbono

Amostra	TMT (MPa)	Deformação (mm/mm)	Módulo (GPa)
1	30,53	1,37	2,805
2	31,67	0,80	2,877
3	31,40	0,61	2,810
4	31,85	0,68	2,828
5	31,48	0,63	2,784
Média	31,39	0,82	2,821
Desv.pad	0,51	0,32	0,035
CV	0,02	0,39	0,012

Tabela 18 – Valores de ensaio de tração do PLA/Condutor

Amostra	TMT (MPa)	Deformação (mm/mm)	Módulo (GPa)
1	19,89	0,38	1,648
2	20,16	0,34	1,704
3	19,89	0,35	1,630
4	19,46	0,34	1,645
5	20,35	0,36	1,672
Média	19,95	0,35	1,660
Desv.pad	0,34	0,02	0,029
CV	0,02	0,04	0,017