

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Janaina Liesenfeld

**EFEITO DO PÓS-PROCESSAMENTO POR RECOZIMENTO SOBRE  
AS PROPRIEDADES DO PLA IMPRESSO COM E SEM  
ADIÇÃO DE GRAFENO**

Santa Maria, RS  
2023

**Janaina Liesenfeld**

**EFEITO DO PÓS-PROCESSAMENTO POR RECOZIMENTO SOBRE AS  
PROPRIEDADES DO PLA IMPRESSO COM E SEM ADIÇÃO DE GRAFENO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Área de Concentração em Projeto e Análise de Sistemas Mecânicos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Mecânica**.

Orientador: Prof. Cristiano José Scheuer, Dr. Eng.

Santa Maria, RS  
2023

Liesenfeld, Janaina

Efeito do pós-processamento por recozimento sobre as propriedades do PLA impresso com e sem adição de grafeno / Janaina Liesenfeld.- 2023.

135 p.; 30 cm

Orientador: Cristiano José Scheuer

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, RS, 2023

1. Manufatura Aditiva 2. Ácido Polilático 3. Recozimento 4. Propriedades I. Scheuer, Cristiano José II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, JANAINA LIESENFELD, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

**Janaina Liesenfeld**

**EFEITO DO PÓS-PROCESSAMENTO POR RECOZIMENTO SOBRE AS  
PROPRIEDADES DO PLA IMPRESSO COM E SEM ADIÇÃO DE GRAFENO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Área de Concentração em Projeto e Análise de Sistemas Mecânicos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Mecânica**.

**Aprovado em 26 de maio de 2023**

---

**Prof. Cristiano José Scheuer, Dr. Eng. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)

---

**Prof. Maikson Luiz Passaia Tonatto, Dr. Eng. (UFSM)**

---

**Prof. Sérgio Fernando Lajarin, Dr. Eng. (UFPR)**

Santa Maria, RS

## AGRADECIMENTOS

Agradeço enormemente ao meu companheiro Jailton Jair Jablonski, pelo apoio inabalável durante o período de mestrado. Pelo encorajamento e motivação frente aos desafios e momentos difíceis. Pelo amor, paciência e compreensão durante todas as etapas enfrentadas.

A meu orientador Cristiano José Scheuer, minha sincera gratidão pelo imensurável apoio, orientação e dedicação ao longo de minha jornada de mestrado. O conhecimento, experiência e habilidades de orientação foram, sem dúvidas, fundamentais para chegar até aqui e alcançar o nível de qualidade que consegui alcançar em minha dissertação.

À empresa Fozit Soluções em Tecnologia LTDA pela doação dos materiais empregados neste estudo, e pela realização da impressão 3D dos corpos de prova.

Aos Laboratórios de Apoio ao Desenvolvimento e à Inovação de Produtos e Processos (LADIPP) e de Metalurgia Física, ambos vinculados ao Departamento de Engenharia Mecânica da UFSM, pela realização das caracterizações mecânicas. Estendo o agradecimento à técnica destes laboratórios, Juliana Felisberto da Silva, pelo auxílio na condução das caracterizações.

Ao Laboratório de Processos Ambientais (LAPAM) e à Central Analítica (CADEQ), ambos vinculados ao Departamento de Engenharia Química da UFSM, pela realização das caracterizações químicas e térmicas. Estendo o agradecimento à técnica Margiani de Paula Fortes, pelo auxílio na condução destas caracterizações.

Ao professor Sailer Santos dos Santos do Laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI) do Departamento de Química da UFSM, pela realização das caracterizações por espectroscopia Raman.

## RESUMO

### EFEITO DO PÓS-PROCESSAMENTO POR RECOZIMENTO SOBRE AS PROPRIEDADES DO PLA IMPRESSO COM E SEM ADIÇÃO DE GRAFENO

AUTOR: Janaina Liesenfeld

ORIENTADOR: Cristiano José Scheuer

A Manufatura Aditiva (MA) é um conjunto de processos de fabricação que constrói objetos camada por camada, adicionando material de forma controlada. Ao contrário dos métodos tradicionais de fabricação, que envolvem a remoção de material. A norma ISO/ASTM52900 classifica a manufatura aditiva em sete princípios diferentes e dentro do princípio de extrusão de material destaca-se a tecnologia de Fabricação por Filamento Fundido (FFF) como a mais amplamente utilizada, acessível e responsável pela popularização da MA. A tecnologia FFF utiliza um filamento de material termoplástico que é aquecido, extrudado e depositado em camadas sucessivas para formar um objeto tridimensional. Devido à fraca ligação produzida entre as camadas de filamento depositadas, as estruturas poliméricas fabricadas pelo processo de FFF apresentam baixa resistência. Para contornar esse problema, recentemente foi demonstrado que a realização de tratamentos térmicos pós-deposição promove uma redução nas tensões térmicas internas e melhora na adesão entre as camadas, impactando positivamente sobre as propriedades das peças impressas. Dentro deste contexto, foi realizado recozimento em amostras impressas de Ácido Polilático (PLA) com e sem adição de grafeno nas temperaturas de 90, 100 e 120 °C por 60, 120 e 240 min, objetivando avaliar o papel destes parâmetros sobre a evolução das propriedades supracitadas. As amostras recozidas tiveram suas características químicas avaliadas pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); suas características térmicas investigadas pelas técnicas Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC); suas propriedades elétricas avaliadas em termos de resistência, resistividade e condutividade; e suas propriedades mecânicas determinadas por meio dos ensaios de tração, flexão, sensibilidade ao entalhe, impacto e dureza. As caracterizações químicas mostram que o recozimento não altera a composição química dos materiais, porém gera alterações de ordem estrutural, produzindo a sua cristalização. As caracterizações térmicas confirmaram a cristalização dos materiais e indicam um ligeiro aumento no seu grau de estabilidade térmica. A caracterização elétrica mostrou que a cristalização não produz qualquer efeito sobre as características do PLA impresso sem grafeno, porém melhora a condutividade do PLA impresso com grafeno. A caracterização mecânica indicou que o recozimento aumentou a resistência mecânica, a resistência à fratura, a resistência ao impacto, o módulo de elasticidade e a dureza de ambos os materiais, mas reduziu a sua plasticidade. Por fim, a fractografia dos corpos de prova mostrou que o recozimento não tem efeito sobre os mecanismos de fratura mecânica PLA impresso com e sem grafeno.

**Palavras-chave:** Manufatura Aditiva. PLA. Grafeno. Recozimento. Propriedades.

## ABSTRACT

### EFFECT OF ANNEALING POST-PROCESSING ON THE PROPERTIES OF PRINTED PLA WITH AND WITHOUT GRAPHENE INCORPORATION

AUTHOR: Janaina Liesenfeld  
ADVISOR: Cristiano José Scheuer

Additive Manufacturing (AM) is a set of manufacturing processes that build objects layer by layer, adding material in a controlled manner. Unlike traditional manufacturing methods, which involve material removal. The ISO/ASTM52900 standard classifies additive manufacturing in seven different principles and within the principle of material extrusion, the Fused Filament Fabrication (FFF) stands out as the most widely used, accessible and responsible for the popularization of AM. The FFF technology uses a filament of thermoplastic material that is heated, extruded and deposited in successive layers to form a three-dimensional object. Due to the weak connection produced among the deposited filament layers, the polymeric structures manufactured by the FFF process have low resistance. To overcome this problem, it has recently been shown that performing post-deposition heat treatments promotes a reduction in internal thermal stresses and improves adhesion between layers, positively affecting the printed parts mechanical properties. In this context, annealing was performed on printed samples of Polylactic Acid (PLA) with and without graphene addition at temperatures of 90, 100 and 120 °C for 60, 120 and 240 min, aiming to evaluate the role of these parameters on the evolution of the aforementioned properties. The annealed samples had their chemical characteristics evaluated by X-ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) techniques; their thermal characteristics investigated by Thermogravimetric (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) techniques; its electrical properties evaluated in terms of resistance, resistivity and conductivity; and their mechanical properties determined through tensile and bending tests, notch sensitivity test, impact test and hardness measurements. Chemical characterizations show that annealing does not change the chemical composition of the materials, but generates structural alterations, producing their crystallization. Thermal characterizations confirmed the crystallization of the materials, and indicate a slight increase on its degree of thermal stability. Electrical characterization showed that crystallization does not produce any effect on the characteristics of PLA printed without graphene, but it improves the conductivity of PLA printed with graphene. Mechanical characterization indicated that annealing increased the mechanical strength, fracture resistance, impact strength, stiffness and hardness of both materials, but reduced their plasticity. Finally, the fractography of the specimens showed that annealing has no effect on the mechanical fracture mechanisms.

**Keywords:** Additive Manufacturing. PLA. Graphene. Annealing. Properties.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Linha do tempo para os principais desenvolvimentos relacionados à manufatura aditiva .....	20
Figura 2. Tendências científicas globais dentro no tema ‘manufatura aditiva’ segundo banco de dados da Scopus: (a) número de publicações anuais de artigos científicos, e (b) distribuição geográfica de artigos no tema. ....	21
Figura 3. Classificação dos princípios da MA com base na norma ISO/ASTM 52900.....	23
Figura 4. Esquema ilustrando os fenômenos físicos que ocorrem na tecnologia FFF, considerando: (a) impressão de polímero puro (b) impressão de polímero reforçado com partículas ou fibras curtas. ....	25
Figura 5. (a) Etapas do processo de formação de ligação entre dois filamentos; e (b) Evolução cronológica do crescimento do pescoço para o polímero ABS P400 em temperatura Constante (200 °C). ....	29
Figura 6. Parâmetros de influência sobre as propriedades das peças impressas em FFF.....	31
Figura 7. Cristalização induzida por calor de um polímero semicristalino .....	37
Figura 8. Visão geral dos polímeros termoplásticos usados na impressão FFF e sua cristalinidade.....	37
Figura 9. Fluxograma das etapas contidas na seção materiais e métodos. ....	49
Figura 10. Estratégia adotada na impressão dos corpos de prova. ....	50
Figura 11. Indicação da área dos picos cristalinos ( $A_c$ ) e do halo amorfo ( $A_a$ ) que integram o DRX de um polímero.....	53
Figura 12. Procedimento empregado para determinar as características térmica do PLA com e sem grafeno, a partir dos termogramas.....	55
Figura 13. Representação esquemática do aparato experimental adotado para medição das propriedades elétricas das amostras impressas de PLA com e sem grafeno. ....	56
Figura 14. Geometria e dimensões dos corpos de prova para os ensaios de (a) tração (ASTM 638-14 Tipo IV), (b) flexão (ISO 178), (c) sensibilidade ao entalhe – SENB (ASTM D6068), (d) impacto (ASTM D6110-18).....	57
Figura 15. Determinação do módulo de elasticidade de acordo com ASTM 638-14. ....	58
Figura 16. Comparação dos espectros Raman do PLA com e sem grafeno, na forma de filamento e impresso. ....	61
Figura 17. Comparação dos espectros FTIR do PLA com e sem grafeno, na forma de filamento e impresso. ....	63

Figura 18. Padrões de DRX de amostras impressas de PLA com e sem grafeno. ....	64
Figura 19. Comparação dos resultados de DSC para a curva de aquecimento do PLA com e sem grafeno, na forma de filamento e impresso. ....	65
Figura 20. (a) Termogravimetria – TGA e (b) Termogravimetria derivada – dTG do PLA com e sem grafeno, na forma de filamento e impresso. ....	68
Figura 21. Curvas de evolução (a) da corrente vs. tensão aplicada e (b) temperatura de aquecimento elétrico vs. tensão aplicada sobre PLA com e sem grafeno na forma impressa. ....	69
Figura 22. Curva tensão-deformação em tração para os corpos de prova de PLA (a) com e (b) sem grafeno.....	71
Figura 23. Aspecto dos corpos de prova fraturados após realização do ensaio de tração no PLA (a) com e (b) sem grafeno.....	74
Figura 24. Fractografias da superfície de fratura dos corpos de prova de PLA impressos (a) com e (b) sem grafeno, submetidos ao ensaio de tração. Ampliação ~3,5 x.....	74
Figura 25. Curva tensão-deformação em flexão para os corpos de prova impressos de PLA (a) com e (b) sem grafeno. ....	75
Figura 26. Aspecto dos corpos de prova fraturados após realização do ensaio de flexão por três pontos no PLA (a) com e (b) sem grafeno.....	77
Figura 27. Fractografias da superfície de fratura dos corpos de prova de PLA impressos (a) com e (b) sem grafeno, submetidos ao ensaio de flexão. Ampliação ~3,5 x. ....	77
Figura 28. Curvas carga-deslocamento para os corpos de prova impressos de PLA (a) com e (b) sem grafeno, em ensaios de flexão por três pontos do corpo de prova padrão SENB. ....	78
Figura 29. Aspecto dos corpos de prova impressos de PLA (a) com e (b) sem grafeno, em ensaios de flexão por três pontos do corpo de prova padrão SENB.....	80
Figura 30. Aspecto dos corpos de prova fraturados após realização do ensaio de impacto no PLA (a) com e (b) sem grafeno. ....	80
Figura 31. Fractografias da superfície de fratura dos corpos de prova de PLA impressos com e sem grafeno, submetidos ao ensaio de impacto. Ampliação ~3,5 x. ....	81
Figura 32. Comparação das propriedades mecânicas do PLA com e sem grafeno. ....	82
Figura 33. Comparação dos espectros FTIR do PLA (a) com e (b) sem grafeno recozidos por (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min nas temperaturas de 90 °C, 100 °C e 120 °C.....	85

Figura 34. Comparação dos padrões de DRX do PLA (a) com e (b) sem grafeno recozidos por (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min nas temperaturas de 90 °C, 100 °C e 120 °C .....	88
Figura 35. Comparação das curvas de DSC do PLA (a) com e (b) sem grafeno recozidos por (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min nas temperaturas de 90 °C, 100 °C e 120 °C. ....	91
Figura 36. Comparação das curvas de Termogravimetria – TGA do PLA (a) com e (b) sem grafeno recozidos por (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min nas temperaturas de 90 °C, 100 °C e 120 °C.....	94
Figura 37. Comparação das curvas de Termogravimetria derivada – dTG do PLA (a) com e (b) sem grafeno recozidos por (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min nas temperaturas de 90 °C, 100 °C e 120 °C.....	95
Figura 38. Evolução (a) da corrente vs. tensão aplicada e (b) temperatura de aquecimento elétrico vs. tensão aplicada sobre PLA com grafeno recozidos por (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min nas temperaturas de 90 °C, 100 °C e 120 °C.....	98
Figura 39. Comparação das curvas tensão-deformação em tração para os corpos de prova de PLA (a) com e (b) sem grafeno recozidos por (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min nas temperaturas de 90 °C, 100 °C e 120 °C.....	100
Figura 40. Comparação das curvas tensão-deformação em flexão para os corpos de prova de PLA (a) com e (b) sem grafeno recozidos por (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min nas temperaturas de 90 °C, 100 °C e 120 °C.....	104
Figura 41. Comparação das curvas carga-deslocamento em ensaios de flexão por três pontos do corpo de prova padrão SENB, para os corpos de prova de PLA (a) com e (b) sem grafeno recozidos por (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min nas temperaturas de 90 °C, 100 °C e 120 °C.....	106
Figura 42. Evolução da energia de impacto para o PLA (a) com e (b) sem grafeno em função da temperatura e tempo de recozimento. ....	109
Figura 43. Evolução da dureza na escala Shore D para o PLA (a) com e (b) sem grafeno em função da temperatura e tempo de recozimento. ....	111
Figura 44. Comparação dos percentuais de variação das propriedades mecânicas do PLA (a) com e (b) sem grafeno em função da temperatura e tempo de recozimento de (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min.....	113

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Compilação dos resultados de alguns estudos relatando o efeito dos parâmetros operacionais adotados na impressão 3D do PLA sobre suas propriedades mecânicas. ....	33
Tabela 2. Compilação dos resultados de alguns estudos relatando o efeito do tratamento térmico sobre as propriedades mecânicas de amostras de PLA impressas em 3D. ....	43
Tabela 3. Características técnicas dos filamentos PLA Grafeno Premium e PLA Natural da Voolt3D. ....	49
Tabela 4. Impressora 3D e suas características técnicas. ....	50
Tabela 5. Parâmetros adotados para impressão dos corpos de prova. ....	51
Tabela 6. Condições de realização dos tratamentos térmicos de recozimento. ....	52
Tabela 7. Compostos identificados através dos espectros Raman e seus respectivos números de onda. ....	61
Tabela 8. Compostos identificados através dos espectros FTIR e seus respectivos números de onda. ....	63
Tabela 9. Valores das propriedades térmicas do PLA com e sem grafeno, na forma de filamento e impresso. ....	67
Tabela 10. Propriedades mecânicas das amostras de PLA impressas com e sem grafeno, determinadas a partir do ensaio de tração. ....	72
Tabela 11. Propriedades mecânicas das amostras de PLA impressas com e sem grafeno, determinadas a partir do ensaio de flexão por três pontos. ....	76
Tabela 12. Propriedades mecânicas das amostras de PLA impressas com e sem grafeno, determinadas a partir do ensaio de flexão por três pontos do corpo de prova padrão SENB. ....	79
Tabela 13. Grau de cristalinidade do PLA com e sem grafeno recozidos por 60, 120 e 240 min nas temperaturas de 90, 100 e 120 °C determinado a partir dos dados de DRX. ...	89
Tabela 14. Valores das propriedades térmicas do PLA com e sem grafeno recozidos por 60, 120 e 240 min nas temperaturas de 90, 100 e 120 °C determinado a partir dos dados de DSC. ....	92
Tabela 15. Compilação do efeito do recozimento sobre as características térmicas do PLA com e sem grafeno. ....	96

Tabela 16. Resistência e condutividade elétrica do PLA com grafeno em função das condições de recozimento.....	99
Tabela 17. Compilação do efeito do recozimento sobre as propriedades mecânicas do PLA com e sem grafeno, determinadas a partir da curva tensão-deformação em tração. ...	102
Tabela 18. Compilação do efeito do recozimento sobre as propriedades mecânicas do PLA com e sem grafeno, determinadas a partir da curva tensão-deformação em flexão. ...	105
Tabela 19. Compilação do efeito do recozimento sobre as propriedades mecânicas do PLA com e sem grafeno, determinadas a partir do ensaio de flexão por três pontos do corpo de prova padrão SENB. ....	107
Tabela 20. Valores médios e percentuais de aumento da energia de impacto das amostras de PLA impressas com e sem grafeno, em função da temperatura e tempo de recozimento.....	109
Tabela 21. Valores médios e percentuais de aumento da dureza Shore D das amostras de PLA impressas com e sem grafeno, em função da temperatura e tempo de recozimento. ....	111

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
CAD	<i>Computer-Aided Design</i> (Desenho Assistido por Computador)
CAM	<i>Computer-Aided Manufacturing</i> (Manufatura Auxiliada por Computador)
DRX	<i>X-Ray Diffraction</i> (Difração de Raio X)
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Diferencial de Varredura)
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i> (Modelagem por Fusão e Deposição)
FFF	<i>Fused Filament Fabrication</i> (Fabricação por Filamento Fundido)
FTIR	<i>Infrared spectrometry with Fourier transform</i> (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier)
HDT	<i>Heat Distortion Temperature</i> (Temperatura de Distorção Térmica)
MA	<i>Additive Manufacturing</i> (Manufatura Aditiva)
MWCNT	<i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i> (Nanotubos de Carbono De Paredes Múltiplas)
PLA	<i>Polylactic Acid</i> (Ácido Polilático)
SENB	<i>Single Edge Notch Beam</i> (Feixe Entalhado de Borda Única)
STL	<i>Standard Triangle Language</i> (Estereolitografia)
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
1.1	FORMULAÇÃO DO PROBLEMA .....	16
1.2	JUSTIFICATIVA .....	17
1.3	OBJETIVOS .....	17
1.3.1	Objetivo geral .....	17
1.3.2	Objetivos específicos .....	17
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	19
2.1	TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO POR FILAMENTOS FUNDIDOS .....	23
2.1.1	Materiais utilizados na tecnologia FFF e suas propriedades mecânicas .....	25
2.1.2	Formação de ligação entre as camadas depositadas pela tecnologia FFF .....	28
2.1.3	Parâmetros da tecnologia FFF e seu efeito sobre as propriedades mecânicas .....	30
2.2	TRATAMENTO DE RECOZIMENTO DE POLÍMEROS IMPRESSOS .....	36
2.2.1	As transformações químicas por trás do recozimento dos polímeros .....	36
2.2.2	Efeito do recozimento sobre as características e propriedades dos polímeros .....	38
2.2.3	O ‘estado da arte’ da aplicação do recozimento sobre o PLA .....	41
2.2.4	Efeito da adição de grafeno sobre as características do PLA impresso em 3D .....	45
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	49
3.1	MATERIAIS .....	49
3.2	PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....	50
3.3	RECOZIMENTO DOS CORPOS DE PROVA .....	51
3.4	CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS NOS CORPOS DE PROVA .....	52
3.4.1	Caracterização das propriedades químicas .....	52
3.4.2	Caracterização das propriedades térmicas .....	53
3.4.3	Caracterização das propriedades elétricas .....	55
3.4.4	Caracterização das propriedades mecânicas .....	57
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	60
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SEM TRATAMENTO TÉRMICO .....	60
4.1.1	Caracterização química .....	60
4.1.2	Caracterização térmica .....	64
4.1.3	Caracterização elétrica .....	69
4.1.4	Caracterização mecânica .....	70
4.1.5	Conclusões parciais da seção .....	83
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO DO RECOZIMENTO .....	84
4.2.1	Caracterização química .....	84
4.2.2	Caracterização térmica .....	89
4.2.3	Caracterização elétrica .....	96
4.2.4	Caracterização mecânica .....	99
4.2.5	Conclusões parciais da seção .....	114
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	116
5.1	CONCLUSÕES .....	116
5.2	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	117
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	118

## 1 INTRODUÇÃO

A manufatura aditiva corresponde à um conjunto de técnicas de fabricação, popularmente nomeadas por impressão 3D, empregadas para a produção de componentes com geometria qualquer, utilizando como matéria-prima polímeros, metais, cerâmicos ou compósitos (GOH *et al.*, 2019; SHANMUGAM *et al.*, 2021; SNYDER *et al.*, 2012). A estratégia de fabricação neste conjunto de técnicas é baseada na deposição de matéria-prima, 'camada por camada', empregando diferentes formas de processar o material. Esta estratégia permite um maior aproveitamento da matéria-prima quando comparada às técnicas convencionais de fabricação por princípios subtrativos e conformativos, adequando-se principalmente ao processamento de materiais de alto valor agregado (GARDAN, 2016; VAEZI *et al.*, 2013, WENDEL *et al.*, 2008). Devido às suas vantagens, a aplicação industrial dos processos de manufatura aditiva cresceu muito ao longo da última década, consolidando-se como uma opção adicional de processo de fabricação para os mais variados segmentos da indústria (KABIR *et al.*, 2020).

Desde sua introdução inicial nos anos 80, a manufatura aditiva tem evoluído rapidamente, trazendo consigo um potencial transformador para a indústria. Sua ascensão nos últimos 30 anos tem sido marcada por um crescente interesse e investimento, impulsionando inovações contínuas e estabelecendo-a como uma tecnologia disruptiva com o potencial de transformar a maneira como produtos são concebidos, produzidos e utilizados.

A importância da manufatura aditiva é confirmada pelo fato desta constituir uma das tecnologias fundamentais para consolidação da quarta revolução industrial, ou Indústria 4.0 conforme comumente referido. O termo Indústria 4.0 teve origem a partir de um projeto estratégico do Governo Alemão, o qual buscou promover a informatização das operações de manufatura, através da criação de "Fábricas Inteligentes" constituídas por estruturas modulares e sistemas ciberfísicos que monitoram os processos físicos, e tomam decisões descentralizadas. Tornar a Indústria 4.0 uma realidade implicará na adoção gradual de um conjunto de tecnologias de informação emergentes e automação industrial, com intensa digitalização de informações e comunicação direta entre sistemas, máquinas, produtos e pessoas. Neste contexto, as técnicas de manufatura aditiva vão ao encontro desta transição, por satisfazerem as suas necessidades básicas: automação, customização e integração entre sistemas (TELES, 2017).

Segundo a norma ISO/ASTM 52900, as técnicas de manufatura aditiva são segmentas de forma bastante ampla em modeladores conceituais e modeladores funcionais. As operações

que englobam a primeira classificação são empregadas para a fabricação de modelos físicos conceituais, ao passo que àqueles que compõem a segunda, são utilizados para produção de modelos físicos funcionais (VOLPATO, 2006). A norma também classifica as tecnologias de fabricação em princípios com base no processamento do material, destacando entre eles o de extrusão de material.

Tradicionalmente os materiais poliméricos têm sido utilizados como matéria-prima para modeladores conceituais, em função da sua baixa resistência mecânica impedir sua aplicação na produção de modelos funcionais. Entretanto, avanços recentes relacionados a adição de cargas nanométricas de elementos de reforço, bem como, a realização de tratamentos térmicos após deposição, permitiram melhorar o seu desempenho mecânico, capacitando-os a serem utilizados também para a produção de peças operacionais (HE *et al.*, 2019; SALEH *et al.*, 2020).

A literatura especializada descreve a adição de vários tipos de nanoreforços ao Ácido Polilático (PLA), tais como a argila e sílica (KONTOU *et al.*, 2011), nanotubos (BORTOLI *et al.*, 2022), fibras de carbono (ZAHMI *et al.*, 2019) e de vidro (WANG *et al.*, 2011), grafeno (MARTINEZ *et al.*, 2021) e hidróxido duplo em camadas (ZHAO *et al.*, 2008); sendo o impacto da sua incorporação sobre as características e propriedades do PLA relativamente bem caracterizado. A incorporação de percentuais, muitas vezes, residuais destes nanoreforços, permite obter um nanocompósito com desempenho mecânico, propriedades térmicas e elétrica, e comportamento tribológico significativamente superior àquele apresentado pelo polímero sem aditivos de reforço. Isso ocorre em virtude destes nanoreforços geralmente apresentarem elevada rigidez e resistência mecânica específica; além de excelentes propriedades térmicas e elétricas (BUSTILLOS *et al.*, 2017).

## 1.1 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

A manufatura aditiva tem se destacado como uma tecnologia promissora para a produção de peças complexas e personalizadas. No entanto, a influência de adição de elementos de reforço e do tratamento térmico nas propriedades dos polímeros impressos ainda é pouco explorada. O tratamento térmico pode alterar as propriedades mecânicas, térmicas e químicas dos polímeros, o que pode impactar significativamente a qualidade e a durabilidade das peças fabricadas por impressão 3D. A literatura ainda é incipiente quando se trata do efeito da aplicação de tratamentos térmicos sobre as características de polímeros impressos, uma vez que um número inexpressivo de trabalhos abordando este assunto é encontrado na literatura

especializada. Em função disso, o impacto destas operações sobre as características e propriedades dos polímeros e nanocompósitos poliméricos não é completamente compreendido, necessitando que esforços adicionais sejam realizados afim de obter um melhor entendimento sobre o assunto. Visando contribuir com este tópico, nesta pesquisa é avaliado o papel do tratamento térmico sobre as características mecânicas de um mesmo polímero com e sem adição de nanoreforços.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

A carência de informações a respeito da viabilidade de aplicação do tratamento térmico de recozimento sobre o PLA com adição de nanoreforços de grafeno, somada a escassez de dados relativos à influência das variáveis aplicadas neste tratamento sobre o desempenho mecânico de componentes impressos a partir do referido material, justificam a realização de uma pesquisa exploratória com tal finalidade. Igualmente, outra justificativa para realização do trabalho proposto é identificar o papel do nanoreforço de grafeno sobre a resposta do PLA ao tratamento térmico de recozimento.

## 1.3 OBJETIVOS

### 1.3.1 **Objetivo geral**

Avaliar comparativamente o efeito do tratamento térmico de recozimento sobre as propriedades do PLA com e sem adição de nanoreforço de grafeno, depositado pelo processo de Fabricação por Filamento Fundido (FFF).

### 1.3.2 **Objetivos específicos**

Para atender ao seu propósito principal, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Determinar os parâmetros mais apropriados para realizar a deposição das amostras de PLA com e sem adição de nanoreforços de grafeno;
- Identificar quais são as condições (tempo e temperatura) mais apropriadas para realização do tratamento de recozimento, e realizar a operação;

- Caracterizar as propriedades químicas, térmicas, elétricas e mecânicas do PLA com e sem adição de nanoreforços de grafeno, antes e depois da realização do tratamento térmico de recozimento;
- Identificar o efeito do tratamento de recozimento sobre o desempenho do PLA com e sem adição de nanoreforços de grafeno.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, a revisão bibliográfica irá contextualizar o estudo, identificar lacunas na literatura existente e fundamentar as hipóteses e objetivos da pesquisa, fornecendo uma visão abrangente do estado atual do conhecimento na área de estudo sobre a adição de reforços de grafeno e realização de tratamento térmico de recozimento em amostras produzidas por Manufatura Aditiva.

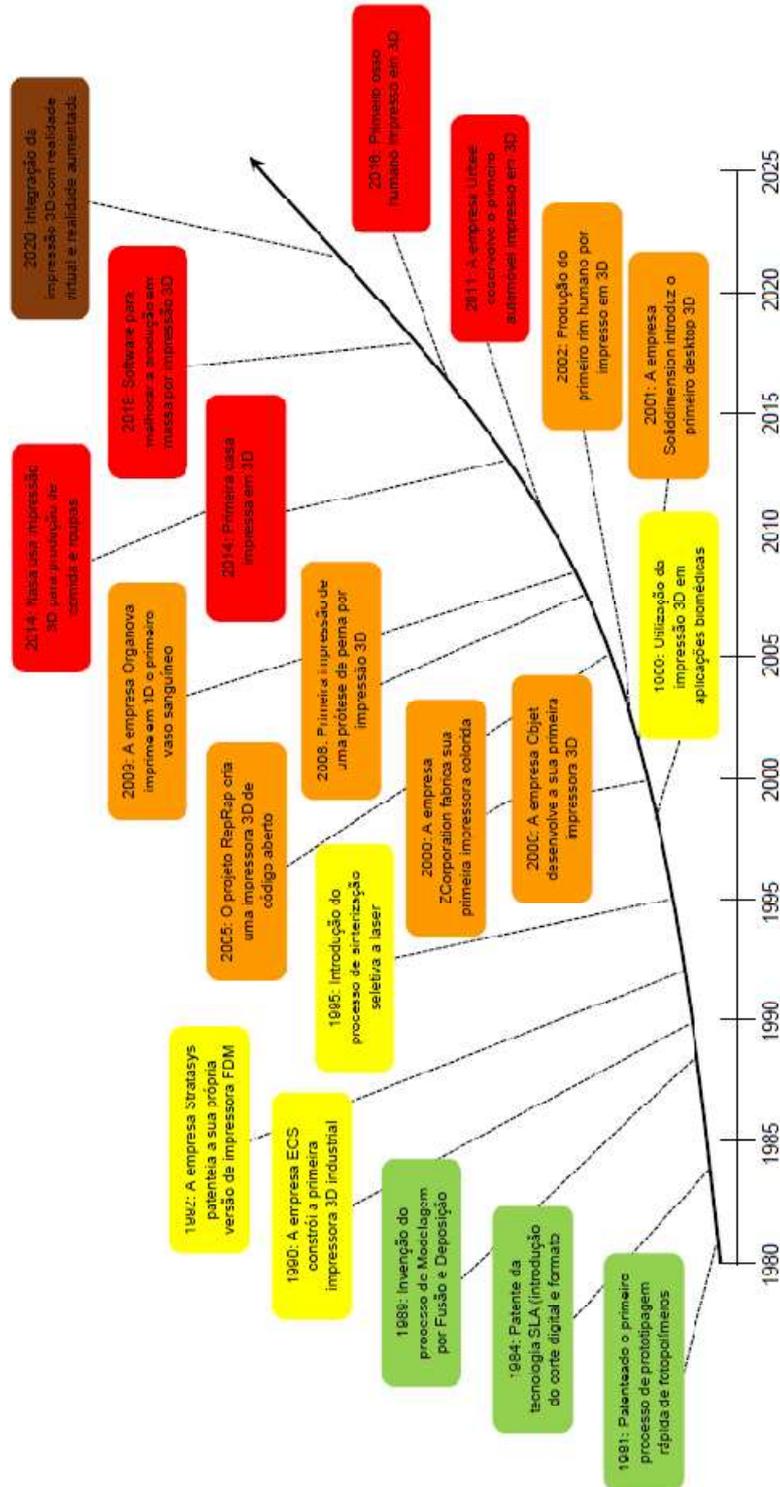
O campo de atuação das técnicas de manufatura aditiva evoluiu para além da prototipagem rápida, estabelecendo-se como método de fabricação altamente versátil com potencial demonstrado para transformar completamente a forma tradicional como a indústria manufatura seus produtos (SALEH *et al.*, 2021). Por se tratar de uma tecnologia disruptiva, a manufatura aditiva tem potencial para causar impactos marcantes na indústria, economia e sociedade. A ampliação do seu emprego em sistemas produtivos tem estimulando inovações no projeto de equipamentos de impressão 3D, no aprimoramento de matérias-primas para tais aplicações e otimização das estratégias de fabricação; gerando reduções nos custos de produção por meio do aumento da eficiência das operações relacionadas, e redução do desperdício de matéria-prima (FORD *et al.*, 2016).

Historicamente, a tecnologia de manufatura aditiva foi introduzida na década de 1980, sendo sua utilização inicialmente limitada apenas à produção de modelos conceituais (protótipos). A partir do ano de 2009, esta tecnologia experimentou um rápido desenvolvimento, e traçou novas dimensões em aplicações de engenharia nos mais diversos setores industriais. A linha do tempo das principais descobertas e marcos no espaço da manufatura aditiva, desde a década de 1980 até os dias atuais, é mostrada na Figura 1. Não obstante ao grande interesse em âmbito acadêmico e industrial na técnica, ela ainda está em um estágio de maturação, necessitando de desenvolvimentos adicionais para se firmar como uma rota para produção com precisão de componentes geometricamente complexos, a partir de uma variedade de materiais ou mesmo multimateriais, que apresentem desempenho satisfatório em suas aplicações usuais (FORD *et al.*, 2016, SALEH *et al.*, 2021).

As técnicas de manufatura aditiva oferecem uma oportunidade inédita para a digitalização da indústria manufatureira. Fazendo uso de vários softwares e plataformas tecnológicas, e de um maior poder computacional e conectividade; por meio desta tecnologia é possível aumentar drasticamente a precisão e confiabilidade no projeto (com infinitas possibilidades para este), e na criação de caminhos para a fabricação personalizada de produtos. Seu emprego permite a produção customizada de componentes no que diz respeito não só à sua

forma externa, mas também à sua estrutura porosa interna, possibilitando a fabricação de peças topologicamente otimizadas, reduzindo o consumo de matéria-prima e o peso final do componente. Seus principais campos de aplicação correspondem aos setores automotivo, aeroespacial, de bens de consumo, eletrônico e biomédico (SALEH *et al.*, 2021).

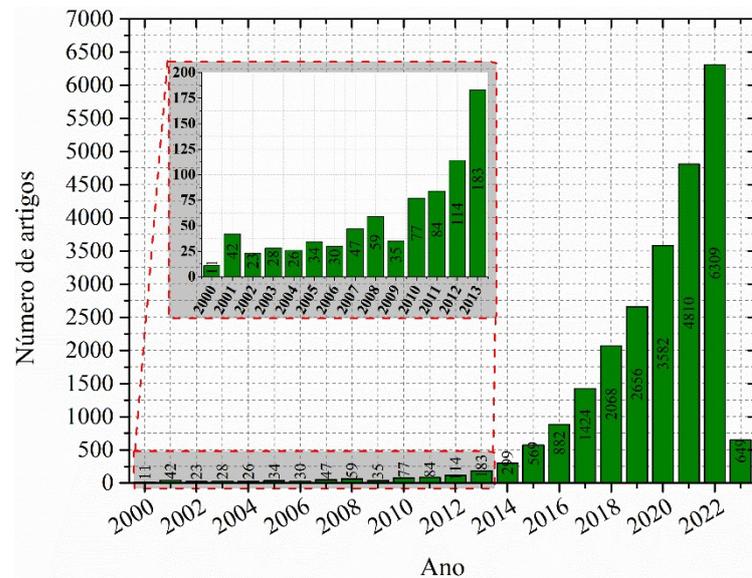
Figura 1. Linha do tempo para os principais desenvolvimentos relacionados à manufatura aditiva



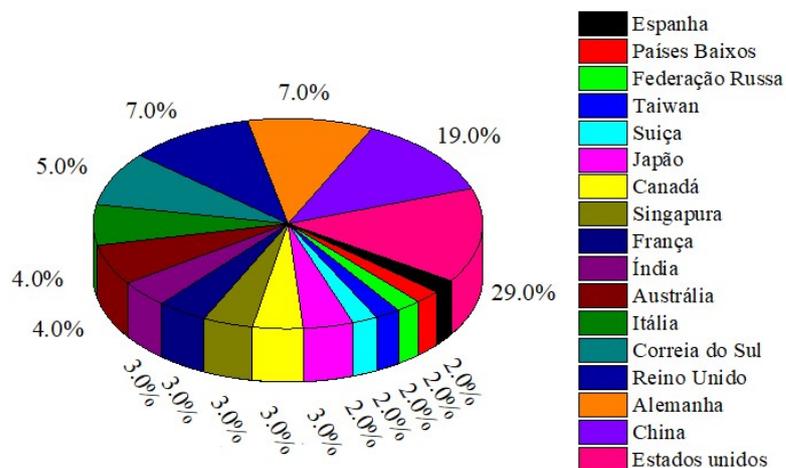
Fonte: Adaptado de Saleh *et al.* (2021)

Uma análise bibliométrica realizada junto a base de dados Scopus, evidencia um montante maior que 23.390 artigos científicos publicados entre os anos de 2000 a 2022, em temas relacionados à manufatura aditiva/impressão 3D (Figura 2a). A taxa de publicações é tão acelerada que para o ano de 2023 já foram publicados cerca de 650 artigos no tema. As tendências globais para os países revelam uma hegemonia dos EUA e da China na literatura científica no referido tema (Figura 2b). Os EUA constituem o país mais prolífico no que diz respeito à produção de artigos e patentes no assunto, totalizando 8795 publicações. O Brasil não ocupa uma posição destacada neste cenário, apresentando números praticamente inexpressivos.

Figura 2. Tendências científicas globais dentro no tema ‘manufatura aditiva’ segundo banco de dados da Scopus: (a) número de publicações anuais de artigos científicos, e (b) distribuição geográfica de artigos no tema.



(a)



(b)

Fonte: O Autor.

As técnicas de manufatura aditiva são fundamentalmente distintas dos processos tradicionais de fabricação, que empregam abordagens subtrativa ou conformativa. Nos processos que utilizam a abordagem aditiva, a peça é fabricada da forma como projetada, usando uma abordagem de deposição 'camada por camada' de material (VOLPATO, 2006). A aplicação destas técnicas pode ser espreada para a maioria dos setores industriais envolvendo diferentes produtos, devido à uma ampla gama de materiais disponíveis para processamento (metais, cerâmicas, polímeros, juntamente com sua combinação na forma de compósitos; materiais funcionais híbridos e graduados e hidrogéis), fornecidos em diferentes estados físicos, incluindo sólido, líquido, viscoelástico e géis (ZHAKEYEV *et al.*, 2017).

Devido às diferentes matérias-primas empregadas, e seus estados físicos dissimilares, as técnicas de manufatura aditiva utilizam princípios distintos, gerando diversos processos de deposição. Neste sentido, segundo a norma ASTM F2792, existem mais de cinquenta (50) tecnologias diferentes de manufatura aditiva. Em função disso, a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM), por meio da publicação da norma ISO/ASTM 52900, formulou um conjunto de regras que classificam a gama de processos de manufatura aditiva em sete (7) princípios, agrupados com base no processamento do material. Neste sentido, os princípios foram organizados segundo os seguintes agrupamentos conforme Figura 3.

No princípio de 'extrusão de material', um filamento usualmente produzido a partir de polímeros termoplásticos, é empurrado através de um bocal aquecido a uma pressão constante e fluxo contínuo, sendo fundido localmente e depositado posteriormente, 'camada por camada', seguindo uma trajetória de deposição pré-determinada pela geometria da peça a ser produzida. Dentre as técnicas que empregam o princípio de deposição do tipo 'extrusão de material', merece destaque a tecnologia FFF, que também recebe a denominação de 'Modelagem por Fusão e Deposição' (FDM), e constitui um dos processos mais populares de manufatura aditiva. O termo '*Fused Deposition Modeling*' junto com seu acrônimo FDM foram registrados pela Stratasys em 1991, criando a necessidade de uma segunda nomeação, sendo então empregada a '*Fused Filament Fabrication* (FFF) (SHAHRUBUDINA *et al.*, 2021). Tendo em vista que neste trabalho será empregada a tecnologia de deposição FFF, esta é sumariamente descrita no tópico seguinte.

Figura 3. Classificação dos princípios da MA com base na norma ISO/ASTM 52900.



Fonte: O Autor.

## 2.1 TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO POR FILAMENTOS FUNDIDOS

Dentre os diversos princípios e tecnologias de manufatura aditiva, o princípio de extrusão de material por meio da tecnologia FFF se tornou a mais amplamente utilizada por permitir a comercialização de equipamentos e consumíveis de baixo custo (TURNER *et al.*, 2014). Limitado inicialmente à produção de peças a partir de materiais poliméricos, os desenvolvimentos promovidos ao longo dos anos permitem que atualmente também sejam empregados como matéria-prima pó de metal, cerâmica e compósitos (TURNER; STRONG, 2015). Dentre seus principais nichos de atuação tem-se os setores automotivo (LEE *et al.*, 2017), aeroespacial (KUMAR; KRISHNADAS, 2017), médico (ZADPOOR; MALDA, 2017), e de ferramental (MASOOD; SONG, 2004).

Neste processo, o material alimentado na forma de um filamento é extrudado através de um bocal aquecido, e então depositado no estado semissólido, 'camada por camada', sobre uma peça parcialmente construída. Conforme ilustrado na Figura 4, o equipamento para execução do processo consiste em uma plataforma de construção, leito de impressão, cabeçote de liquefação e carretel do material de construção. Para fabricação de componentes neste caso, é necessário inicialmente criar um arquivo no formato STL (*Standard Triangle Language*) a partir da sua modelagem em software de CAD. Em seguida, este arquivo é importado para o software no qual o modelo 3D é fatiado em finas camadas formando linhas bidimensionais. O

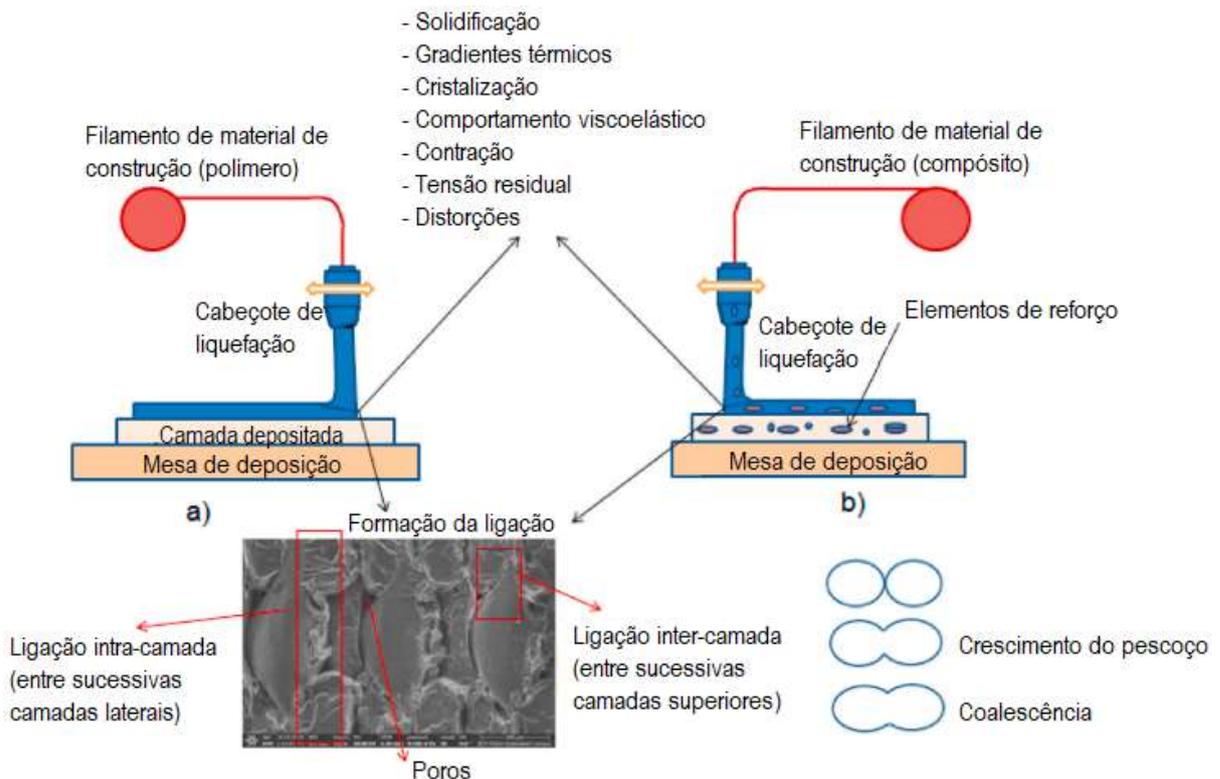
caminho de deposição do cabeçote de liquefação é gerado a partir do contorno bidimensional resultante do fatiamento. A plataforma de construção desloca-se no plano X–Y seguindo o caminho gerado pelo software de fatiamento, depositando o material. O incremento para realizar a deposição de uma nova camada é realizado no eixo z, seguindo a espessura de fatiamento. A camada recém-adicionada se funde com a camada já depositada e forma uma ligação. Sucessivas camadas de material são depositadas até que todo o volume da peça seja impresso. Após a conclusão, a estrutura pode ser retirada da plataforma de impressão manualmente ou removendo quimicamente a estrutura de suporte (SACHS *et al.*, 1990).

Inicialmente, as peças impressas pela técnica FFF eram empregadas exclusivamente para construção de protótipos e de brinquedos domésticos (modelos conceituais). Com os avanços tecnológicos alcançados ao longo dos anos, atualmente o emprego desta técnica se estende também à impressão de peças para aplicações em sistemas técnicos (modelos funcionais). Geometrias grandes com escala de vários metros de comprimento e largura foram recentemente impressas utilizando a tecnologia FFF, usando taxas de deposição superiores a 200 kg/h (BRENKEN *et al.*, 2018). Tal resultado mostra que a técnica de impressão FFF atualmente vai muito além do conceito de modelador conceituais.

A qualidade das peças impressas depende dos vários fenômenos físicos que ocorrem durante a impressão, destacados na Figura 4. A integridade e as propriedades da peça dependem muito da qualidade da ligação entre as camadas depositadas. Segundo a literatura (BELLEHUMEUR *et al.*, 2004; SINGH *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2008), a formação de ligação entre duas camadas inclui contato de superfície, crescimento do pescoço e difusão molecular (esse assunto será tratado em maiores detalhes na seção 2.1.2). Este fenômeno de ligação ocorre entre os depósitos em um mesmo patamar (intra-camada), e em depósitos entre patamares (inter-camada). Gurralla e Regalla (2014) demonstraram que durante o processo de ligação, o tempo total disponível para solidificação é menor e ocorre crescimento parcial do pescoço e coalescência, resultando na formação de vazios entre as camadas. Devido à formação destes vazios, a resistência das peças produzidas por FFF é baixa quando comparada às peças produzidas por processos concorrentes, como a moldagem por injeção. Além disso, a má formação de ligações entre os filamentos e as tensões térmicas residuais induzidas devido à diferença de temperatura durante a impressão do filamento, também podem ser enumeradas como responsáveis. Além disso, a diferença nos perfis de temperatura entre as camadas adjacentes durante a solidificação causa encolhimento, acúmulo de tensão residual e distorção da peça impressa. Assim, a temperatura da plataforma de construção é um fator crítico no processo FFF. A diferença entre a sua temperatura e a do filamento produz tensões térmicas

adicionais e empenamento. Por isso, frequentemente a plataforma de construção também é aquecida a uma dada temperatura para minimizar as tensões térmicas (PENUMAKALA *et al.*, 2020).

Figura 4. Esquema ilustrando os fenômenos físicos que ocorrem na tecnologia FFF, considerando: (a) impressão de polímero puro (b) impressão de polímero reforçado com partículas ou fibras curtas.



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

### 2.1.1 Materiais utilizados na tecnologia FFF e suas propriedades mecânicas

Uma limitação da tecnologia FFF, que o impede de processar qualquer material de engenharia, corresponde a temperatura de extrusão, a qual na maioria das impressoras é limitada a valores de até 300 °C. Isso significa que a tecnologia FFF não pode processar materiais com ponto de fusão muito superior a este valor. Como resultado, polímeros e alguns metais de baixo ponto de fusão foram durante muito tempo as únicas matérias-primas adequadas ao processo. No entanto, à medida em que os materiais de engenharia e a técnica evoluíram, a sua aplicação se expandiu também para outras classes de materiais, principalmente os compósitos de matriz polimérica reforçados com elementos metálicos ou cerâmicos. Uma descrição ampla e detalhada sobre os diversos materiais que atualmente servem como matéria-prima à tecnologia

FFF está fora do escopo deste trabalho. Para tanto, recomenda-se a leitura das referências Bala *et al.* (2016), Doshi *et al.* (2022) e Kristiawan *et al.* (2022). Considerando o contexto desta pesquisa, nesta seção somente será descrito o material de interesse no trabalho, ou seja, o PLA.

O emprego dos materiais poliméricos é inevitável nos dias atuais, sendo que a sua utilização ao longo das últimas décadas alterou profundamente a sociedade, contribuindo em parte para o incremento do seu bem estar, porém causando grandes prejuízos ao meio ambiente devido ao seu descarte inapropriado (SILVA *et al.*, 2014). Para contornar o problema do impacto ambiental, a indústria do plástico lançou no mercado uma nova classe de materiais nomeada de 'biopolímeros', a qual engloba os materiais biodegradáveis ou ecologicamente corretos (BORDES *et al.*, 2009). Dentre os diversos materiais que integram essa classe tem-se o PLA, o qual tem aplicações que vão desde as mais ordinárias (como o uso na produção de filmes poliméricos, bandejas termoformadas de frutas e legumes, sacos de lixo biodegradáveis, etc.), até aplicações avançadas (como a utilização na produção de cápsulas para a liberação temporária de fertilizantes e pesticidas no solo, produção de próteses, etc.). O seu emprego em substituição aos plásticos convencionais derivados do petróleo, tem potencial em reduzir em cerca de 75% a pegada de carbono dos produtos, pois sua produção consome quantidades consideráveis de dióxido de carbono (SILVA, 2011).

Pode-se definir o PLA como um biopolímero termoplástico, que tem a capacidade de amolecer quando aquecido e endurecer quando resfriado. Essa propriedade é resultado da estrutura molecular dos polímeros termoplásticos, que consiste em cadeias longas e ramificadas que podem se mover e se rearranjar quando submetidas a condições térmicas adequadas.

O PLA é derivado do ácido láctico, atualmente obtido a partir do amido de culturas como milho, cana-de-açúcar e beterraba (LIM *et al.*, 2014). Inicialmente, o PLA com baixo peso molecular foi sintetizado por Carothers em 1932 (LUNT, 1998). Trabalhos posteriores da DuPont resultaram em um produto de maior peso molecular, patenteado no ano de 1954 (LOWE, 1954). Assim, inicialmente dois métodos foram usados para produzir o bloco básico de PLA, o ácido láctico (LA): sua síntese química foi baseada em matéria-prima petroquímica e fermentação de carboidratos. Embora o primeiro método de síntese fosse mais familiar aos químicos, a fermentação de materiais naturais contendo carboidratos passou a ser o principal método utilizado para produzir ácido láctico, sendo utilizado em mais de 90% dos casos (HAMAD *et al.*, 2015).

Para além das suas qualidades 'eco amigáveis', a boa manufacturabilidade do PLA através de tecnologias de processamento tradicionais, como extrusão, moldagem por injeção, moldagem por compressão e moldagem por sopro; possibilitaram uma rápida aceitação do

material no setor produtivo, e uma vertiginosa ampliação do seu nicho de aplicações (HAMAD *et al.*, 2015). Em 2019, o volume global de produção do PLA foi de cerca de 190.000 toneladas, em torno de 271 % superior ao produzido no ano de 2009 (70.000 toneladas) (JEM; TAN, 2020). Segundo Jem e Tan (2020) desde 2018, a demanda pelo PLA no mercado é superior à capacidade global para sua produção, o que desencadeou uma grande escassez da oferta do material, e um dramático aumento no seu preço, o qual escalou em torno de 20 a 50%.

No que se refere ao seu comportamento mecânico, o PLA apresenta propriedades superiores quando comparado aos polímeros tradicionais, como polipropileno (PP), poliestireno (PS) e polietileno (PE); particularmente no que tange à sua rigidez e resistência à tração e à flexão. No entanto, o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto do PLA são inferiores às daquelas do PP, PE, PET (politereftalato de etileno) e PA (poliamida) (HAMAD *et al.*, 2015). Embora a resistência à tração e módulo de elasticidade do PLA sejam comparáveis às do PET, sua baixa tenacidade restringe seu emprego em aplicações que requerem deformação plástica em níveis elevados de tensão. Essa limitação despertou o interesse em estratégias para promover o endurecimento do PLA (LIU *et al.*, 2014; LIU; ZHANG, 2008; RASAL *et al.*, 2010). Neste sentido, são encontrados na literatura atualmente vários estudos abordando a melhoria das propriedades mecânicas tais como resistência ao impacto e tenacidade; por meio da sua aditivação com fases de reforço, da preparação de blendas com outros polímeros ou de sua reticulação (HAMAD *et al.*, 2015).

No que se refere à aditivação com grafeno, de interesse neste trabalho, algumas investigações já foram realizadas para avaliar o seu efeito sobre as propriedades do PLA. Neste sentido, existem pesquisas na literatura (BAYER; 2017; GONÇALVES *et al.*, 2017) que afirmam que a adição de grafeno em matrizes poliméricas resulta em compósitos exibindo resistência mecânica superior e mantendo sua flexibilidade, bem como condutividade térmica e elétrica melhoradas devido à rede de grafeno na matriz. Uma descrição mais aprofundada sobre o impacto do grafeno nas características e propriedades do PLA é realizada no tópico 2.2.4.

Para uma melhor compreensão das características mecânicas das peças impressas pelo processo FFF, é importante entender como ocorre a ligação entre camadas adjacentes de filamento impressas. Assim, na seção seguinte é realizado um apanhado sobre esse assunto.

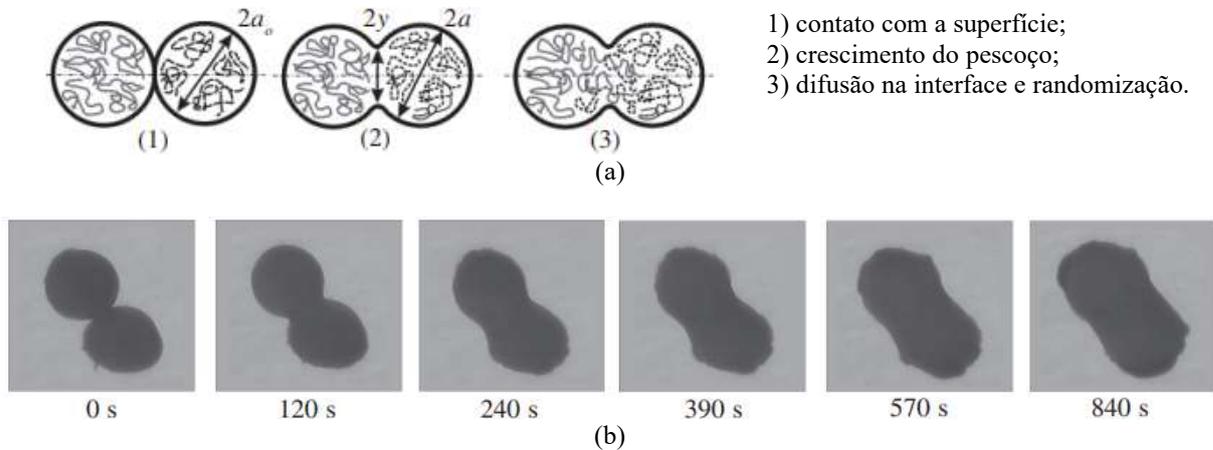
### 2.1.2 Formação de ligação entre as camadas depositadas pela tecnologia FFF

Conforme mencionado anteriormente, a qualidade da ligação entre os filamentos de polímero na tecnologia FFF, determina a integridade e as propriedades mecânicas das peças impressas. Nestes casos, a qualidade da ligação formada entre filamentos individuais depende do crescimento do pescoço formado entre filamentos adjacentes (fenômeno governado pela molhabilidade do material), e da difusão molecular e randomização na interface. No nível macro, as propriedades são estudadas como segmentos de material ligados de forma laminar. No nível micro, as propriedades de cada lâmina são funções das propriedades dos filamentos, da qualidade das ligações entre os filamentos, e da densidade de vazios existentes entre os filamentos depositados (BELLEHUMEUR *et al.*, 2004).

Diversos métodos têm sido propostos para modelar as propriedades do depósito impresso em função dos seus parâmetros geométricos, e das propriedades do material adotado. Esses métodos são, no entanto, baseados na suposição de que a ligação entre os filamentos é tal que suas características na interface de ligação são as mesmas do material usado para produzir os filamentos (ou seja, ocorre uma ligação perfeita entre eles). Resultados obtidos em estudos experimentais envolvendo a tecnologia FFF indicam que a ligação entre os filamentos é tal que as propriedades na interface são inferiores às do material usado para produzir os filamentos (LI *et al.*, 2001; LI, 2002; RODRÍGUEZ-MATAS, 1999).

A formação de ligações entre filamentos poliméricos na tecnologia FFF pode ser descrita conforme mostrado na Figura 5a. As seções transversais dos filamentos são idealizadas como círculos na figura. A primeira etapa do processo é o estabelecimento do contato molecular interfacial por umedecimento. As moléculas então passam por movimentos em direção a configurações preferidas para atingir o equilíbrio adsorptivo (YARDIMCI; GUCERI 1995). Elas então se difundem pela interface, formando uma zona interfacial e/ou reagem para formar ligações químicas primárias através desta. A randomização pode ser alcançada somente após extensa interdifusão de segmentos de cadeia de moléculas sob condições críticas. O crescimento adimensional do pescoço de sinterização é calculado como a razão entre o raio do pescoço ( $\gamma$ ), o raio do filamento ( $a_0$ ) e o raio do depósito ( $a$ ), conforme indicado na Figura 5a. A Figura 5b mostra uma evolução típica de coalescência para partículas cilíndricas do polímero ABS P400. A forma do depósito foi idealizada segundo esquema da Figura 5a. Pode ser visto na Figura 5b que após uma exposição relativamente longa a altas temperaturas, o contorno das partículas torna-se irregular, o que pode ser um atribuído à degradação termo-oxidativa do polímero.

Figura 5. (a) Etapas do processo de formação de ligação entre dois filamentos; e (b) Evolução cronológica do crescimento do pescoço para o polímero ABS P400 em temperatura Constante (200 °C).



Fonte: Adaptado de Bellehumeur *et al.* (2004)

Li *et al.* (2001) e Li (2002) propuseram e analisaram experimentalmente um modelo de mecânica composta, que considerou uma constante elástica para caracterizar a ligação parcial na interface entre os filamentos, a qual foi expressa em termos de densidade de vazios e força de ligação relativa. O modelo composto mostrou concordância muito boa com os resultados obtidos experimentalmente. Verificou-se a distância entre os filamentos depositados exerce efeito sobre as propriedades do material impresso, sendo estas melhoradas quando se adotam valores diminutos. Os resultados também mostraram que algum grau de molhamento é alcançado durante a deposição, e confirmaram que a qualidade da ligação não é perfeita e varia com as condições de processamento. Estas previsões quantitativas do grau de ligação alcançado durante o processo de deposição de filamentos foram feitas com base em dados experimentais usados em conjunto com modelos de transferência de calor e de massa durante sinterização. Porém, na tecnologia FFF, a temperatura inicial do filamento de polímero está bem acima de sua temperatura de transição vítrea, e diminui rapidamente enquanto um pescoço é formado entre os filamentos adjacentes. Essa sequência de eventos é difícil de avaliar com precisão durante a coleta de dados relacionada as medições de dinâmica de crescimento do pescoço entre filamentos poliméricos.

Por isso, Bellehumeur *et al.* (2004) realizaram experimentos de sinterização sob condições controladas, para estudar o crescimento do pescoço entre os filamentos. Os dados experimentais de sinterização foram então usados para obter uma estimativa da tensão superficial do polímero. Esta informação foi incorporada em um modelo de sinterização empregado em conjunto com o modelo de transferência de calor para a tecnologia FFF, para então gerar previsões sobre o crescimento do pescoço entre os filamentos. O modelo de

sinterização foi utilizado para avaliar os efeitos de alguns parâmetros do processo, como temperaturas de extrusão, temperatura da mesa de deposição e dimensões dos filamentos extrudados. Os resultados mostraram que a temperatura de extrusão tem um impacto mais significativo no crescimento do pescoço da zona de ligação do que os demais parâmetros avaliados. Em função das características operacionais do processo, os filamentos extrudados não podem ser mantidos em altas temperaturas por tempo suficiente para que ocorra a sua completa ligação, de modo a ter na interface propriedades similares ao do seu núcleo. Igualmente, os resultados alcançados pelos referidos autores também sugerem que um melhor controle das condições de resfriamento pode ter um forte impacto sobre as propriedades mecânicas da peça final impressa.

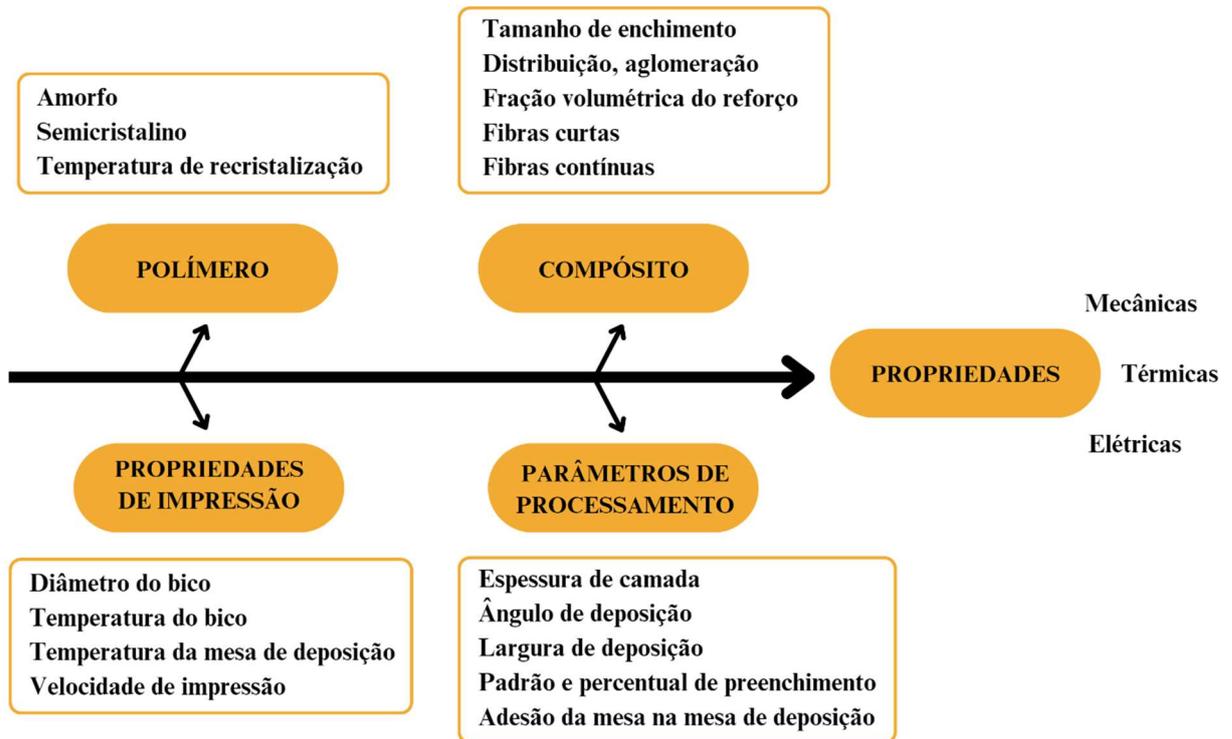
Tal controle é alcançado por meio da parametrização adequada do processo. Devido à importância dos parâmetros de processo sobre a qualidade dos depósitos impressos, estes serão brevemente descritos no tópico seguinte.

### 2.1.3 Parâmetros da tecnologia FFF e seu efeito sobre as propriedades mecânicas

As propriedades e desempenho das peças impressas são dependentes dos parâmetros operacionais adotados. Tais parâmetros podem ser segmentados em parâmetros relacionados ao material e parâmetros relacionados ao processo (Figura 6).

No que se refere aos parâmetros de influência vinculados ao material, pode-se enumerar o tipo de polímero, tipo e morfologia do elemento de reforço. Em relação ao tipo de polímero, é considerada a sua natureza amorfa ou semicristalina, e suas temperaturas de cristalização. Os polímeros amorfos solidificam rapidamente com menor grau de encolhimento, porém devido ao menor tempo de difusão, têm uma menor união entre as camadas depositadas. A solidificação dos polímeros semicristalinos, se processa segundo um tempo superior, o qual é tanto maior quanto maior for o seu grau de cristalinidade. Tal comportamento melhora as características de ligação entre as camadas. No que concerne ao tipo de reforço, as características que produzem efeito são as suas características, ou seja, o reforço é de fibras contínuas ou descontínuas, neste último caso, composto por partículas ou fibras curtas. No que se refere à morfologia do elemento de reforço, são considerados a sua forma, tamanho e percentual de adição (PENUMAKALA *et al.*, 2020). Outro parâmetro vinculado ao material que chamou a atenção dos pesquisadores, é a coloração do filamento (HANON; ZSIDAI. 2021).

Figura 6. Parâmetros de influência sobre as propriedades das peças impressas em FFF.



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

No que se refere aos parâmetros de influência relacionados ao processo, estes são mais numerosos, sendo os principais: orientação de construção, ângulo e largura de deposição, espessura da camada, densidade de preenchimento e diâmetro do bico. A orientação de construção se refere à orientação da peça sobre a mesa de deposição em relação aos eixos X, Y, Z. O ângulo de deposição corresponde à orientação de deposição do material em relação ao eixo X da mesa de deposição, já a largura de deposição representa a espessura do padrão de deposição empregado para preencher as regiões internas da peça. A espessura da camada se refere à dimensão da camada depositada. O diâmetro do bico se refere a dimensões do orifício através do qual o polímero fundido é escoado. A dimensão usual de bico das impressoras comerciais é de 0,4 mm. Cabe destacar que durante a impressão de fibras curtas ou compósitos reforçados com partículas, a aglomeração de reforços resulta no bloqueio do bocal. Em função disso, no caso da impressão de materiais compósitos, é recomendado o emprego de bicos com diâmetros maiores. A densidade de preenchimento se refere à quantidade de material usada para construir a parte interna (por exemplo: as camadas internas da peça podem ser impressas em padrão hexagonal, retangular, etc.) (PENUMAKALA *et al.*, 2020).

A Tabela 1 compila os resultados de alguns trabalhos publicados na literatura onde foram investigados o efeito dos parâmetros operacionais, relacionados tanto ao material quanto ao processo, sobre as propriedades mecânicas do PLA. De forma resumida, como observação geral, pode-se afirmar que todos os parâmetros enumerados exercem efeito em maior ou menor grau sobre as propriedades mecânicas do PLA. A magnitude do efeito também é dependente do tipo de modo de falha considerado (esforço de tração, flexão, impacto e/ou fadiga). Em relação aos métodos recomendados para executar estes ensaios de avaliação mecânica, foi publicada em 2014 uma norma (ISO 17296) versando sobre o assunto, a qual lista apenas os padrões recomendados para a caracterização de metais, polímeros e cerâmicas processadas por manufatura aditiva.

Conforme mencionado na seção 2.1.1, o PLA apresenta propriedades mecânicas inferiores quando comparadas àquelas exibidas por outros polímeros termoplásticos de uso corrente em impressão 3D. Com o intuito de aprimorar as propriedades do PLA e conseqüentemente melhorar o seu desempenho, de modo a equiparar/transpor a resistência dos polímeros “concorrentes”, a literatura evidencia que a realização do tratamento térmico de recozimento após impressão, tem um impacto positivo sobre este aspecto. Dessa forma, considerando o escopo desta pesquisa, no tópico seguinte são abordados os aspectos básicos do tratamento térmico de recozimento de polímeros impressos.

Tabela 1. Compilação dos resultados de alguns estudos relatando o efeito dos parâmetros operacionais adotados na impressão 3D do PLA sobre suas propriedades mecânicas.

(Continua)

Autor	Objetivo da pesquisa	Parâmetro estudado	Principais resultados
Tymrak <i>et al.</i> (2014)	Caracterizar as propriedades mecânicas de amostras de PLA impressas usando diferentes impressoras do tipo <i>opensource</i> ( <i>RepRap 3-D</i> )	Espessura da camada e a orientação de deposição	As propriedades mecânicas dos componentes de PLA fabricados com várias impressoras 3D do tipo código aberto apresentaram valores similares de resistência à tração e módulo elástico, sendo os valores médios medidos da ordem de 56,6 MPa e 3368 MPa, respectivamente. Esses valores são equivalentes aqueles obtidos em amostras impressas utilizando impressoras comerciais. A cor do filamento tem influência sobre o coeficiente de atrito das amostras impressas. As amostras de cor branca exibem um maior coeficiente de atrito, enquanto o menor valor foi observado para as amostras de coloração cinza. As amostras de cor preta exibiram uma maior profundidade de desgaste, exibindo um maior coeficiente de desgaste. Esse comportamento foi associado às características do corpo negro, onde o calor máximo pode fluir pelo corpo da amostra, causando amolecimento térmico e as camadas da superfície deslizante derretem mais rapidamente.
Hanon; Zsidai (2021)	Avaliar o efeito da cor do filamento sobre a resistência ao desgaste do PLA	Coloração do filamento de PLA	Foi observado que os valores de limite de resistência à tração diminuem à medida que a orientação de deposição se aproxima de 90°. Um efeito interessante foi notado relacionado à espessura da camada, uma vez que um valor de deformação máximo foi observado para uma espessura de camada de 0,15 mm, a qual reduz à medida que a espessura se aproxima de 0,2 mm.
Lanzotti <i>et al.</i> (2015)	Avaliar o efeito da espessura da camada depositada e da orientação de impressão sobre as propriedades mecânicas do PLA	Espessura da camada depositada e da orientação de deposição	A espessura da camada e a densidade de preenchimento são de grande importância para melhorar o desempenho à torção do PLA. A ductilidade é afetada principalmente pelo preenchimento, com a espessura da camada tendo apenas um leve efeito na tensão de fratura alcançada.
Torres <i>et al.</i> (2015)	Avaliar o efeito da espessura da camada depositada e da densidade de preenchimento sobre a resistência à torção do PLA	Espessura da camada e densidade de preenchimento	Uma espessura de camada mais baixa e uma velocidade mais lenta resultarão em uma resolução mais alta com um acabamento melhorado. A espessura da camada pode ser diminuída sem muito prejuízo a resistência mecânica. A densidade relativa pode ser reduzida até um percentual da ordem de 70% com o concomitante aumento do número de camadas reduzindo a quantidade de vazios. Em relação à temperatura de impressão, quanto maior o seu valor maior será a resistência mecânica.
Torres <i>et al.</i> (2016)	Otimizar as propriedades mecânicas do PLA através da parametrização adequada da sua operação de deposição.	Temperatura de impressão, ângulo de deposição, densidade de preenchimento e espessura da camada	

(Continua)

Li <i>et al.</i> (2015)	Avaliar o efeito dos parâmetros sobre o grau de ligação do filamento de PLA e sobre suas propriedades mecânicas	Espessura da camada, velocidade de deposição e densidade de preenchimento	Os resultados indicam que a espessura da camada desempenha papel predominante sobre o grau de ligação e, conseqüentemente, sobre a resistência mecânica do PLA; seguido pela velocidade de deposição, e constituindo a densidade de preenchimento o parâmetro avaliado com menor influência
Liu <i>et al.</i> (2017)	Empregar análise de variação para otimizar a seleção dos parâmetros de deposição de PLA via processo FDM, de modo a obter um melhor desempenho mecânico	Orientação de construção, ângulo e largura de deposição, espessura da camada e densidade de preenchimento	Através da realização dos ensaios de tração, flexão e impacto em corpos de prova de PLA impressos sob diferentes valores para as variáveis de controle do processo FDM, os autores encontraram os “valores ótimos” para cada uma destas, tendo em vista a maximização do desempenho do material impresso em relação aos modos de falha avaliados
Chacon <i>et al.</i> (2017)	Avaliar o efeito dos parâmetros de impressão pelo processo FDM sobre a resistência mecânica de amostras de PLA.	Orientação de construção, velocidade de deposição e espessura da camada.	A orientação de construção na vertical gera amostras com propriedades mecânicas inferiores, ao passo que a orientação na borda e plana gera amostras mais resistentes e rígidas. Do ponto de vista da espessura da camada e da velocidade de deposição, observa-se que a ductilidade diminui à medida em que estas variáveis aumentam. Além disso, as propriedades mecânicas aumentam à medida que a espessura da camada aumenta e diminuem à medida que a velocidade de deposição aumenta para a orientação vertical. No entanto, as variações nas propriedades mecânicas com a espessura da camada e velocidade de deposição são de pequena significância para orientações na aresta e planas. Foi observado que a espessura da camada tem correlação negativa com o limite de resistência à tração (LRT). O LRT médio tende a diminuir com o aumento da espessura da camada. As amostras tendem a mostrar LRT máxima na orientação de construção de 45° e o ângulo de deposição tem LRT menos significativa em comparação aos outros dois parâmetros avaliados. O limite de resistência à tração máximo observado foi de 46,65 MPa para espessura de camada de 0,1 mm, ângulo de deposição 30° e orientação de construção 0°. Pela análise de variância (ANOVA) realizada, foi observado que a espessura da camada tem mais influência sobre as propriedades mecânicas do que a orientação de construção e o ângulo de deposição.
Lokesh <i>et al.</i> (2017)	Quantificar o efeito das variáveis do processo FDM sobre a resistência mecânica do PLA impresso	Espessura da camada, orientação de construção e ângulo de deposição	Foi observado que a espessura da camada tem correlação negativa com o limite de resistência à tração (LRT). O LRT médio tende a diminuir com o aumento da espessura da camada. As amostras tendem a mostrar LRT máxima na orientação de construção de 45° e o ângulo de deposição tem LRT menos significativa em comparação aos outros dois parâmetros avaliados. O limite de resistência à tração máximo observado foi de 46,65 MPa para espessura de camada de 0,1 mm, ângulo de deposição 30° e orientação de construção 0°. Pela análise de variância (ANOVA) realizada, foi observado que a espessura da camada tem mais influência sobre as propriedades mecânicas do que a orientação de construção e o ângulo de deposição.
Triyono <i>et al.</i> (2020)	Avaliar o efeito do diâmetro do bico de impressão sobre a porosidade e resistência mecânica do PLA	Diâmetro do bico de impressão	Os resultados mostram que o maior diâmetro do orifício do bico aumenta a densidade e a resistência à tração dos produtos, embora não haja correlação linear entre os valores.

(Conclusão)

Sukindara <i>et al.</i> (2020)	Avaliar o efeito do diâmetro do bico de impressão sobre a queda de pressão, erro geométrico e tempo de extrusão	Diâmetro do bico de impressão	<p>Os resultados mostraram que o diâmetro do bocal afeta significativamente a queda de pressão ao longo do cabeçote de liquefação, que influencia sobre a largura da camada depositada, afetando a qualidade do acabamento do produto. Os resultados da análise demonstram que um diâmetro de bico de 0,2 mm contribui com a maior queda de pressão. Considerando vários fatores, incluindo queda de pressão, erro geométrico e tempo de impressão, um diâmetro de bico de 0,3 mm foi sugerido como sendo a faixa ideal para extrusão de material PLA usando impressão 3D FDM de código aberto.</p> <p>Os resultados do teste de tração estática confirmaram os efeitos significativos das densidades de preenchimento de 60%, 80% e 100% na resistência à tração das amostras testadas, e dos bicos de impressão com 0,4 e 0,6 mm. Em particular, os resultados mostram o efeito significativo da densidade de preenchimento nas propriedades de fadiga dos materiais testados. Para todas as variantes testadas do experimento, o teste de baixo ciclo resultou em um aumento na resistência à tração em relação aos valores do teste estático, até cerca de 10%. Assim, ocorreu o chamado fortalecimento cíclico do material. O comportamento viscoelástico (fluência) do material durante a fadiga de baixo ciclo também ficou evidente. A densidade de preenchimento provou ter uma influência significativa. A 100% de densidade de preenchimento, a maior resistência à tração à fadiga foi alcançada. Observou-se que as amostras compósitas PLA-Grafeno apresentaram, o melhor desempenho nos ensaios de tração e flexão, particularmente no caso de orientação vertical (cerca de 1,5 e 1,7 vezes superior às amostras PLA). Além disso, as amostras compostas PLA-Grafeno mostraram a maior resistência ao cisalhamento interlaminar (cerca de 1,2 vezes maior do que as amostras PLA). No entanto, a adição de GNPs tendeu a reduzir a resistência ao impacto das amostras compostas de PLA-Grafeno (as amostras de PLA exibiram uma resistência ao impacto cerca de 1,2–1,3 vezes maior do que as amostras compostas de PLA-Grafeno). Além disso, a adição de nanoreforço de grafeno não afetou a precisão dimensional e produziu um melhor acabamento.</p>
Müller <i>et al.</i> (2020)	Avaliar o efeito do diâmetro do bico de impressão e densidade de preenchimento sobre a resistência à tração e à fadiga do PLA impresso.	Diâmetro do bico de impressão e densidade de preenchimento	
Caminero <i>et al.</i> (2019)	Efeito do reforço de nanoreforço de grafeno sobre as propriedades mecânicas, precisão dimensional e textura da superfície do PLA impresso em 3D por FDM	Adição de elemento de reforço (grafeno)	

Fonte: O Autor.

## 2.2 TRATAMENTO DE RECOZIMENTO DE POLÍMEROS IMPRESSOS

O tratamento térmico de recozimento tem sua origem na metalurgia. O aquecimento de um metal em temperatura suficientemente alta seguido de resfriamento lento, alivia as tensões internas no material, tornando-o mais dúctil e tenaz. Quando os polímeros surgiram comercialmente, o recozimento de certos termoplásticos provou também ser benéfico, e a técnica foi rapidamente adaptada e implementada no processo de moldagem por injeção. O resfriamento controlado do molde após a injeção resulta em um produto mais resistente e, em contraste com os metais que se tornam mais dúcteis, mais rígido. Igualmente, a resistência térmica do material (um típico ponto fraco da maioria dos polímeros termoplásticos) é bastante melhorada após submetê-lo ao recozimento (ALY, 2015).

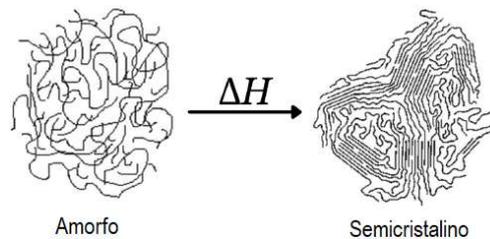
A adoção do recozimento como etapa do processo de moldagem por injeção é uma das razões pelas quais as peças produzidas por meio deste processo apresentam propriedades mecânicas superiores aquelas impressas em 3D, a partir de um mesmo material. No caso da impressão 3D, quando o filamento fundido é alimentado a partir do bocal de impressão, ele sofre resfriamento rápido formando uma estrutura amorfa ou com percentual baixo de cristalinidade. Assim, para peças produzidas por esta rota de processamento, o recozimento deve ser realizado em um estágio separado, como uma operação de pós-processamento. Nestes casos, o tratamento térmico produz um incremento no grau de cristalinidade e de reticulação do polímero, que resultam em um incremento nas suas propriedades (ZAPCIU *et al.*, 2021).

### 2.2.1 As transformações químicas por trás do recozimento dos polímeros

O comportamento aparentemente oposto entre metais tornando-se mais dúcteis e polímeros tornando-se mais rígidos após o recozimento, é causado por um mecanismo conhecido como cristalização (MÜLLER; MICHELL, 2016). Em seu estado fundido, um polímero é constituído por cadeias poliméricas individuais que possuem a liberdade de fluir umas sobre as outras e formar uma massa amorfa fluida (Figura 7, à esquerda). Ao resfriar um polímero rapidamente, como por exemplo quando injetado em um molde frio ou extrudado em uma impressora FFF, a estrutura amorfa é retida; uma vez transposta a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) o estado amorfo é efetivamente 'travado', pois a entalpia presente no polímero não é mais suficiente para superar forças intermoleculares como ligações de hidrogênio, interações polares e forças de van der Waals. No entanto, quando deixado resfriar de forma lenta e controlada para um estado borrachoso acima da sua  $T_g$ , a entalpia presente no sistema oferece

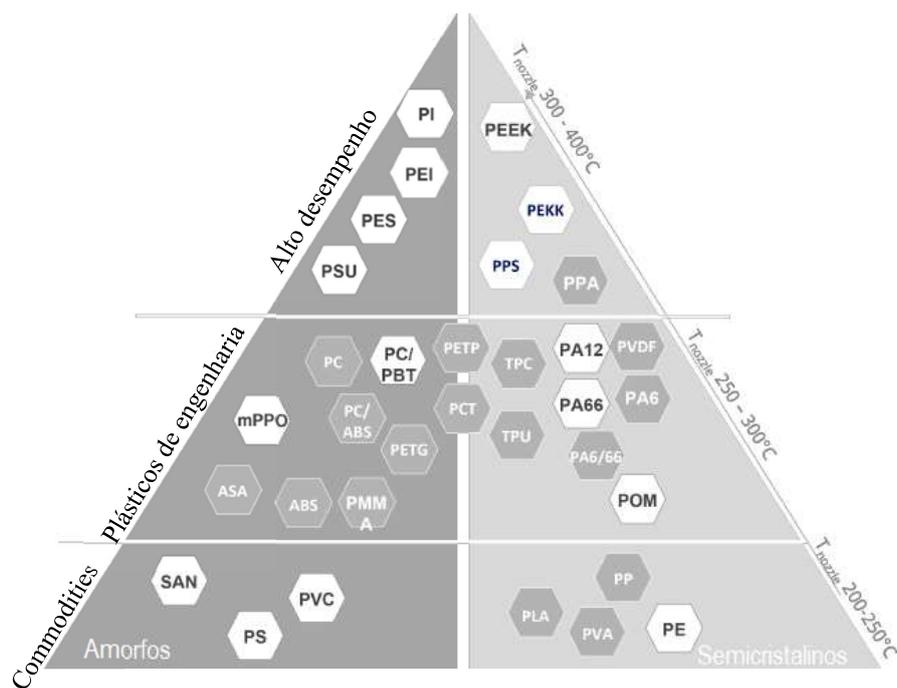
às cadeias poliméricas a mobilidade necessária para se organizarem em padrões energeticamente favoráveis. Esses padrões ou 'regiões cristalinas' não estão sujeitos ao fluxo borrachoso (comportamento flexível e dúctil) do polímero amorfo e, portanto, podem suportar temperaturas acima da TG sem deformação, resultando em um material termicamente resistente (Figura 7, à direita). Por isso, apenas os polímeros capazes de sofrer cristalização se beneficiam notavelmente do recozimento, ou seja, os polímeros semicristalinos. Estes se diferenciam dos polímeros amorfos por apresentarem um padrão regular de grupos laterais, que são pequenos o suficiente para evitar efeitos estéricos durante a formação de regiões cristalinas. A Figura 8 apresenta uma visão geral dos polímeros comumente empregados na impressão 3D como matéria-prima ao processo FFF, classificando-os entre os semicristalinos 'recozíveis' e os plásticos totalmente amorfos, confirmando a capacidade de recozer o PLA (WIJK, 2022).

Figura 7. Cristalização induzida por calor de um polímero semicristalino



Fonte: Adaptado de Wijk (2022)

Figura 8. Visão geral dos polímeros termoplásticos usados na impressão FFF e sua cristalinidade.



Fonte: Adaptado de Wijk (2022)

## 2.2.2 Efeito do recozimento sobre as características e propriedades dos polímeros

Conforme discutido anteriormente, o tratamento de recozimento é considerado um dos métodos mais efetivos de modificação da estrutura a nível molecular dos polímeros, e por consequência produzir uma melhora nas suas propriedades. Este efeito é resultado do aumento do percentual de cristalinidade da estrutura do polímero, melhorando o seu comportamento viscoelástico, o que acarreta um aumento significativo na resistência às solicitações mecânicas, além de melhorar a sua condutividade térmica e elétrica. Entretanto, tendo em vista que cada polímero apresenta uma TG diferente, cada um deles irá responder de forma diferente ao ciclo térmico imposto. Dessa forma, nesta seção é relatado o comportamento de termoplásticos “concorrentes” do PLA quando submetidos a tratamentos térmicos.

Neste sentido, Fouad *et al.* (2005) empregaram a técnica de análise termomecânica dinâmica para investigar o efeito do tratamento de pós-aquecimento sobre as propriedades viscoelásticas do Polietileno de Ultra-Alto Peso Molecular (UHMWPE), em função da temperatura e tempo de ciclagem térmica adotados. Amostras de UHMWPE foram pré-aquecidas nas temperaturas de 50, 80 e 100 °C por períodos de 2 e 4 h. O efeito desses ciclos térmicos sobre as propriedades mecânicas quase estáticas (módulo de elasticidade, resistência ao escoamento, resistência à fratura, ductilidade e microdureza) foi avaliado. Como resultado, os autores observaram uma forte influência do grau de cristalinidade, em função da temperatura e duração do ciclo térmico sobre as propriedades mecânicas.

A cristalinidade em PET semicristalino deformado e tratado termicamente foi investigada por Asano *et al.* (1999), Bedia *et al.* (2001), Bellare *et al.* (1993) e Göschel *et al.* (1996). A análise dos autores citados revela que a cristalinidade tende a diminuir durante a deformação<sup>1</sup>. Os autores sugeriram que a amorfização (descristalização) é um mecanismo de deformação que ocorre como uma alternativa ao deslizamento cristalográfico, sendo que sua ocorrência depende da orientação das lamelas nanocristalinas do PET. O tratamento térmico ulterior leva à recristalização do material amorfo, e a um aumento da distribuição de orientação original dos cristais observados antes do tratamento térmico. Este fenômeno foi justificado pelos autores em termos de nucleação orientada, onde o material amorfo cristaliza ao lado das lamelas cristalinas existentes.

Amza *et al.* (2021) avaliaram o efeito do recozimento sobre as propriedades mecânicas do Polietileno Tereftalato Glicol (PETG). Neste caso, os autores realizaram o tratamento

---

<sup>1</sup> Essa informação é importante para o caso dos filamentos poliméricos para impressão 3D, os quais são extrudados e estirados durante seu processo de produção.

térmico com as amostras em leito de pó de cloreto de sódio, com o intuito de mitigar a deformação térmica produzida pela operação. Os resultados mostram um aumento significativo na resistência à tração e à compressão após o tratamento térmico. Peças impressas em 3D na orientação vertical, geralmente as mais fracas, exibiram uma resistência à tração 143% maior após recozimento, superando a resistência à tração de peças não recozidas impressas na orientação horizontal, geralmente as mais fortes. Além disso, a resistência à compressão aumentou em média 50% após o tratamento térmico. Zapciu *et al.* (2021), por sua vez, tratando este mesmo material, observaram um aumento de 40% da resistência à tração em amostras impressas horizontalmente, e de mais de 100% em amostras impressas verticalmente. Os referidos autores também evidenciaram um incremento de 43% na resistência à compressão das amostras após recozimento.

O tratamento térmico tem um efeito muito forte no comportamento macroscópico dos polímeros vítreos. Para avaliar esse comportamento, amostras de Cloreto de Polivinila (PVC) foram temperadas e recozidas. As amostras temperadas exibiram deformação uniforme em tensão, enquanto as amostras recozidas apresentaram estricção. O efeito da temperatura no comportamento macroscópico de polímeros vítreos como Poliestireno (PS) e Polimetilmetacrilato (PMMA), também foi investigado em diferentes temperaturas usando ensaios de compressão e tração. Nestes casos, verificou-se que a temperatura desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas de ambos os polímeros. Foi demonstrado que a tensão de escoamento e o amolecimento por deformação diminuem à medida que a temperatura de tratamento diminui. Em testes de tração, o PMMA mostrou uma transição frágil a temperatura elevada. Em contraste, o PS mostrou-se quebradiço em toda a gama de temperaturas avaliadas. Em um estudo recente sobre o efeito da temperatura no endurecimento do poliestireno, descobriu-se que o amolecimento por deformação diminui à medida que a temperatura aumenta. Além disso, a transição de frágil para dúctil foi determinada em certo nível de amolecimento por deformação. A um determinado nível de temperatura, o PS possui um comportamento dúctil (SABBAR *et al.*, 2018).

Avila *et al.* (2019) avaliaram comparativamente o efeito do recozimento sobre as propriedades dos polímeros PMMA, PC (Policarbonato) e PEEK (Poli(Éter-Éter-Cetona)). Os autores verificaram um incremento tanto na resistência mecânica quanto na resistência ao desgaste dos materiais tratados. Foram evidenciados aumentos de 21, 22 e 85% na resistência ao desgaste, nesta ordem, do PMMA, PC e PEEK. Também foram indicados um aumento de cerca de 10% na resistência a flexão dos três polímeros após recozimento.

A influência do tratamento térmico sobre a Poliamida (PA) e Politetrafluoretileno (PTFE) no seu coeficiente de atrito e desgaste foi investigada por Sarkar (1980). A poliamida foi aquecida a 50, 80, 100 e 120 °C, e o PTFE foi aquecido a 50, 100, 150 e 200 °C, sendo ambos após resfriados com ar, água e no forno. O ensaio de risco foi então realizado para avaliar o efeito das condições de tratamento térmico sobre a resistência ao desgaste e o coeficiente de atrito dos polímeros testados. Os resultados mostram que o coeficiente de atrito e o desgaste do PA foram muito influenciados pelas condições de tratamento térmico. À medida que a taxa de resfriamento aumenta, tanto o atrito quanto o desgaste diminuíam e os corpos de prova resfriados a água representavam desgaste e atrito mínimos. Além disso, nenhum aumento significativo nos valores do coeficiente de atrito e desgaste foi observado para os corpos de prova de PTFE.

Butt e Bhaskar (2020) avaliaram o efeito do recozimento sobre as características de dois filamentos poliméricos de uso comum, neste caso, o ABS (Acrilonitrila Butadieno Estireno) e o PLA; e compararam a resposta destes ao tratamento térmico com aquela de dois outros filamentos poliméricos com infusão de metal, neste caso, PLA reforçado com cobre e ASA (Acrilonitrila Estireno Acrilato) reforçado com alumínio. Os resultados mostram que o recozimento afeta os materiais de forma diferente. No entanto, uma correlação entre os resultados obtidos a partir do ensaio de tração e a análise microestrutural foi observada para todos os materiais com base em sua cristalinidade. Verificou-se que os materiais semicristalinos (isto é, PLA e PLA aprimorado com cobre) demonstraram um aumento considerável na resistência à tração após o reconhecimento. No entanto, os materiais amorfos (ABS e ASA enriquecido com alumínio) apresentaram um aumento comparativamente menor na resistência à tração, demonstrando que foram menos influenciados pelo recozimento, corroborando o que foi afirmado no tópico 2.2.1.

Geng *et al.* (2018) avaliaram o efeito do tratamento térmico sobre as propriedades mecânicas de amostras de PPS (Sulfeto de Polifenileno). Os resultados obtidos mostraram que um equilíbrio entre resistência mecânica e ductilidade pode ser alcançado pelo balanço adequado das condições de recozimento. Os autores verificaram um acréscimo de aproximadamente 207% na resistência à tração, de aproximadamente 135% na resistência à fratura, e da ordem de 221% no módulo de elasticidade do material após recozimento.

Tendo em vista que o escopo deste trabalho é avaliar comparativamente a resposta do PLA com e sem grafeno ao tratamento térmico de recozimento, na seção seguinte é realizado um apanhado sobre as informações já disponibilizadas na literatura sobre o assunto.

### 2.2.3 O ‘estado da arte’ da aplicação do recozimento sobre o PLA

Conforme demonstrado na seção anterior, o tratamento térmico de recozimento tem sido empregado há alguns anos como operação de pós-processamento de polímeros impressos. No caso específico do PLA, que constitui um polímero semicristalino que possui fracas propriedades de cristalização, a literatura mostra que o recozimento efetuado tanto em amostras puras quanto em amostras aditivadas, e em amostras impressas ou conformadas por injeção/extrusão; a aplicação do tratamento tem efeito benéfico. A literatura também indica que a adoção de temperaturas de recozimento da ordem de cristalização do PLA (~101 °C segundo Zhai *et al.*, 2009), ou em temperaturas inferiores a esta, geram resultados satisfatórios.

Neste sentido, Srithep *et al.* (2013) aplicaram o tratamento de recozimento em temperaturas de 65 °C e 80 °C em amostras de PLA moldadas por injeção, e verificaram acréscimos, nesta ordem, de 17% e 26% na resistência mecânica do material tratado. Srithep *et al.* (2013) também mostraram que o módulo de elasticidade, a tenacidade à fratura e a temperatura de distorção térmica (HDT) do PLA injetado também aumenta proporcionalmente com a temperatura de recozimento. A resistência à flexão do PLA injetado também é melhorada pelo pós-processamento de recozimento, executado a 80 °C sofrendo incremento com o acréscimo do tempo de tratamento entre 30 e 60 min (HARRIS; LEE, 2008). Harris e Lee (2008) também mostraram um acréscimo no módulo de elasticidade em temperaturas de recozimento de 70 °C e 100 °C (apresentando valores máximos na temperatura de 100 °C), e uma redução do limite de fratura com o aumento do tempo de recozimento. Conforme Lin *et al.* (2012), para tempos de recozimento superiores a 60 min nenhum aumento notável na resistência mecânica ou módulo de elasticidade do PLA é observado, podendo estas propriedades sofrer decréscimo para tempos de tratamento muito superiores a este. Essa diminuição pode estar relacionada ao fato de o material reorganizar ligações mais fracas após intervalos de tempo específicos de tratamento térmico. Mathew *et al.* (2005) sugerem que o recozimento realizado a 100 °C por 10 min permite que o PLA recristalize com um arranjo interno ideal.

Em se tratando da aplicação do tratamento de recozimento sobre compósitos, Nassar *et al.* (2021) e Guduru e Srinivasu (2020) avaliaram o efeito da aplicação do recozimento sobre a resistência mecânica de compósito de PLA reforçados, nesta ordem, por 9% e 15% de fibra de carbono. Nassar *et al.* (2021) adotaram temperaturas de recozimento de 50 °C, 120 °C e 150 °C por 10 min. Foi observado pelos autores que a melhor temperatura de recozimento corresponde 120 °C, na qual obteve-se uma máxima resistência à tração e menor

teor de porosidade. Guduru e Srinivasu (2020), por sua vez, realizaram o recozimento nas temperaturas entre 80 °C e 160 °C pelos tempos de 60 a 180 s. Neste caso, os maiores valores de resistência mecânica foram demonstrados pelas amostras recozidas por 100 s a 100 °C e a 120 s por 120 °C. Chen *et al.* (2022) avaliaram o efeito da aplicação do recozimento sobre a resistência mecânica do PLA reforçado com serragem de madeira. O tratamento térmico foi realizado a 103 C por 6 h. Confrontando-se o comportamento mecânico do compósito recozido com o não tratado, o primeiro exibiu um aumento de 40% na resistência à tração e 13% na resistência à flexão quando comparado ao segundo.

Takayama *et al.* (2011) investigaram o efeito do recozimento sobre as propriedades mecânicas de blendas poliméricas de PLA e Poli(-Caprolactona) (PCL). Foi observado pelos autores que a resistência e o módulo de elasticidade à flexão aumentam em virtude da cristalização produzida pelo recozimento. A energia de fratura da blenda PLA/PCL diminui drasticamente com o recozimento, devido à supressão da deformação dúctil da fase esférica PCL. A imiscibilidade entre o PLA e PCL pode ser melhorada pela adição de Triisocianato de Lisina (LTI), como resultado da polimerização adicional. A transformação de fase devido à adição de LTI reduz o tamanho da fase esférica PCL, resultando em maior energia de fratura. Um processo de recozimento aplicado ao PLA/PCL/LTI fortalece ainda mais o material, resultando em melhoria efetiva no valor da energia de fratura.

Alguns autores (FICZERE; BORBAS, 2022; LUKÁCS *et al.*, 2018) investigaram também o efeito do resfriamento ativo durante impressão sobre a resistência mecânica de amostras de PLA. Foi demonstrado que o resfriamento tem um efeito negativo na resistência mecânica das peças de PLA impressas em 3D.

A Tabela 2 compila os principais resultados dos trabalhos publicados na literatura abordando o efeito do recozimento sobre as propriedades mecânicas do PLA impresso em 3D.

Tabela 2. Compilação dos resultados de alguns estudos relatando o efeito do tratamento térmico sobre as propriedades mecânicas de amostras de PLA impressas em 3D.

Autor	Objetivo da pesquisa	Parâmetro estudado	Principais resultados
Jayanth <i>et al.</i> (2021)	Avaliar o efeito do recozimento sobre as propriedades mecânicas e a resistência à distorção térmica do PLA impresso em 3D	Temperaturas de recozimento de 90 °C, 100 °C e 120 °C, e tempos de 1, 2 e 4 h	Os resultados mostram que as propriedades mecânicas e a resistência à distorção térmica do corpo de prova recozido apresentam uma melhoria notável quando confrontado as do corpo de prova não recozido. Os resultados do ensaio de tração e do ensaio de distorção térmica sugerem que o recozimento a cerca de 100 °C por 4 h é a melhor combinação de parâmetros para otimização das propriedades do material. Embora tenha sido observado um aumento nas propriedades do PLA quando recozido a 120 °C, esse incremento em termos percentuais foi diminuto.
Mishra <i>et al.</i> (2021)	Analisar o efeito da absorção de água e do tratamento térmico na resistência ao impacto, na configuração Izod, de amostras de PLA impressas em 3D.	Temperatura de recozimento de 120 °C pelo tempo de 1 h.	Os autores observaram um aumento significativo na resistência ao impacto após submeter as amostras a absorção de água e tratamento térmico. Comparando-se o efeito das duas técnicas de pós processamento, os autores concluíram que o processo de tratamento térmico foi considerado mais vantajosa do que o processo de absorção de água no contexto do maior valor de resistência ao impacto alcançado.
Jo <i>et al.</i> (2018)	Avaliar a influência da aplicação do tratamento térmico sobre a resistência à tração de amostras de PLA impressão em 3D	Temperatura de recozimento de 160 °C pelos tempos 0,5, 1 e 2 min.	Os resultados mostraram que o desempenho mecânico do PLA impresso em 3D é melhorado após recozimento, sendo a resistência tanto maior quanto maior for o tempo de tratamento. O incremento da resistência mecânica foi creditado à redução de vazios na estrutura interna dos objetos impressos após recozimento, o que levou a alta densificação e preenchimento completo nas interfaces entre os depósitos.
Hasan <i>et al.</i> (2020)	Avaliar o efeito conjunto do envelhecimento natural e revenimento sobre a resistência mecânica do PLA impresso em 3D	Amostras recém impressas e envelhecidas naturalmente por 6 meses foram revenidas a 57,5 °C por 3 h.	Foi observado que as propriedades mecânicas das peças degradam com o envelhecimento prévio. O recozimento produziu impacto positivo sobre a resistência das amostras não envelhecidas, e não teve efeito sobre a resistência das peças envelhecidas.
Thota (2019)	Estudar o efeito do tratamento térmico a úmido ou a seco sobre a resistência ao impacto do PLA impresso em 3D.	Amostras foram recozidas nas temperaturas de 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85 e 95 °C durante 2, 4, 6, 8, 10 e 12 h a seco e totalmente imersas em água	Tanto as amostras recozidas a seco quanto a úmido exibiram melhor desempenho ao impacto quando confrontado com as amostras não tratadas. A resistência mecânica aumenta com o acréscimo da temperatura de tratamento, sendo mais proeminente para as amostras tratadas a seco. O efeito do tempo de recozimento sobre as amostras tratadas a seco é inexpressivo, ao passo que as amostras tratadas a úmido tem suas propriedades mecânicas decrescidas com o aumento do tempo de tratamento.

(Continua)

(Conclusão)

Akhoundi <i>et al.</i> (2020)	Avaliar o efeito do recozimento sobre a desempenho mecânico do PLA impresso em 3D a altas temperaturas.	Foram realizados ensaios de tração em amostras impressas nas temperaturas de 210, 220, 230, 240 e 250 °C e recozidas na temperatura de 110 °C por 1 h.	Os resultados mostraram que o recozimento aumenta a resistência mecânica do PLA, porém gera uma redução na sua plasticidade. Foi identificado também que a resistência a quente do PLA recozido é tanto maior quanto maior a temperatura do bico de impressão, dentro do intervalo entre 210 e 250 °C.
Harris <i>et al.</i> (2019)	Avaliar o efeito da realização do tratamento de recozimento durante impressão sobre a resistência mecânica do PLA impresso em 3D.	O PLA foi impresso no interior de uma caixa térmica, mantida aquecida nas temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80 °C durante as deposições	De um modo geral, as amostras impressas no interior da caixa térmica apresentaram maior resistência mecânica quando comparada àquela exibida pelas amostras impressas em condições ambiente. Em contrapartida, o efeito da temperatura da caixa térmica resultou inconclusivo.
Koçak (2019)	Investigar o efeito do recozimento sobre as propriedades mecânicas do PLA impresso em 3D.	Amostras foram recozidas nas temperaturas de 60 e 80 °C por 10 min.	Tanto a resistência a tração quanto a flexão melhoram com a realização do tratamento térmico. No caso do ensaio de tração, o melhor desempenho foi mostrado pela amostra recozida a 80°C, ao passo que para o ensaio de flexão, a amostra recozida a 60 °C se mostrou mais resistente.
Hong <i>et al.</i> (2019)	Investigar o efeito do recozimento sobre a resistência à flexão e compressão do PLA impresso em 3D.	Amostras foram recozidas nas temperaturas de 110, 120, 130 e 140 °C por 5 e 10 min.	Os maiores valores de resistência à flexão foram mostrados pelas amostras recozidas a 120 °C e 140 °C por 5 min. Já para a resistência à compressão, os maiores valores foram mostrados pelas amostras recozidas na temperatura de 140 °C por 5 e 10 min.
Chalgham <i>et al.</i> (2021)	Investigar o efeito do recozimento sobre a resistência à flexão por três pontos do PLA impresso em 3D.	Amostras foram recozidas na temperatura de 75 °C por 2 min.	Os resultados mostraram que a aplicação do recozimento na temperatura de 75 °C por 2 minuto produziu um leve incremento da resistência à flexão do PLA.
Wach <i>et al.</i> (2018)	Avaliar o efeito do tratamento de recozimento sobre a resistência à flexão do PLA impresso em 3D	Amostras foram recozidas nas temperaturas de 80, 85 e 90 °C por 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 min.	Os autores mostraram que o recozimento produz um aumento na resistência mecânica do PLA, porém um decréscimo na sua plasticidade. O emprego de menores temperaturas por tempos mais prolongados produz uma maior resistência e menor plasticidade. A adoção de temperaturas maiores de recozimento e tempos menores, resulta em maior plasticidade com uma resistência mecânica ligeiramente menor.
Kozior <i>et al.</i> (2018)	Avaliar o efeito do tratamento térmico e químico sobre a resistência mecânica do PLA impresso em 3D	As amostras foram recozidas nas temperaturas de 60, 80, 100, 120 e 140 °C por 1 h. O tratamento químico foi realizado por imersão na acetona por 1, 2.5 e 60 min a temperatura ambiente	A resistência à tração das amostras recozidas não alterou significativamente. No entanto, no caso do tratamento químico com acetona, observou-se uma notável diminuição da resistência e aumento do alongamento. Os resultados também mostraram que a interação com acetona líquida por mais de uma hora faz com que as amostras fraturam após sofrer deformação mais significativa.

Fonte: O Autor.

Não obstante aos impactos positivos da aplicação do recozimento sobre as propriedades mecânicas dos polímeros, é importante destacar que sua utilização como operação de pós-processamento também gera desvantagens, dentre as quais, o empenamento. Como consequência da redução das tensões térmicas internas e das mudanças na estrutura molecular do polímero, as peças muitas vezes sofrem deformações durante o tratamento ulterior (ZAPCIU *et al.*, 2021). Assim, considerando as especificidades da estrutura de cada material, faz-se necessário a correta e respectiva parametrização do seu tratamento térmico, de modo a evitar a ocorrência de tais distorções.

#### 2.2.4 Efeito da adição de grafeno sobre as características do PLA impresso em 3D

Há alguns anos, o grafeno tem chamado muita atenção de acadêmicos e industriários devido às suas características de elevada resistência mecânica, alta condutividade térmica e elétrica, transparência óptica e dureza Wegrzyn *et al.* (2015). Esta combinação única entre propriedades demonstram o grande potencial deste material (CHEN *et al.*, 2013), e têm encorajado o desenvolvimento de pesquisas em vários campos distintos, como a sua aplicação em biossensores (WISITSORAAT *et al.*, 2017; CINTI; ARDUINI, 2016), dispositivos ópticos (LAHIRI *et al.*, 2011) e fotovoltaicos (YIN *et al.*, 2010) e aplicações na área de energia (KAMAT, 2011).

No caso específico dos materiais poliméricos, a adição de nanoreforços de grafeno surge como um método promissor para melhorar suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Alguns exemplos podem ser encontrados na literatura abordando o impacto positivo da sua adição sobre estas propriedades no caso do PLA (PINTO *et al.* 2012, XIE *et al.* 2008, GONÇALVES *et al.* 2016, SABZI *et al.* 2015; ROSTAMI *et al.* 2016). De forma global, a melhora no desempenho dos nanocompósitos reforçados com grafeno depende do seu percentual adicionado (SALAVAGIONE *et al.* 2009; WEI *et al.* 2015), e do método de preparação utilizado tanto para a elaboração do composto como para a síntese do grafeno (KIM *et al.* 2010, ZANG *et al.* 2010).

O desenvolvimento de novos materiais à base de grafeno está sendo impulsionado principalmente pelo seu emprego como matéria-prima em técnicas de impressão 3D e manufatura aditiva (MARCONI *et al.* 2017). O potencial de novos materiais reforçados com grafeno combinado com a tecnologia FFF pode levar à produção de peças de alto desempenho, de alta resistência e de baixo custo; com boas propriedades termo e eletrocondutoras (LEIGH *et al.*, 2012). Entretanto, por se tratar de uma matéria-prima recente, a literatura ainda

é relativamente parca quando se trata do efeito da adição de grafeno sobre as características de polímeros impressos, sobretudo do PLA. Na sequência são descritos os resultados dos principais trabalhos já publicados neste assunto, focando no efeito da adição do grafeno sobre as características e propriedades do PLA.

Marconi *et al.* (2017) investigaram o impacto da adição de 0%, 1% e 2% em peso de nanopartículas de grafeno sobre as propriedades mecânicas do PLA impresso em 3D, caracterizadas por ensaio de tração uniaxial. Os autores verificaram que a adição de grafeno dentro dos percentuais estudados não contribui para aumentar a tensão e a deformação antes da ruptura, ao passo que aumento o módulo de elasticidade. Os autores também mostraram que o compósito de PLA reforçado com grafeno apresenta um comportamento anômalo em relação aos materiais compósitos padrão.

Martinez *et al.* (2021) avaliaram o efeito da adição de 1% em peso de grafeno sobre o comportamento à fratura, utilizando o método SENB (*Single Edge Notch Beam*), do PLA impresso em 3D a partir de filamentos comerciais. As amostras para os ensaios foram impressas com três diferentes ângulos de deposição ( $0^\circ/90^\circ$ ,  $30^\circ/-60^\circ$  e  $45^\circ/-45^\circ$ ), com o objetivo de avaliar também o efeito deste parâmetro de deposição sobre o comportamento à fratura. Os resultados mostraram que o efeito da adição de grafeno ao PLA é muito sensível ao ângulo de deposição adotado, sendo significativo para o ângulo de deposição de  $45^\circ/-45^\circ$ , muito limitado para  $0^\circ/90^\circ$ , e com efeito intermediário para  $30^\circ/-60^\circ$ .

Cicero *et al.* (2021), por sua vez, avaliaram o efeito dos mesmos valores de ângulo de deposição sobre os mecanismos de fratura do PLA reforçado igualmente com 1% em peso de grafeno. Estes autores mostraram que o grafeno produz uma melhoria significativa nas propriedades de tração e fratura para amostras fabricadas sob os ângulos de deposição de  $30^\circ/-60^\circ$  e  $45^\circ/-45^\circ$ . No entanto, esse fenômeno não é observado no ângulo de deposição de  $0^\circ/90^\circ$ . A fractografia realizada mostra uma clara mudança nos micromecanismos de fratura entre PLA com e sem grafeno. As amostras de PLA sem grafeno evidenciam claramente micromecanismos de fratura frágil por apresentarem uma superfície de fratura mais lisa, e a adição de grafeno causa um aumento significativo na rugosidade da superfície de fratura evidenciando a ocorrência de uma fratura do tipo dúctil (CICERO *et al.*, 2021).

Plymill *et al.* (2016) avaliaram o efeito da adição de teores de 0,1; 0,2 e 0,5% em peso de nanopartículas de grafeno ao PLA impresso em 3D, e concluíram que o teor de 0,2% produziu o maior incremento na resistência à tração do material.

Bustillos *et al.* (2017), por sua vez, avaliaram comparativamente o comportamento de filamentos comerciais de PLA e PLA reforçado com grafeno. Os autores observaram que o

filamento de PLA reforçado com grafeno experimenta uma alta taxa de resfriamento, devido à alta condutividade térmica do grafeno; o que ocasiona uma incompatibilidade de tensão entre a fibra e a matriz, levando a uma fraca ligação entre as camadas. Também foi notado pelos referidos autores que a adesão entre as camadas depositadas é mais forte no PLA, e um maior número de vazios são observados entre as camadas depositadas utilizando o PLA reforçado com grafeno.

Caminero *et al.* (2019) também avaliaram o desempenho mecânico de peças impressas utilizando filamentos comerciais de PLA e PLA enriquecidos com grafeno. Por sua vez, estes autores observaram que a adição de nanoreforço de grafeno aumenta a resistência à tração e à flexão do PLA, mas diminui sua resistência ao impacto. Os autores também relataram que a presença de nanoreforço de grafeno aumenta a textura da superfície as amostras impressas, sem afetar a sua precisão dimensional e geométrica.

Ivanov *et al.* (2019) investigaram a estrutura, as propriedades elétricas e térmicas de dez composições poliméricas à base de PLA, com adições separadamente e simultâneas de nanopartículas de grafeno e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), em teores de carga variando entre 0 e 6% em peso. Os resultados mostram que para o conteúdo máximo de carga, os compósitos reforçados separadamente com grafeno e MWCNT apresentam condutividade elétrica superior em cerca de 7 a 8 vezes a do PLA puro. Por outro lado, alguns dos compósitos com adição simultânea de grafeno e MWCNT apresentam um efeito sinérgico na condutividade elétrica com valores superiores aos relatados para os compósitos com reforço separado. Os resultados também mostram que à medida que o teor de grafeno ou MWCNT aumenta, uma rede contínua e mais densa é formada na matriz polimérica. A condutividade térmica e a difusividade dos nanocompósitos melhorou em 181% e 214%, respectivamente, após a adição de grafeno.

Shaohong *et al.* (2022) avaliaram o efeito da adição de proporções de 2.27, 4.54, 6.81 e 9.08 % em volume de nanoplaquetas de grafeno na matriz do PLA, estudando a sua influência sobre as características elétricas e eletromagnéticas do compósito obtido. Os nanocompósitos resultantes exibiram condutividade térmica de até dez vezes superior à do PLA puro, e 99,97% de blindagem contra interferência eletromagnética.

Gonçalves *et al.* (2016) avaliaram o efeito das condições de mistura (tempo, intensidade e temperatura) e percentual de carregamento de nanoplaquetas de grafeno sobre as propriedades do PLA reforçado. A partir dos resultados obtidos os autores observaram que ambos os fatores têm um efeito importante no desempenho do PLA. As melhores condições encontradas para o processamento do compósito foram: tempo de mistura de 20 min a uma rotação de 50 rpm e

temperatura de 180°C. A carga ótima encontrada tendo em vista o desempenho mecânico foi de um percentual de 0,25% em peso de grafeno. Sob estas condições de processamento, foi observado um aumento de 20% na resistência à tração, de 12% no módulo de elasticidade e de 16% na tenacidade. Em percentuais superiores de carga, defeitos devido à aglomeração do enchimento causam queda no desempenho mecânico, sendo que a maior incidência de aglomeração ocorre para o percentual de carregamento de 0,5% em peso de grafeno.

Vidakis *et al.* (2019) avaliaram o efeito do percentual de enchimento sobre a resistência mecânica do PLA com e sem grafeno utilizando filamentos comerciais. A comparação entre o desempenho dos dois materiais provou que o polímero PLA tem um desempenho superior que o compósito PLA reforçado com grafeno. Para os mesmos parâmetros de impressão, as amostras de PLA apresentaram maior rigidez, maiores valores de tensões críticas, e um comportamento fraturante mais frágil. Além disso, a constante dielétrica dos materiais testados foi medida para avaliar o efeito da adição de grafeno sobre as características elétricas do PLA, com os resultados mostrando um aumento significativo na constante dielétrica do material.

No tocante às características de biocompatibilidade do PLA, a adição de grafeno à este pode trazer impactos positivos. Conforme discutido por Souza *et al.* (2022), o grafeno e seus derivados surgiram nos últimos anos como materiais promissores para uso em medicina regenerativa. Segundo os referidos autores, o grafeno pode atenuar as respostas inflamatórias no corpo humano, o que melhora o comportamento biológico do biomaterial que o contém. Além disso, a alta estabilidade química e a grande área de superfície específica do grafeno favorecem a absorção, ligação e entrega de anticorpos, drogas, enzimas e outras moléculas.

Apesar do crescente interesse pelo desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com grafeno e tecnologias de impressão 3D na comunidade científica e tecnológica; ainda há carência de informações e divergência entre os resultados de pesquisa correlatas, conforme mostrado ao longo desta seção. Dessa forma, é necessário que estudos complementares sejam realizados no tema, afim de preencher as lacunas de informação ainda existentes. Neste sentido, considerando o potencial da aplicação do recozimento sobre o incremento da resistência mecânica do polímero PLA e de compósitos com matriz de PLA, é necessário que o efeito da aplicação de tal tratamento também seja caracterizado sobre peças produzidas a partir de compósitos de PLA reforçados com grafeno. Tendo em vista que não foram encontrados trabalhos na literatura especializada versando sobre tal caracterização, essa carência de informação fundamenta a realização do presente trabalho.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Com o objetivo de avaliar o efeito do tratamento térmico de recozimento sobre as propriedades, nesta seção são descritos os materiais estudados e o planejamento experimental definido. As principais etapas são apresentadas no fluxograma da Figura 9.

Figura 9. Fluxograma das etapas contidas na seção materiais e métodos.



Fonte: O Autor.

#### 3.1 MATERIAIS

As matérias-primas utilizadas nesta pesquisa constituem os filamentos para impressão 3D com adição de nanopartículas de grafeno (PLA Grafeno Premium comercializado na cor preta) e sem adição de grafeno (PLA Natural comercializado sem pigmento), ambos da fabricante Voolt3D. Os filamentos foram fornecidos com dimensão de  $1,75 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$  de diâmetro, em bobinas de 1.3 kg de massa ( $\sim 1.0 \text{ kg}$  de filamento) com dimensões de  $20 \times 6 \text{ cm}$  (diâmetro externo  $\times$  largura) e diâmetro interno de  $\pm 48,6 \text{ mm}$ . Na Tabela 3 são apresentadas as características técnicas dos filamentos, segundo catálogo do fabricante.

Tabela 3. Características técnicas dos filamentos PLA Grafeno Premium e PLA Natural da Voolt3D.

Propriedade	PLA Grafeno Premium	PLA Natural
Tensão de escoamento (MPa)	31,01 $\pm$ 1,77	22,77 $\pm$ 2,94
Tensão de ruptura (MPa)	28,78 $\pm$ 1,57	21,48 $\pm$ 3,00
Módulo elástico (MPa)	2170,0 $\pm$ 90,0	1550,0 $\pm$ 140,0
Deformação à tração (%)	2,6 $\pm$ 0,5	3,0 $\pm$ 0,7
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,5	1,21

Fonte: O Autor.

A Voolt3D fornece as seguintes informações relacionadas à utilização dos filamentos tanto de PLA Grafeno Premium quanto PLA Natural: temperatura de extrusão entre 190 e 210 °C, e temperatura da mesa de impressão  $\geq 60$  °C.

### 3.2 PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A impressora 3D empregada na produção dos corpos de prova utilizados nas diversas caracterizações realizadas neste trabalho é da marca Fozit modelo FZT235 PRO. Uma fotografia desta impressora juntamente com a descrição das suas características técnicas é realizada na Tabela 4.

Os corpos de prova foram previamente modelados empregando o software SolidWorks®. Este mesmo programa foi utilizado para gerar o arquivo de impressão no formato STL. Para executar o planejamento do processo de impressão e a comunicação com a impressora, o software de CAM utilizado foi o Simplify3D®. Os corpos de prova foram posicionados na horizontal com a face plana principal em contato com a base de impressão de modo que as camadas fossem depositadas e empilhadas na direção da espessura. E cada camada foi construída intercalando ângulo de deposição entre 45°/135°, representado na Figura 10.

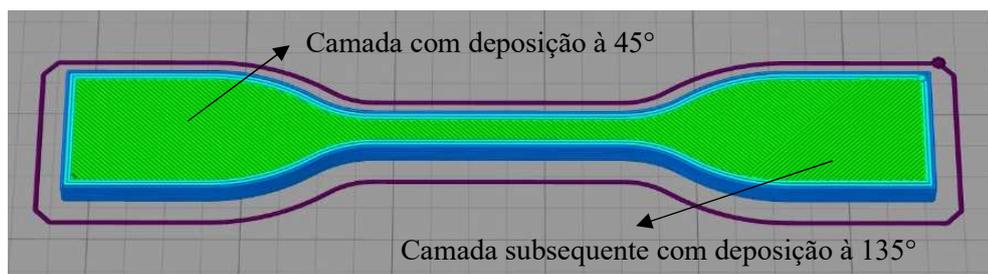
Tabela 4. Impressora 3D e suas características técnicas.

	Capacidade de impressão		
	Curso do eixo X	Curso do eixo Y	Curso do eixo Z
	235 mm	235 mm	300 mm
Diâmetro do bico extrusor:			0,4 mm
Resolução da camada:			50 a 320 $\mu\text{m}$
Conectividade:			USB/SD/Wifi
Velocidade máxima de impressão:			150 mm/s
Temperatura máxima do extrusor:			350 °C
Temperatura máxima da mesa de deposição:			120 °C



Fonte: O Autor.

Figura 10. Estratégia adotada na impressão dos corpos de prova.



Fonte: O Autor.

A Tabela 5 sumariza os parâmetros adotados para realizar a impressão 3D dos corpos de prova. Estes parâmetros foram selecionados com base na indicação do fabricante do filamento, das recomendações do fabricante da impressora 3D e da bibliografia existente. Para cada ensaio de caracterização realizada nos corpos de prova, foram produzidas cinco amostras, e para cada condição de tratamento térmico avaliada, foram produzidas três amostras.

Tabela 5. Parâmetros adotados para impressão dos corpos de prova.

<b>Parâmetros de impressão</b>	<b>PLA Grafeno Premium / PLA Natural</b>
Temperatura de extrusão	200 °C
Temperatura da mesa	60 °C
Velocidade de impressão	60 mm/s
Espessura da camada	0,25 mm
Largura de deposição	0,48 mm
Ângulo de deposição	45°/135°
Preenchimento interno	100%
Diâmetro do bico	0,4 mm
Camadas no topo e base	3
Número de contornos na parede	3

Fonte: O Autor.

### 3.3 RECOZIMENTO DOS CORPOS DE PROVA

O tratamento térmico de recozimento das amostras impressas foi realizado em um forno elétrico da marca Grefortec, com temperatura de operação de até 350 °C e precisão do controlador de temperatura utilizado é de +/- 1°C e a estabilidade do forno em temperatura máxima é de +/- 5°C. Destaca-se que a aplicação de tais equipamentos para execução do recozimento de polímeros impressos é recorrente na literatura (HASAN *et al.*, 2020; THOTA, 2019) e também são utilizados industrialmente. Os parâmetros adotados para execução dos tratamentos de recozimento são informados na Tabela 6, sendo determinadas baseadas nas condições adotadas por Jayanth *et al.* (2021). Após transcorrido o tempo de recozimento, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente no interior do forno, para evitar o seu empenamento.

Tabela 6. Condições de realização dos tratamentos térmicos de recozimento.

Tempo de recozimento (min)	Temperatura de recozimento (°C) <sup>2</sup>
60	90
	100
	120
120	90
	100
	120
240	90
	100
	120

Fonte: O Autor.

### 3.4 CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS NOS CORPOS DE PROVA

#### 3.4.1 Caracterização das propriedades químicas

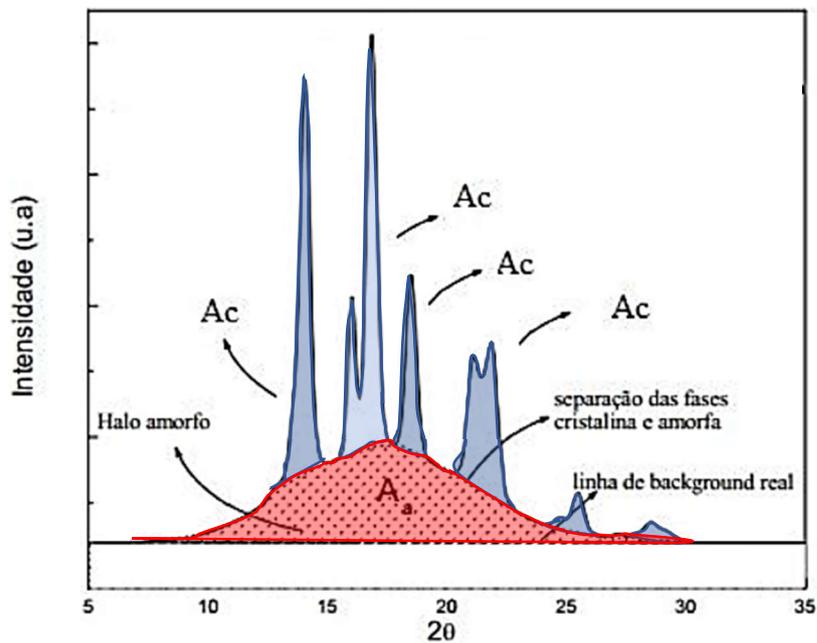
A caracterização química do PLA com e sem adição de grafeno foi realizada utilizando as técnicas de espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e difração de raio X (DRX). A análise por Raman foi efetuada usando um microscópio Raman da marca Bruker modelo SENTERRA. As análises foram realizadas em oito pontos diferentes em cada amostra, efetuando-se sessenta e quatro varreduras cumulativas com potência de laser, tamanho de abertura e duração por exposição otimizadas para obter-se a melhor relação sinal-ruído. A análise por FTIR foi realizada empregando um espectrômetro da marca Shimadzu modelo IRPrestige-21. Foram efetuadas um total de duzentas e cinquenta e seis varreduras para uma melhor relação sinal-ruído. A análise de difração de raio X foi conduzida utilizando um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD-6000. Na medição, o gerador foi ajustado em 45 kV e 35 mA, usando a radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ) como fonte de raios-X. A varredura foi realizada em uma faixa de ângulos de dispersão ( $2\theta$ ) de  $5^\circ$ – $45^\circ$  com uma velocidade de varredura de  $1^\circ/\text{min}$ . Os dados foram coletados com um passo  $2\theta$  de  $0,02^\circ$ . Com base nos espectros de DRX, o grau de cristalinidade das amostras ( $X_c$ ) foi avaliado usando a Equação (1) (AHRENS *et al.*, 2008):

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (1)$$

<sup>2</sup> Todas as temperaturas de recozimento adotadas são superiores à temperatura de transição vítrea do PLA. Sabe-se que as cadeias moleculares ficam congeladas em temperatura inferiores à de transição vítrea, e devido à isso os fenômenos difusionais podem ser negligenciados e assim não ocorre qualquer variação na cristalinidade do PLA.

Onde:  $A_c$  e  $A_a$  constituem, nesta ordem, as áreas correspondentes aos picos cristalinos e do halo amorfo (pico alargado sob os picos cristalinos) que integram o difratograma do material, conforme mostrado na Figura 11. Para determinar os valores de  $A_c$  e  $A_a$  utilizou-se os recursos do programa OriginLab®, o qual também foi empregado para plotagem dos dados numéricos das caracterizações realizadas neste trabalho.

Figura 11. Indicação da área dos picos cristalinos ( $A_c$ ) e do halo amorfo ( $A_a$ ) que integram o DRX de um polímero.



Fonte: Roe (1985).

### 3.4.2 Caracterização das propriedades térmicas

A caracterização térmica do PLA com e sem adição de grafeno foi realizada pelas técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

As análises por TGA foram realizadas utilizando equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA 50. Neste caso, o aquecimento deu-se a uma taxa de 20 °C por minuto até a temperatura de 600 °C, também sob atmosfera de nitrogênio alimentada a uma vazão de 20 mm/min.

A técnica DSC, por sua vez, foi realizada usando equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC 60 Plus. Os ensaios foram realizados sob uma atmosfera de nitrogênio alimentada a uma vazão de 20 mm/min. Todas as amostras foram pesadas antes do experimento, contendo 4,2mg cada amostra e a quantidade de análises realizadas foi de 4. A elevação da temperatura

a partir do ambiente, deu-se a uma taxa de 10 °C por minuto, até atingir a temperatura de 200 °C. Após, as amostras foram resfriadas até atingir a temperatura ambiente. As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ( $T_m$ ) foram tomadas como o ponto médio da faixa, nesta ordem, de temperatura de transição vítrea e fusão. As temperaturas de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) foram consideradas como as temperaturas de pico de cristalização a frio e fusão, respectivamente. Com base nos termogramas obtidos, o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) das amostras foram calculados a partir da Equação (2):

$$X_c = \left( \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_{m0}} \right) / W \quad (2)$$

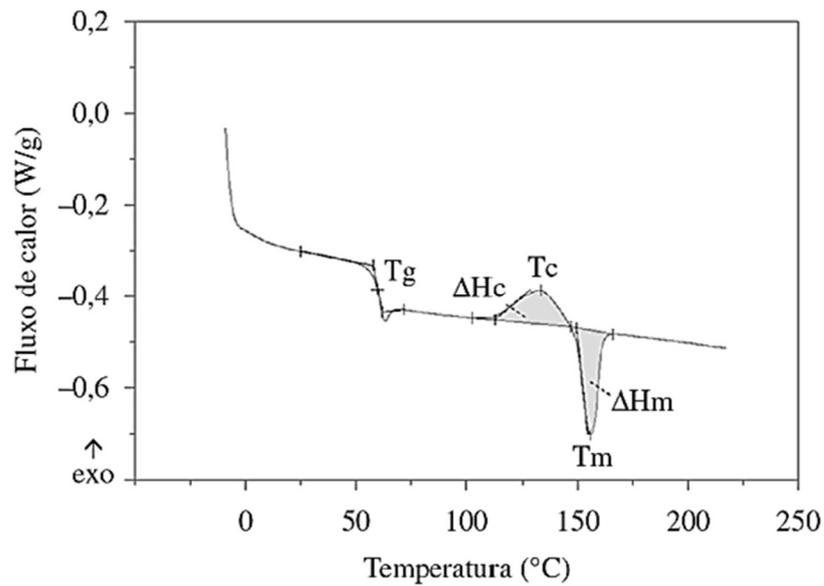
Onde:  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão;  $\Delta H_c$  é a entalpia de cristalização;  $\Delta H_{m0}$  é a entalpia de fusão do PLA totalmente cristalino, tomada como 93 J/g (WANG *et al.*, 2019), e  $w$  é a fração em peso do PLA no compósito.

Desconsiderando a cristalização a frio, tem-se a máxima cristalização do material por meio do cálculo do grau absoluto de cristalinidade ( $X_{c-a}$ ) (Equação 3) considerando apenas as  $\Delta H_m$  e  $\Delta H_{m0}$ :

$$X_{c-a} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0}} \quad (3)$$

Na Figura 12 é mostrado um esquema indicando como foram determinadas as temperaturas  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_m$  a partir da curva de DSC. Na Figura 12 também é ilustrado como foram calculados, a partir dos termogramas, os valores de  $\Delta H_m$  e  $\Delta H_c$ , os quais foram empregados para o cálculo de  $X_c$ , por meio da Equação (2). Destaca-se que para a determinação tanto dos valores de  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_m$ , bem como calcular os valores de  $\Delta H_m$  e  $\Delta H_c$ , foram utilizados os recursos do programa OriginLab®.

Figura 12. Procedimento empregado para determinar as características térmica do PLA com e sem grafeno, a partir dos termogramas.



Fonte: Pereira e Morales (2014).

### 3.4.3 Caracterização das propriedades elétricas

Para determinar as propriedades elétricas das amostras impressas de PLA com e sem grafeno, empregou-se um aparato experimental baseado naquele utilizado por Camargo *et al.* (2022). Neste caso, a bancada de medições foi constituída por uma fonte de alimentação DC da marca MINIPA modelo MPC-3005, e dois multímetros da marca MINIPA modelo ET-1649 (um para medir a tensão e outro a amperagem) (Figura 13).

Os eletrodos foram fixados nos vértices do corpo de prova, sendo neste caso utilizado corpos de prova com a mesma geometria e dimensões daquele indicado posteriormente na Figura 14b. Sobre as amostras foram aplicadas diferenças de potencial elétrico de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 V (respeitando o limite de operação da fonte). As amostras foram conectadas eletricamente ao aparato de medida em ambas as bordas utilizando cliques do tipo jacaré.

Para determinar a resistência ( $R$ ), condutividade ( $k$ ) e resistividade ( $\rho$ ) elétrica das amostras impressas, foram empregadas, nesta ordem, as Equações (4), (5) e (6):

$$R = \frac{V}{I} \quad (4)$$

$$k = \frac{l}{R \cdot A} \quad (5)$$

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} \text{ ou } \rho = \frac{1}{k} \quad (6)$$

Onde:  $V$  é a tensão aplicada,  $I$  é a corrente induzida,  $A$  e  $l$  são nesta ordem a área da seção transversal e comprimento do corpo de prova.

A medida em que os testes de avaliação das características elétricas do material foram executados, o incremento da temperatura dos corpos de prova foi medido utilizando um termômetro infravermelho da marca CEM modelo DT-8869H, com faixa de leitura entre - 50 °C a - 2200 °C e resolução de 0,1 °C.

O aquecimento elétrico produzido por efeito Joule ( $Q$ ) pode ser aproximado pela lei de Joule, utilizando a Equação (7), a partir dos valores da corrente elétrica induzida ( $I$ ) pela aplicação da tensão elétrica ( $V$ ), da resistência elétrica do condutor ( $R$ ) e do intervalo de tempo de aplicação da  $V$  ( $t$ ).

$$Q = I^2 \cdot R \cdot t \quad (7)$$

Figura 13. Representação esquemática do aparato experimental adotado para medição das propriedades elétricas das amostras impressas de PLA com e sem grafeno.

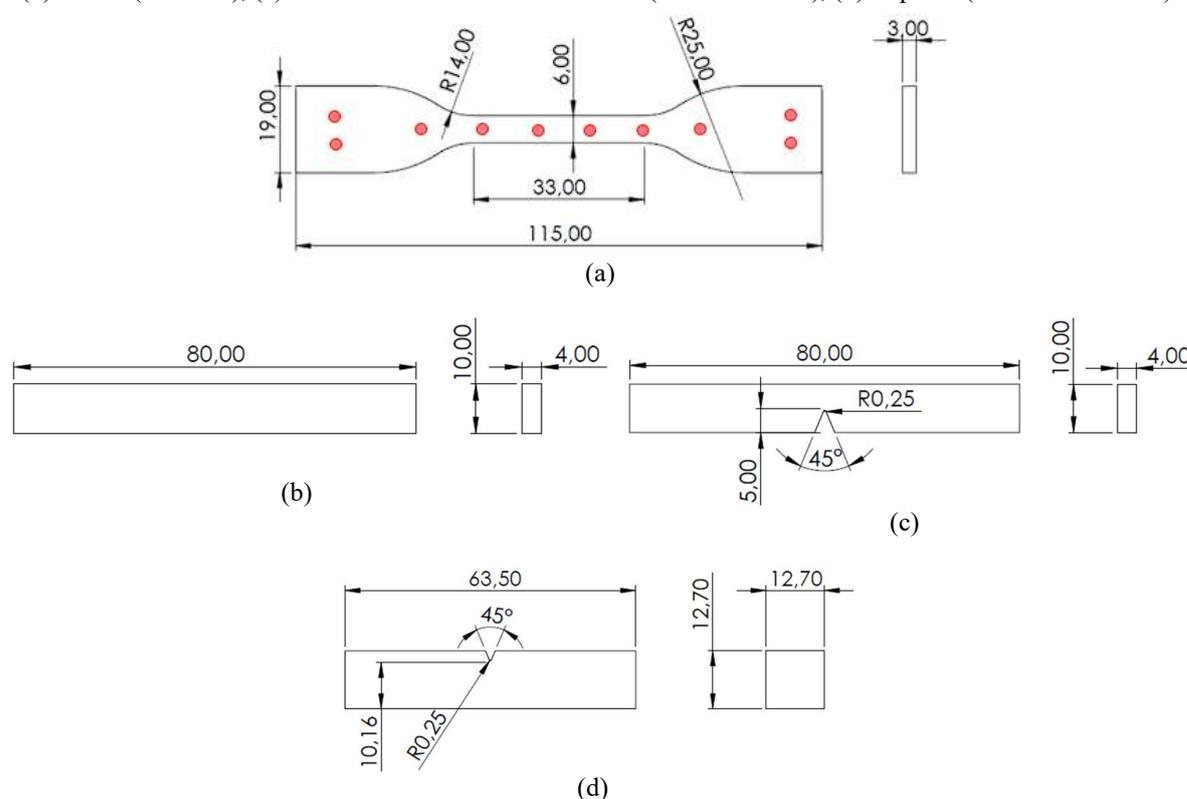


Fonte: O Autor.

### 3.4.4 Caracterização das propriedades mecânicas

As caracterizações mecânicas realizadas nos corpos de prova impressos a partir do PLA com e sem grafeno, corresponderam os ensaios de tração uniaxial, flexão em três pontos, sensibilidade ao entalhe (SENB), impacto e dureza. A geometria e dimensões dos corpos de prova impressos para a realização dos ensaios de resistência à tração, flexão, sensibilidade ao entalhe e resistência ao impacto (configuração Charpy), são indicadas na Figura 14.

Figura 14. Geometria e dimensões dos corpos de prova para os ensaios de (a) tração (ASTM 638-14 Tipo IV), (b) flexão (ISO 178), (c) sensibilidade ao entalhe – SENB (ASTM D6068), (d) impacto (ASTM D6110-18).

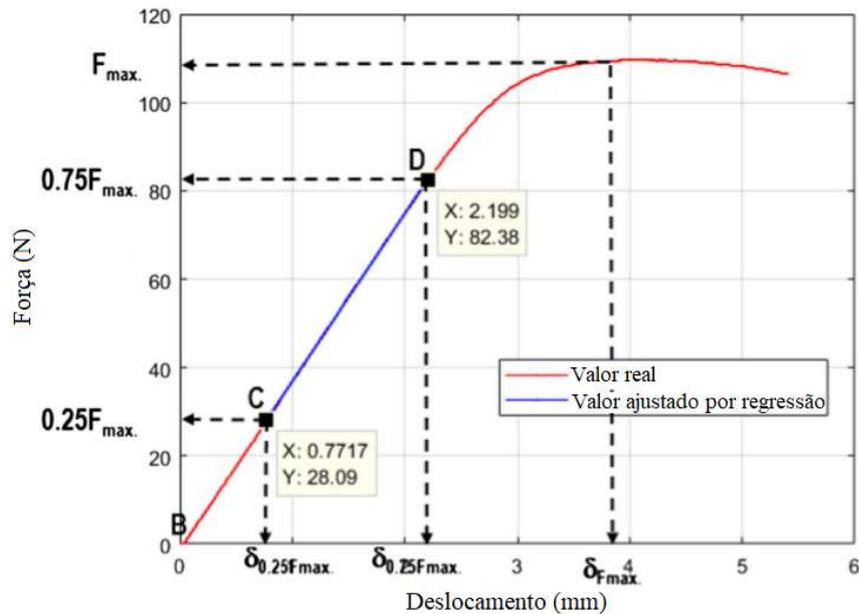


Fonte: O Autor.

Os ensaios de resistência à tração foram realizados seguindo a norma ASTM 638-14 tipo IV, utilizando a geometria de corpo de prova mostrada na Figura 14a. Estes ensaios foram realizados utilizando uma máquina universal de ensaios marca EMIC® modelo DL2000, sendo este mesmo equipamento também empregado nos ensaios de flexão e sensibilidade ao entalhe. Os testes foram realizados na temperatura de 23 °C, umidade relativa de 55%, sendo os demais ensaios realizados igualmente sob essas mesmas condições ambientais. A velocidade adotada para realização dos ensaios de tração foi de 5 mm/min. A resistência à tração ( $\sigma_t$ ) foi calculada pelo quociente entre a força máxima e a área da seção transversal do corpo de prova. O módulo

de elasticidade ( $E_t$ ) foi determinado dividindo a tensão pela deformação ao longo da linha CD (valores compreendidos entre 25 e 75% da força máxima ( $F_{max}$ ) aplicada pelo equipamento) da Figura 15, enquanto a deformação de ruptura ( $\varepsilon_t$ ) foi determinado diretamente pelo software, conforme recomendação da norma. A tenacidade, por sua vez, foi calculada integrando as curvas tensão-deformação.

Figura 15. Determinação do módulo de elasticidade de acordo com ASTM 638-14.



Fonte: Adaptado de Camargo *et al.* (2019).

Os ensaios de resistência à flexão foram realizados com base na norma ISO 178, utilizando a geometria de corpo de prova mostrada na Figura 14b. A velocidade adotada durante o ensaio de flexão foi de 10 mm/min. A partir dos resultados deste teste, o módulo de flexão ( $E_f$ ), a resistência à flexão ( $\sigma_f$ ) e a deformação de flexão ( $\varepsilon_f$ ), foram calculados a partir da porção linear inicial das curvas de carga-deslocamento e a carga máxima, respectivamente, usando as Equações (8), (9) e (10), respectivamente:

$$E_f = \frac{L^3}{4 \cdot b \cdot h^3} \cdot S \quad (8)$$

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (9)$$

$$\varepsilon_f = \frac{6 \cdot D \cdot h}{L^2} \quad (10)$$

Onde: onde  $S$  é a inclinação inicial da curva carga-deslocamento;  $L$  é o vão entre apoios;  $b$  e  $h$  são, nesta ordem, a largura e a espessura dos corpo de provas;  $D$  é o máximo deslocamento; e  $P$  é a carga máxima.

Os ensaios de sensibilidade ao entalhe – SENB foram realizados com base na norma ASTM D6068, utilizando a geometria de corpo de prova mostrada na Figura 14c. A velocidade adotada durante o ensaio de flexão foi de 1 mm/min. A energia necessária para iniciar uma fratura ( $J$ ) foi calculada a partir da porção utilizando a Equação (11):

$$J = \frac{\eta \cdot U}{B \cdot (W - a)} \quad (11)$$

Onde:  $U$  é a energia crítica no início da fratura (correspondendo à área abaixo da curva força vs. deslocamento obtida);  $B$  e  $W$  são a espessura e a largura do corpo de prova, respectivamente;  $a$  à profundidade do entalhe; e  $\eta$  o fator de correção geométrica, o qual é igual a 2 para a amostra padrão SENB.

Uma vez determinado o valor da energia necessária à iniciação da fratura  $J$ , emprega-se este valor para determinar a tenacidade à fratura em unidades de fator de intensidade de tensão ( $K$ ), utilizando a Equação (12).

$$K = \sqrt{\frac{J \cdot E}{1 - \nu^2}} \quad (12)$$

Onde:  $E$  corresponde ao módulo de elasticidade, e  $\nu$  ao coeficiente de Poisson, ambos determinados a partir do ensaio de tração uniaxial.

Os ensaios de impacto foram conduzidos com base na norma ASTM D6110-18, utilizando a geometria de corpo de prova mostrada na Figura 14d. O equipamento empregando nesta caracterização foi um martelo de impacto tipo Charpy da marca NZ-Philpolímero, modelo XJC 25D. A resposta avaliada neste teste foi a energia de impacto, a qual é determinada mecanicamente pelo equipamento.

As medições de dureza na escala Shore D foram realizadas nos corpos de prova do ensaio de tração, nos pontos indicados em vermelho na Figura 14a. Foram realizadas dez leituras em cada amostra, com o propósito de avaliar a reprodutibilidade dos valores medidos. Estas medidas foram realizadas utilizando um durômetro portátil analógico da marca MetroTokyo. As medições foram realizadas seguindo a norma ASTM D2240.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das caracterizações químicas, térmicas e mecânicas realizadas no PLA com e sem adição de grafeno. A discussão destes resultados é realizada separadamente, sendo discutido inicialmente as características e propriedades dos materiais antes da realização do recozimento, e na sequência, o efeito do recozimento sobre estas tendo em vista o papel da temperatura e do tempo de tratamento.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SEM TRATAMENTO TÉRMICO

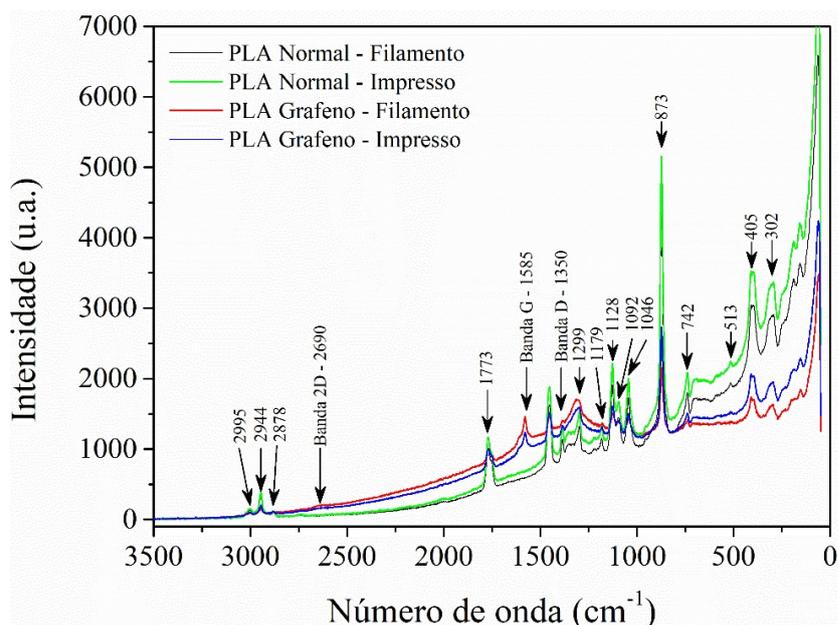
#### 4.1.1 Caracterização química

Na Figura 16 é apresentado um comparativo entre os espectros Raman obtidos para o PLA com e sem adição de grafeno, considerando amostras extraídas diretamente do filamento e de amostras impressas. Os espectros para as amostras de PLA com grafeno indicam três picos específicos em 1350, 1585 e 2690 correspondendo as bandas D, G e 2D, respectivamente. A partir da posição e intensidade da banda G, e da sua proporção em relação a banda 2D, pode-se afirmar que o grafeno adicionado ao filamento de PLA possui muitas camadas e estrutura tipo grafite (PAYDAYESH *et al.*, 2015).

Picos semelhantes em todos os espectros incluem: vibrações CH<sub>3</sub> atribuídas ao alongamento simétrico em 2944–2947 cm<sup>-1</sup> e 2878–2889 cm<sup>-1</sup>, e alongamento assimétrico em 2995–3002 cm<sup>-1</sup>. Alongamento CH/C=O em 1765–1770 cm<sup>-1</sup>, vibração de deformação simétrica CH<sub>3</sub> em 1452 cm<sup>-1</sup>, pico de vibração de deformação CH em 1299 cm<sup>-1</sup>, alongamento assimétrico C-O-C em 1179–1216 cm<sup>-1</sup>, vibração de balanço CH<sub>3</sub> em 1128 cm<sup>-1</sup>, alongamento simétrico C-O-C em 1092 cm<sup>-1</sup>, alongamento C-CH<sub>3</sub> em 1042–1046 cm<sup>-1</sup>, vibração C-COO atribuída a 873 cm<sup>-1</sup>, (possivelmente devido à presença de CaCO<sub>3</sub>), alongamento C=O atribuído a 742 cm<sup>-1</sup>, vibração C-CO atribuídos a 399–410 cm<sup>-1</sup> e vibração C-O-C/C-CH<sub>3</sub> atribuído a 302–315.

Segundo Chen *et al.* (2018), a banda a 513 indica a existência de ligações C-S-C que foram geradas através do crescimento da cadeia ou terminação da cadeia por radicais *thiyl*. De acordo com Moreno *et al.* (1999), as bandas observadas abaixo de 190 cm<sup>-1</sup> são atribuídas a vibrações de alongamento, torção e flexão de cadeia das moléculas poliméricas.

Figura 16. Comparação dos espectros Raman do PLA com e sem grafeno, na forma de filamento e impresso.



Fonte: O Autor.

Na Tabela 7 são compilados os resultados da caracterização Raman, indicando os principais picos, os números de ondas destes, os compostos químicos relacionados a eles, e as referências bibliográficas consideradas na análise realizada.

Tabela 7. Compostos identificados através dos espectros Raman e seus respectivos números de onda.

Nº. de onda	Atribuições	Referência
302	C-O-C/C-CH <sub>3</sub>	Cuiffo <i>et al.</i> (2017)
405	C-CO	Cuiffo <i>et al.</i> (2017)
513	C-S-C	Chen <i>et al.</i> (2018)
742	C=O	Cuiffo <i>et al.</i> (2017)
873	C-COO	Cuiffo <i>et al.</i> (2017)
1046	C-CH <sub>3</sub>	Cuiffo <i>et al.</i> (2017)
1092	C-O-C	Yuniarto <i>et al.</i> (2016)
1128	CH <sub>3</sub>	Cuiffo <i>et al.</i> (2017)
1179	C-O-C	Yuniarto <i>et al.</i> (2016)
1299	CH	Cuiffo <i>et al.</i> (2017)
1350	Banda D	López-Díaz <i>et al.</i> (2020)
1452	CH <sub>3</sub>	Cuiffo <i>et al.</i> (2017)
1585	Banda G	López-Díaz <i>et al.</i> (2020)
1773	CH/C=O	Cuiffo <i>et al.</i> (2017)
2690	Banda 2D	López-Díaz <i>et al.</i> (2020)
2944	CH <sub>3</sub>	Cuiffo <i>et al.</i> (2017)
2944	CH <sub>3</sub>	Cuiffo <i>et al.</i> (2017)
2995	CH <sub>3</sub>	Cuiffo <i>et al.</i> (2017)

Fonte: O Autor.

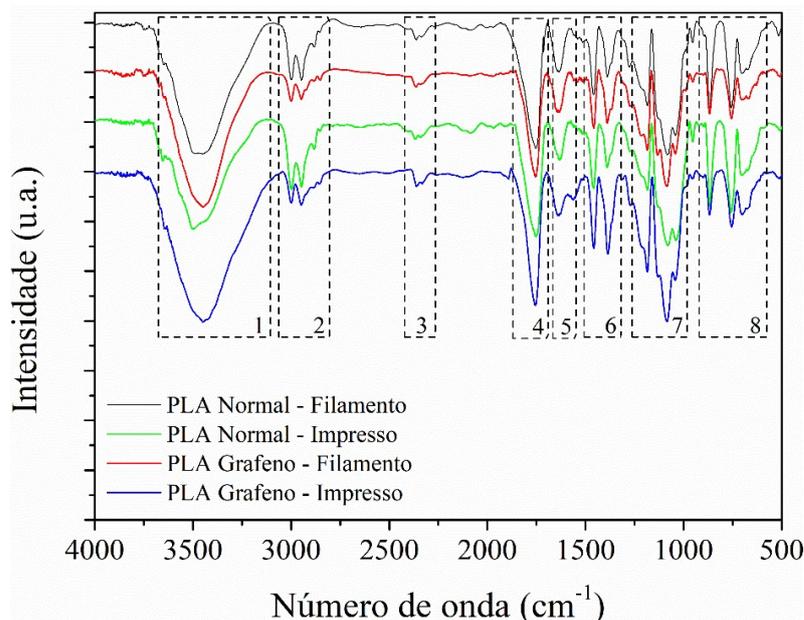
Na Figura 17 é apresentado o comparativo dos espectros FTIR para as análises realizadas no PLA com e sem adição de grafeno, em amostras extraídas do filamento e impressas. Na Tabela 8, apresentada na sequência, são indicados os principais picos, números de ondas, compostos químicos relacionados, para cada um dos 8 grupos delimitados pelos retângulos desenhados na Figura 17.

Os picos contidos na faixa de valores do Grupo 1 (3446–3616  $\text{cm}^{-1}$ ) correspondem às vibrações de alongamento da OH, ocorridos devido à natureza higroscópica do PLA (CUIFFO *et al.*, 2017). Por sua vez, os picos contidos na região do Grupo 2 (2829–2996  $\text{cm}^{-1}$ ) estão associados às vibrações de alongamento do  $\text{CH}_3$ . Já os picos observados na região do Grupo 3, relacionam-se às vibrações de alongamento do  $\text{CH}_3$  (2297  $\text{cm}^{-1}$ ) e, possivelmente, ao  $\text{CO}_2$  (2359  $\text{cm}^{-1}$ ). A presença do  $\text{CO}_2$  sugere uma eventual aditivção ou contaminação dos filamentos de PLA. Tal contaminação pode ser advinda do processo de fabricação do filamento. Neste caso, a formação do  $\text{CO}_2$  resulta da quebra parcial do  $\text{CaCO}_3$ , empregado no enrolamento, manuseio e/ou armazenamento do filamento durante sua produção; em  $\text{CaO}$  e  $\text{CO}_2$ , sendo que este último se liga quimicamente à estrutura do PLA. No caso da aditivção do PLA com  $\text{CaCO}_3$ , a mesma se dá com o intuito de funcionalizar o filamento para ser empregado como matéria-prima para produção de biomodelos, uma vez que o cálcio corresponde a um elemento necessário para o crescimento e desenvolvimento celular (CUIFFO *et al.*, 2017).

O intervalo observado na região do Grupo 4 (1747–1750  $\text{cm}^{-1}$ ) exhibe frequências de alongamento características para ligações do tipo  $\text{C}=\text{O}$ . Na região do Grupo 5, um pico observado em 1653  $\text{cm}^{-1}$  tem como correspondência as ligações do tipo  $\text{C}=\text{C}$ . Na região do Grupo 6, são encontrados picos (1389–1463  $\text{cm}^{-1}$ ) classificados como vibrações de deformação do  $\text{CH}_3$ . Na região do Grupo 7 foram identificados picos (1030–1180  $\text{cm}^{-1}$ ) classificados como indicativos da ocorrência de estiramento do  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ . Na região do Grupo 8 foram identificados principalmente picos (695–760  $\text{cm}^{-1}$ ) vinculados às ligações do tipo  $\text{C}=\text{O}$ . Nesta mesma região, a banda em 877  $\text{cm}^{-1}$  equivale a vibração  $\text{C}-\text{COO}$ , cuja ocorrência possivelmente está associada a presença do  $\text{CaCO}_3$ .

Por fim, a inexistência de picos relacionados aos compostos derivados do grafeno indica que não ocorreu a interação química destes com a matriz de PLA, para o caso do filamento enriquecido com este nanoreforço. Conforme esclarecido por Sánchez-Rodríguez *et al.* (2021), tal resultado já é esperado, uma vez que, os compostos derivados do grafeno não possuem em sua estrutura grupos funcionais disponíveis para formar ligações interfaciais fortes com as matrizes poliméricas.

Figura 17. Comparação dos espectros FTIR do PLA com e sem grafeno, na forma de filamento e impresso.



Fonte: O Autor.

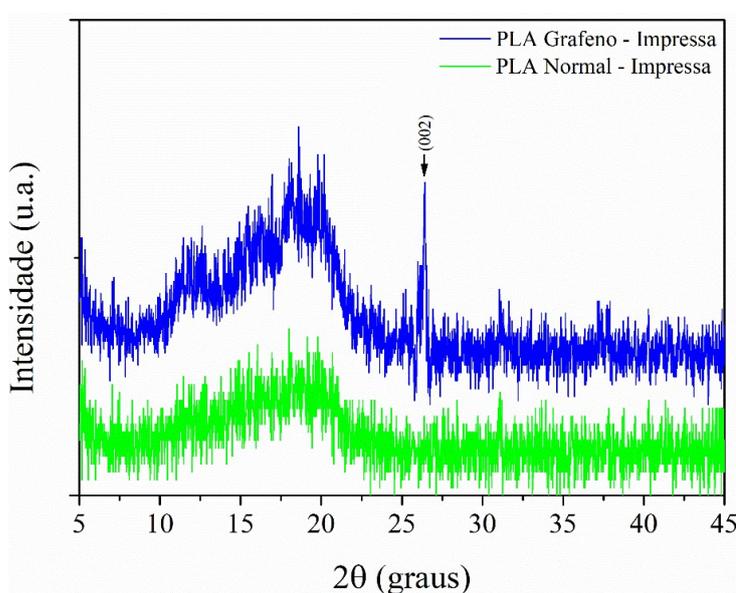
Tabela 8. Compostos identificados através dos espectros FTIR e seus respectivos números de onda.

Grupo	Nº. de onda	Atribuições	Referência
1	3616	OH	Cuiffo <i>et al.</i> (2017)
	3501	OH	Cuiffo <i>et al.</i> (2017)
	3454	OH	Rabelo <i>et al.</i> (2022)
	3446	OH	Chieng <i>et al.</i> (2014)
2	2996	CH <sub>3</sub>	Santana <i>et al.</i> (2014)
	2932	CH <sub>3</sub>	Cuiffo <i>et al.</i> (2017)
	2829	CH <sub>3</sub>	Cuiffo <i>et al.</i> (2017)
3	2359	CO <sub>2</sub>	Cuiffo <i>et al.</i> (2017)
	2297	CH <sub>3</sub>	Sánchez-Rodríguez <i>et al.</i> (2021)
4	1750	C=O	Chieng <i>et al.</i> (2014)
	1749	C=O	Yuniarto <i>et al.</i> (2016)
	1747	C=O	Sánchez-Rodríguez <i>et al.</i> (2021)
5	1653	C=C	Alfaro <i>et al.</i> (2022)
6	1463	CH <sub>3</sub>	Cuiffo <i>et al.</i> (2017)
	1452	CH <sub>3</sub>	Sánchez-Rodríguez <i>et al.</i> (2021)
	1390	CH <sub>3</sub>	Choksi; Desai (2017)
	1389	CH <sub>3</sub>	Cuiffo <i>et al.</i> (2017)
7	1180	C-O-C	Sánchez-Rodríguez <i>et al.</i> (2021)
	1090	C-O-C	Sánchez-Rodríguez <i>et al.</i> (2021)
	1090	C-O-C	Yuniarto <i>et al.</i> (2016)
	1080	C-O-C	Viskadourakis <i>et al.</i> (2019)
	1030	C-O-C	Sánchez-Rodríguez <i>et al.</i> (2021)
8	877	C-COO	Viskadourakis <i>et al.</i> (2019)
	760	C=O	Yuniarto <i>et al.</i> (2016)
	760	C=O	Sánchez-Rodríguez <i>et al.</i> (2021)
	751	C=O	Viskadourakis <i>et al.</i> (2019)
	695	C=O	Yuniarto <i>et al.</i> (2016)
	695	C=O	Sánchez-Rodríguez <i>et al.</i> (2021)

Fonte: O Autor.

Na Figura 18 são apresentados os padrões de DRX das amostras impressas de PLA com e sem grafeno<sup>3</sup>. Observa-se que ambos materiais apresentam um amplo halo entre os ângulos  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $25^\circ$ , o qual é produzido pela dispersão da matriz pouco cristalina do PLA (CHIENG *et al.* 2014). Os halos são geralmente encontrados em materiais amorfos ou desordenados, onde não há estrutura cristalina definida para produzir picos de difração nítidos. Particularmente, a amostra impressa empregando o filamento com adição de grafeno exibe um pico de difração refletido no ângulo  $2\theta$  de  $\sim 26,4^\circ$ ; relativo a um espaçamento entre camadas de  $3,4 \text{ \AA}$  com base na lei de Bragg, que está associado ao plano grafítico (002) (KERAMATI *et al.* 2014).

Figura 18. Padrões de DRX de amostras impressas de PLA com e sem grafeno.



Fonte: O Autor.

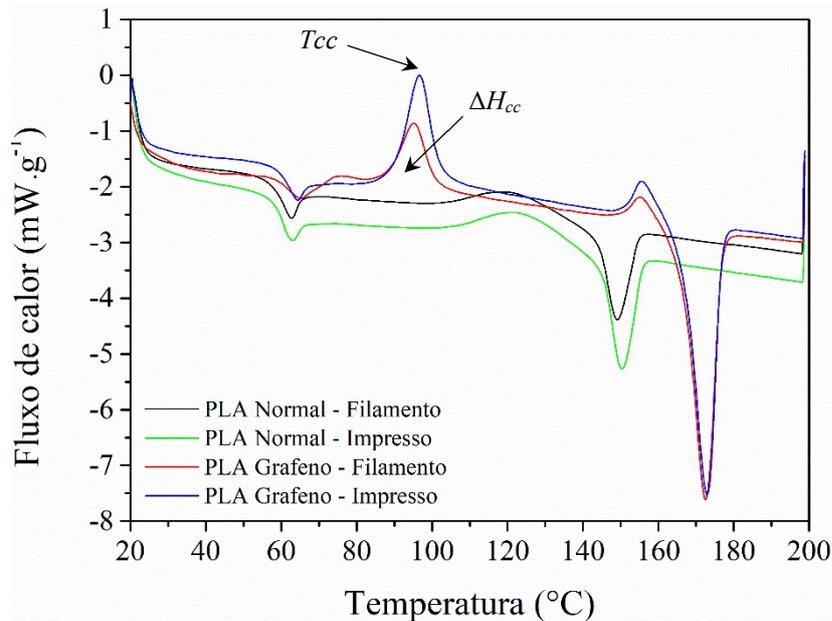
#### 4.1.2 Caracterização térmica

Na Figura 19 é mostrado os gráficos DSC de fluxo de calor *versus* temperatura para o PLA com e sem grafeno, na forma de filamento e impresso. Os espectros mostram três características típicas de termoplásticos semicristalinos, da esquerda para a direita: fluxo de calor na temperatura de transição vítrea, uma exotérmica associada à cristalização, e uma endotérmica de fusão. Os valores das características térmicas do filamento e amostras impressas do PLA com e sem grafeno, determinadas a partir dos resultados da análise DSC, estão

<sup>3</sup> A escala do eixo y foi propositalmente suprimida, pois para facilitar a comparação entre os padrões os mesmos foram defasados em relação ao referido eixo. O mesmo procedimento foi replicado no caso dos padrões de DRX mostrados posteriormente na Figura 34.

compilados na Tabela 9. Cabe destacar que a dissimilaridade entre estes valores com aqueles reportados na literatura e indicados no texto, possivelmente está relacionada aos diferentes aditivos incorporados aos materiais (MATOS *et al.*, 2019).

Figura 19. Comparação dos resultados de DSC para a curva de aquecimento do PLA com e sem grafeno, na forma de filamento e impresso.



Fonte: O Autor.

Ao contrário do termograma usual de aquecimento DSC, picos endotérmicos agudos foram observados perto da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), em vez de uma mudança semelhante a um degrau conforme ilustrado esquematicamente na Figura 12. Esse comportamento é atribuído ao envelhecimento físico (VYAVAHARE *et al.*, 2014; NA *et al.*, 2011) ou ao relaxamento de tensões internas (PLUTA *et al.*, 2014). Com o envelhecimento dos materiais abaixo de  $T_g$ , o rearranjo segmentar causa um relaxamento do volume e, portanto, uma redução do volume livre. Durante este processo, o relaxamento das cadeias poliméricas leva ao adensamento da fase amorfa, o que reflete nas curvas de aquecimento do DSC como um pico de relaxamento de entalpia endotérmica próximo à  $T_g$  (SHANSHAN *et al.*, 2014).

As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) dos materiais impressos (62,5 °C para o PLA com grafeno e 60,1 °C para o sem grafeno) são ligeiramente inferiores aos valores observados para os filamentos (64,9 °C para o PLA com grafeno e 65,2 °C para o sem grafeno). Estes

valores superiores aos valores de  $T_g$  reportados na literatura para o PLA com (59 – 61 °C) e sem grafeno (59 °C) (KASHI *et al.*, 2017).

As temperaturas de fusão ( $T_m$ ) dos materiais impressos, por sua vez (172,2 °C para o PLA com grafeno e 147,4 °C para o sem grafeno), são praticamente da mesma ordem dos valores observados para os filamentos (172,5 °C para o PLA com grafeno e 150,1 °C para o sem grafeno). Os valores de  $T_m$  estão acima dos valores reportado na literatura (152 – 152,8) para o PLA com grafeno e equivalentes (148 °C) para o sem grafeno (VALAPA *et al.*, 2015).

As temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) dos materiais impressos (145,6 °C para o PLA com grafeno e 121,7 °C para o sem grafeno), são praticamente da mesma ordem dos valores observados para os filamentos (145,1 °C para o PLA com grafeno e 121,4 °C para o sem grafeno). Estes valores são ligeiramente superiores aos reportados na literatura para o PLA com (108 – 116 °C) e sem (99 °C) grafeno (KASHI *et al.*, 2017).

Os valores da temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) do PLA com grafeno na forma de filamento e impresso foram de 95,4 e 96,2 °C, respectivamente; os quais são ligeiramente inferiores aos reportados na literatura (110 – 114 °C) (VALAPA *et al.*, 2015). O PLA sem grafeno não exibe pico de cristalização a frio possivelmente devido a sua baixa cristalinidade, corroborando o resultado da caracterização por DRX previamente apresentado.

Os valores de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) dos materiais impressos (36,1 J·g<sup>-1</sup> para o PLA com grafeno e 12,7 J·g<sup>-1</sup> para o sem grafeno) são superiores aos valores observados para os filamentos (31,8 J·g<sup>-1</sup> para o PLA com grafeno e 9,25 J·g<sup>-1</sup> para o sem grafeno). Os valores de  $\Delta H_m$  para o PLA com e sem grafeno estão acima (23.3 – 27.8 J·g<sup>-1</sup>) e abaixo (27,2 J·g<sup>-1</sup>) daqueles reportados na literatura (VALAPA *et al.*, 2015). O aumento na entalpia de fusão indica que mais energia foi necessária para quebrar as ligações entre as moléculas constituintes do material e alcançar o estado fundido. Esse comportamento, segundo Rahman *et al.* (2010), deve-se ao aumento do grau de cristalinidade do material.

Os valores de entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) dos materiais impressos (2,8 J·g<sup>-1</sup> para o PLA com grafeno e 4,0 J·g<sup>-1</sup> para o sem grafeno) são inferiores aos valores observados para os filamentos (3,5 J·g<sup>-1</sup> para o PLA com grafeno e 4,6 J·g<sup>-1</sup> para o sem grafeno). Os valores de  $\Delta H_c$  para o PLA com e sem grafeno estão abaixo daqueles reportados na literatura, nesta ordem, 9,5 J·g<sup>-1</sup> e 9,2 J·g<sup>-1</sup> (MOJTABA; HAMZEH, 2022). A redução nos valores de  $\Delta H_c$  indica uma diminuição na mobilidade das cadeias na fase amorfa, possivelmente devido à ocorrência da cristalização da fase amorfa durante o resfriamento após ciclo térmico de impressão (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Os valores de entalpia de cristalização a frio ( $\Delta H_{cc}$ ) do filamento e das amostras impressas do PLA com grafeno ( $7,2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $15,4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente) são inferiores ao intervalo de valores reportados na literatura ( $16,14 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (VALAPA *et al.*, 2015). Esse aumento no valor de  $\Delta H_{cc}$  após impressão, indica que houve maior cristalização do PLA após aplicação do ciclo térmico deste processo, levando assim à um maior grau de cristalinidade (SRITHEP *et al.*, 2013).

No que tange os valores do grau de cristalinidade ( $X_c$ ), os valores aqui encontrados para são inferiores ao indicado na literatura para o PLA sem grafeno (12%) e superiores aos observados para o PLA com grafeno (18,5% – 19,2 %) (VALAPA *et al.*, 2015). No que se refere ao grau absoluto de cristalinidade ( $X_{c-a}$ ), os valores do PLA sem grafeno estão abaixo daqueles reportados na literatura (17,7 – 48,2 %) (MATOS *et al.*, 2019), e do PLA com grafeno estão dentro do intervalo de valores (29,6 – 42 %) indicados na literatura (KASHI *et al.*, 2017). Esses resultados claramente indicam que o ciclo térmico imposto pelo processo de impressão produz um aumento no grau de cristalinidade de ambos filamentos.

Tabela 9. Valores das propriedades térmicas do PLA com e sem grafeno, na forma de filamento e impresso.

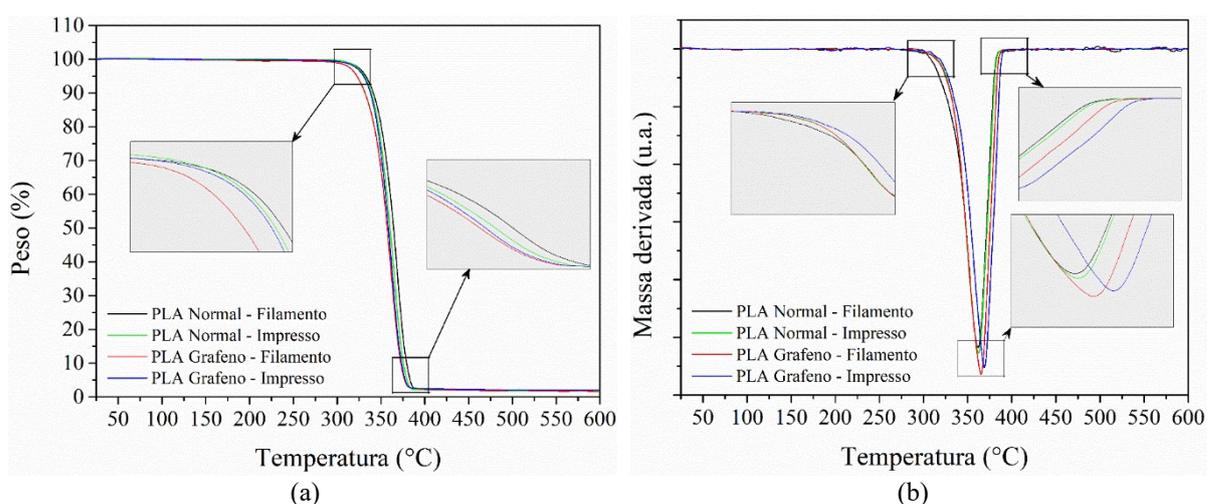
Material	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_m$ ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\Delta H_c$ ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\Delta H_{cc}$ ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$X_c$ (%) / Eq. (2)	$X_{c-a}$ (%) / Eq. (3)
PLA Normal filamento	65,2	121,4	150,1	–	9,25	4,6	–	5	9,9
PLA Normal impresso	60,1	121,7	150,1	–	12,7	4,0	–	9,3	13,6
PLA Grafeno filamento	64,9	145,1	172,5	95,4	31,8	3,5	7,2	30,4	34,2
PLA Grafeno impresso	62,5	145,6	173	96,2	36,1	2,8	15,4	35,8	38,8

Fonte: O Autor.

A Figura 20 mostra as curvas de Termogravimetria – TGA (a) e Termogravimetria derivada – dTG (b) do PLA com e sem grafeno, na forma de filamento e impresso. Observando os detalhes do termograma apresentado na Figura 20a é possível observar que a curva apresenta uma perda de massa gradual e contínua com o aumento da temperatura, as reações de decomposição dos materiais iniciam-se e se completam em temperaturas ligeiramente diferentes. No caso do PLA sem grafeno, a degradação tem início ( $T_{onset}$ )  $\sim 285^\circ\text{C}$  para o filamento e a  $\sim 295^\circ\text{C}$  para a amostra impressa; e finda-se ( $T_{offset}$ ) a  $\sim 382^\circ\text{C}$  e  $380^\circ\text{C}$ , respectivamente. Segundo a literatura (TEIXEIRA *et al.*, 2021), em atmosfera de nitrogênio, a degradação do PLA se processa na faixa de temperaturas entre  $245^\circ\text{C}$  –  $420^\circ\text{C}$ , estando os valores aqui encontrados dentro deste intervalo. O filamento e a amostra impressa de PLA com

adição de grafeno, por sua vez, tem sua degradação iniciada a  $\sim 300^\circ\text{C}$  e a  $\sim 306^\circ\text{C}$ , respectivamente; e estas concluem-se, nesta ordem, a  $\sim 385^\circ\text{C}$  e  $387^\circ\text{C}$ . De acordo com a literatura (ZAMBIAZI *et al.*, 2020), a degradação do PLA com grafeno se processa no intervalo de temperaturas entre  $300^\circ\text{C} - 370^\circ\text{C}$ , estando os valores aqui encontrados em consonância com esses. A partir da análise termogravimétrica do material nas suas diferentes formas, pode-se concluir que a adição de grafeno e o ciclo térmico do processo de impressão não alteram significativamente a resistência à degradação do PLA em atmosfera de nitrogênio.

Figura 20. (a) Termogravimetria – TGA e (b) Termogravimetria derivada – dTG do PLA com e sem grafeno, na forma de filamento e impresso.



Fonte: O Autor.

A temperatura que corresponde à máxima taxa de perda de massa ( $T_p$ ) constitui outra propriedade térmica significativa para os polímeros/compostos poliméricos. Esta temperatura é definida como o valor de pico obtido a partir da derivada da curva do termograma (dTG). Ao analisar o detalhe nas curvas de dTG apresentadas na Figura 20b, observa-se que o PLA sem grafeno na forma filamentar e impressa apresenta praticamente a mesma temperatura de máxima taxa de perda de massa:  $\sim 361,8^\circ\text{C}$  e  $362,4^\circ\text{C}$ , respectivamente. O PLA com grafeno, por sua vez, tem pico de taxa de perda de massa nas temperaturas de  $\sim 365^\circ\text{C}$  e  $\sim 369^\circ\text{C}$ , nesta ordem, na forma de filamento e impresso. Destaca-se que estes valores são superiores àqueles reportados na literatura por Valapa *et al.* (2015) para o PLA com ( $347^\circ\text{C}$ ) e sem ( $345^\circ\text{C}$ ) grafeno.

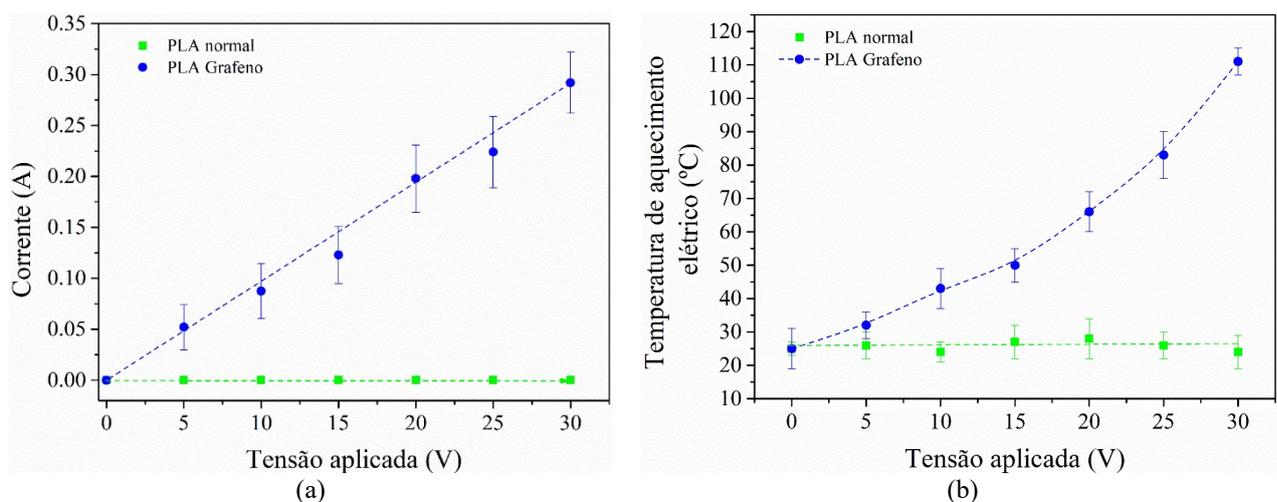
O observado aumento da temperatura crítica sugere que a adição de grafeno e o ciclo térmico de impressão, tendem a aumentar ligeiramente a temperatura de degradação térmica do PLA. Observa-se ainda que todos os materiais analisados mostram um único pico, indicando

que a degradação principal desses transcocorreu em uma única etapa (VALAPA *et al.*, 2015). A melhora na estabilidade térmica do PLA com grafeno pode ser explicada pelo efeito de barreira produzido pelas camadas de grafeno, as quais limitam tanto a emissão dos gases de degradação produzidos quanto a transmissão de calor (WANG *et al.*, 2012). O incremento da estabilidade do material impresso, segundo os referidos autores, está relacionado ao aumento de sua cristalinidade devido ao ciclo térmico de impressão.

#### 4.1.3 Caracterização elétrica

Na Figura 21 é ilustrada a evolução da (a) corrente e (b) temperatura de aquecimento elétrico em função da tensão aplicada para as amostras impressas de PLA com e sem grafeno. Para o PLA sem grafeno não é verificada qualquer corrente através do corpo de prova, ou o seu aquecimento. Tal comportamento ocorre em função das características isolantes do PLA. Para o PLA com grafeno, em contrapartida, é possível identificar um aumento gradual da corrente e temperatura de aquecimento elétrico medidas com o incremento da tensão aplicada. Tais resultados evidenciam o efeito positivo da adição de grafeno sobre a condutividade elétrica do PLA, o qual já foi relatado na literatura por outros autores (IVANOV *et al.*, 2019; KIM; LEE, 2020; KIM *et al.*, 2019; SPINELLI *et al.*, 2020).

Figura 21. Curvas de evolução (a) da corrente vs. tensão aplicada e (b) temperatura de aquecimento elétrico vs. tensão aplicada sobre PLA com e sem grafeno na forma impressa.



Fonte: O Autor.

Pela análise da Figura 21a observa-se claramente um crescimento linear da corrente elétrica medida em função da tensão aplicada, indicando que o PLA com grafeno segue a Lei

de Ohm (Equação 4), e sua resistência elétrica pode ser aproximada pelo coeficiente angular da reta obtida. Dessa forma, o valor calculado para a resistência elétrica ( $R$ ) das amostras impressas de PLA com grafeno foi de  $109 \pm 9,5 \Omega$ . Esse valor é bastante inferior aos reportados por Thomas (2021) ( $200 \Omega$  a  $2000 \Omega$ ), e ligeiramente menor aos indicados por Kim e Lee (2020) ( $118 \Omega$  a  $130 \Omega$ ). A condutividade elétrica ( $k$ ) do PLA com grafeno foi estimada a partir da Equação (5), obtendo-se o valor de  $1,7 \times 10^{-2} \Omega \cdot m^{-1}$ . A resistividade elétrica do material ( $\rho$ ), por sua vez, foi determinada empregando a Equação (6), obtendo-se o valor de  $57,5 \Omega \cdot m$ . Kim e Lee (2020) indicaram uma resistividade elétrica de  $118 \Omega \cdot m$  para amostras impressas de PLA com grafeno, o que equivale à uma condutividade elétrica de  $8,47 \times 10^{-2} \Omega \cdot m^{-1}$ .

Acredita-se que essas discrepâncias estejam relacionadas aos diferentes percentuais de grafeno adicionados nos materiais analisados por cada autor, uma vez que o incremento do seu percentual produz uma redução da distância entre os reforços de grafeno na estrutura do PLA, facilitando a transferência de carga elétrica por estes através daquela. Além disso, a densidade de preenchimento durante impressão 3D, e o sentido de leitura dos parâmetros elétricos em relação ao de impressão; também podem influenciar nos valores de resistência elétrica medidos, levando à divergência nas leituras por diferentes autores.

Da observação da Figura 21b verifica-se que a temperatura de aquecimento elétrico na superfície do PLA com grafeno sofre acréscimo com o aumento da tensão aplicada, devido ao efeito Joule. A amostra de PLA sem grafeno, por outro lado, não experimenta qualquer aquecimento. Conforme mostrado anteriormente nas curvas de DSC (Figura 19), a temperatura de fusão das amostras impressas de PLA com grafeno é de  $173 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dessa forma, o componente produzido empregando essa matéria-prima pode operar sob parâmetros elétricos similares aos aqui apresentados, sem risco de sofrer qualquer fusão durante utilização.

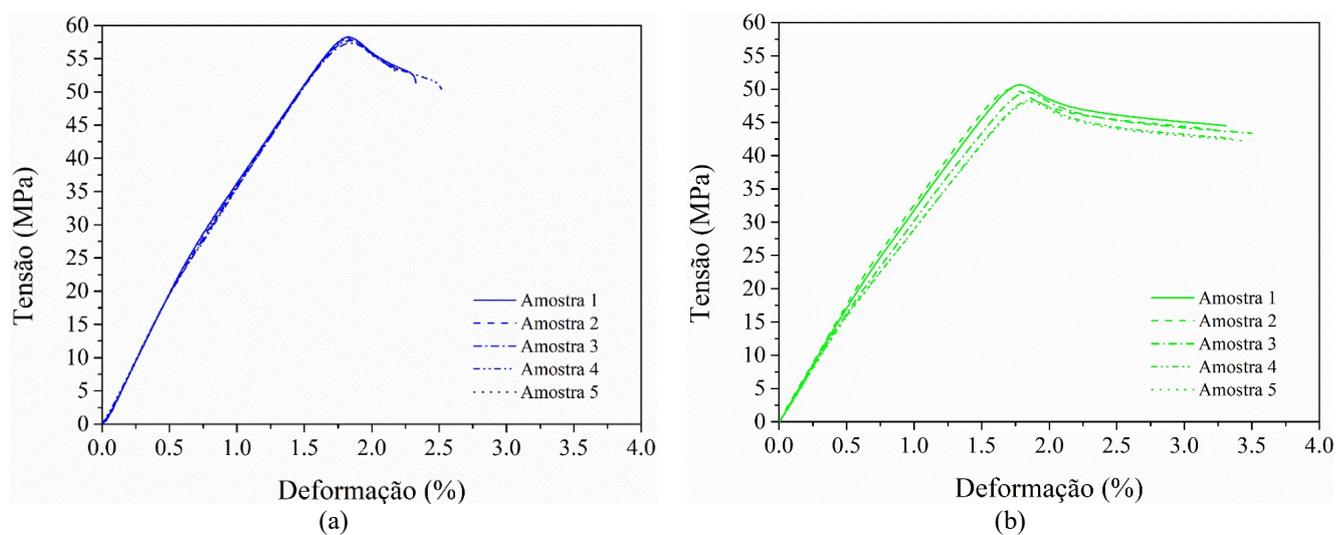
O aquecimento elétrico produzido pelo Efeito Joule ( $Q$ ) pode ser calculado substituindo na Equação (7) os valores de corrente induzida indicados na Figura 21a e o valor determinado da resistência elétrica, e considerando o intervalo de tempo de 3 minutos (180 segundos) de aplicação da tensão, obtém-se os valores de  $Q$  de 53,5; 151,6; 299,5; 776,2 e 993,4 J para as tensões aplicadas de 5, 10, 15, 20 e 25 V, respectivamente.

#### 4.1.4 Caracterização mecânica

Na Figura 22 são mostradas as curvas tensão-deformação para os corpos de prova impressos de PLA com (a) e sem (b) grafeno, obtidas no ensaio de tração uniaxial. Observa-se

que ambos os corpos de prova apresentaram comportamento não linear no segmento de deformação elástica da curva. Embora este seja um comportamento típico de alguns materiais poliméricos, conforme apontado por Garcia *et al.* (2012), é possível verificar um maior desvio da linearidade para os corpos de prova de PLA reforçado com grafeno. Esse comportamento pode ser creditado à ruptura inicial da matriz polimérica seguida pelo descolamento progressivo do reforço em relação à matriz (HE *et al.*, 2019). Embora suprimida da imagem, a seção final das curvas em ambos os casos apresenta redução repentina dos valores de carga após esta atingir o seu valor máximo, o que denota a ocorrência de uma fratura frágil (TAKAYAMA *et al.*, 2011). No caso dos materiais poliméricos impressos em 3D, mesmo que adotando um percentual de preenchimento de 100%, ocorre a formação de macroporosidades. Tais macroporosidades atuam como concentradores de tensão, propagando as trincas que culminam com a ruptura completa do corpo de prova durante a realização de ensaios mecânicos (WANG *et al.*, 2019).

Figura 22. Curva tensão-deformação em tração para os corpos de prova de PLA (a) com e (b) sem grafeno.



Fonte: O Autor.

Conforme pode ser observado pela análise da Figura 22a, as cinco amostras de PLA com grafeno ensaiadas apresentaram um comportamento praticamente equivalente entre si. O PLA sem grafeno (Figura 22b), em contrapartida, mostrou uma pequena variação. Tal variação situa-se abaixo de 5%, e podem estar associadas à anisotropia do material do filamento, relativa à sua produção. Comparando-se as curvas, observa-se claramente que a adição de grafeno produz um acréscimo na resistência mecânica do PLA, e uma redução na sua plasticidade.

Os valores das propriedades mecânicas determinadas a partir da curva tensão-deformação estão compiladas na Tabela 10. Confrontando-se estes dados, é possível afirmar

que a adição de grafeno gera um aumento de cerca de 17% na resistência à tração ( $\sigma_t$ ), aproximadamente 71,8% no módulo de elasticidade ( $E_t$ ), e uma redução da ordem de 20% na tenacidade e de 31,8% na deformação na força máxima ( $\epsilon_t$ ) do PLA. Esse comportamento pode ser atribuído à transferência de carga eficiente entre os nanoreforços de grafeno e a matriz de PLA, como consequência de sua perfeita ligação interfacial. A redução da tenacidade pode ser explicada pela diminuição da mobilidade das macromoléculas da matriz de PLA devido ao nanoreforço de grafeno, conforme aventado por Jacob *et al.* (2005).

Tabela 10. Propriedades mecânicas das amostras de PLA impressas com e sem grafeno, determinadas a partir do ensaio de tração.

Material	$\sigma_t$ (MPa)	$E_t$ (GPa)	$\epsilon_t$ (%)	$F_{max}$ (N)	Coefficiente de Poisson	Tenacidade ( $J/cm^3$ )
PLA com grafeno	57,79±3,33	2,99±0,23	2,29±0,14	1040,3±5,99	0,31±0,01	0,88±0,05
PLA sem grafeno	49,37±5,18	1,74±0,12	3,36±0,12	888,7±21,24	0,33±0,02	1,11±0,06

Fonte: O Autor.

O comportamento elástico do PLA com e sem grafeno estende-se até uma deformação da ordem de 0,7% do comprimento do corpo de prova. Para além deste percentual, o processo de fratura tem início e progride até a completa fratura do corpo de prova, a qual ocorre à uma deformação de ruptura ( $\epsilon_t$ ) de 2,29% e 3,36% para o PLA com e sem grafeno, respectivamente. Acredita-se que a redução da plasticidade produzida pelos nanoreforços de grafeno, deva-se ao fato destes atuarem como concentradores de tensão, tornando a suas imediações pontos propensos à incubação e propagação das trincas que promovem a ruptura dos corpos de prova.

Confrontando os dados obtidos experimentalmente com aqueles informados pelos fornecedores do filamento (anteriormente apresentados na Tabela 3), é possível identificar discrepâncias nos valores de resistência à tração e módulo de elasticidade para ambos os materiais, e convergência nos valores da deformação de ruptura. Acredita-se que tais diferenças estejam relacionadas ao fato de os dados fornecidos pelos fabricantes referirem-se às propriedades mecânicas do filamento, e o ciclo térmico do processo de deposição influenciar sobre os valores de propriedades equivalentes medidas nos corpos de prova após sua impressão.

Na literatura, diferentes autores indicam valores bastante desiguais para a resistência à tração do PLA com e sem reforço de grafeno: Vidakis *et al.* (2019) exibiram os valores de 46 MPa e 47,7 MPa para o PLA com e sem grafeno, respectivamente; Caminero *et al.* (2019) mostraram valores, nesta ordem, entre 39,3 MPa a 63,2 MPa e 26,1 MPa a 49,5 MPa para o PLA com e sem grafeno, em corpos de prova impressos adotando diferentes orientações de

deposição. Cicero *et al.* (2021), variando a orientação de deposição durante a impressão, obtiveram valores entre 41 MPa a 50,5 MPa para o PLA com grafeno, e entre 35,3 MPa a 51,2 MPa para o PLA sem grafeno. Chacón *et al.* (2017) relataram o valor de 36 MPa para amostras impressas em PLA sem grafeno, ao passo que Lanzotti *et al.* (2015) obteve valores no intervalo entre 42,3 MPa a 53,6 MPa avaliando o mesmo material, porém modificando os parâmetros de impressão. No que se refere ao PLA enriquecido com grafeno, Zhang *et al.* (2016) reportaram valores entre 51 MPa a 62 MPa, enquanto que Camargo *et al.* (2019) observaram valores entre 32,1 MPa a 60,9 MPa; ambos variando os parâmetros de deposição.

No que se refere ao valor do módulo de elasticidade do PLA impresso com e sem grafeno, os valores aqui encontrados também estão dentro do intervalo daqueles relatados na literatura. Neste sentido, Vidakis *et al.* (2019) indicaram valores da ordem de 1 GPa para o PLA com e sem grafeno; Caminero *et al.* (2019) evidenciaram valores médios de 3,6 GPa e 3,47 GPa para o PLA com e sem grafeno; Cicero *et al.* (2021) apresentaram valores médios de cerca de 4,0 GPa e 3,2 GPa para o PLA com e sem grafeno; Chacón *et al.* (2017) registraram valores no intervalo entre 3,2 GPa a 4,4 GPa para o PLA sem grafeno, enquanto que Lanzotti *et al.* (2015) indicaram valores entre 2,8 GPa a 3,3 GPa para o mesmo material; por fim, Camargo *et al.* (2019) relataram valores entre 0,18 GPa a 0,9 GPa para o PLA enriquecido com grafeno.

No que tange os valores de deformação de ruptura, Caminero *et al.* (2019) evidenciam valores da ordem de 1,5% a 2% para o PLA com grafeno, e 0,75% a 2,4% para o PLA sem grafeno; Cicero *et al.* (2021) indicam valores no intervalo entre 1,4% a 1,6% para o PLA com grafeno, e 1,9% a 2,6% para o PLA sem grafeno; Lanzotti *et al.* (2015) mostram valores de cerca de 1,6% para o PLA sem grafeno; e Camargo *et al.* (2019) indicam valores entre 4,0% a 9,0 % para o PLA com grafeno.

Na Figura 23 é ilustrado o aspecto dos corpos de prova de PLA (a) com e (b) sem grafeno após ensaio de tração. Considerando a categorização contida na norma ASTM D3039, relativa aos modos de falha que ocorrem em materiais poliméricos e compósitos de matriz polimérica, pode-se inferir a partir da análise da Figura 23 que os corpos de prova de PLA com e sem apresentaram fratura do tipo LGM (L → lateral, G → toda seção, M → meio) e LGT (L → lateral, G → toda seção, T → topo), caracterizando falhas laterais, na região mediana e no topo da parte útil da amostra, respectivamente. Cabe destacar que nestes acrônimos, a primeira letra indica o tipo de falha, a segunda letra a área da falha e a terceira letra a posição da falha.

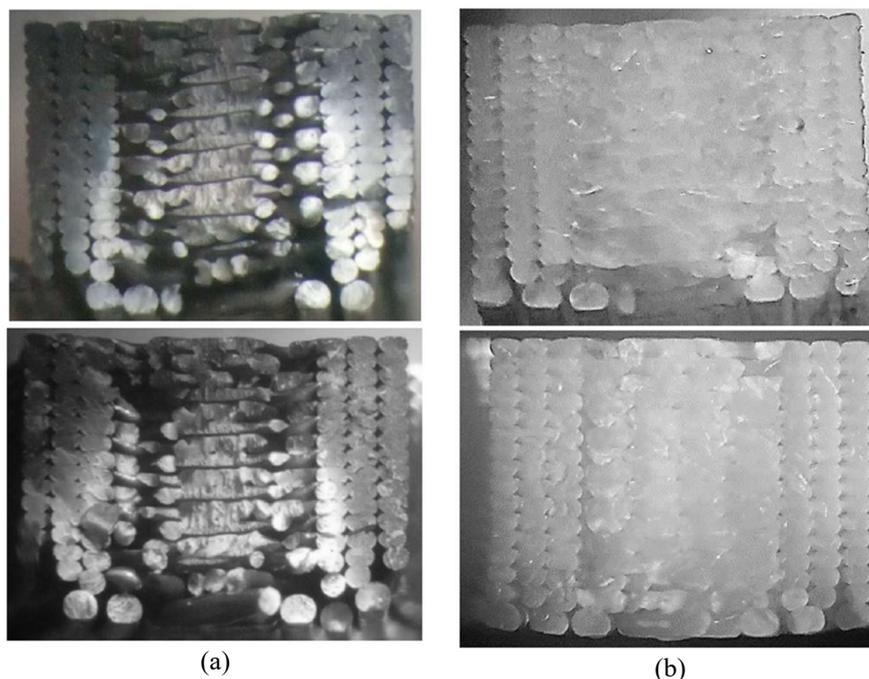
Figura 23. Aspecto dos corpos de prova fraturados após realização do ensaio de tração no PLA (a) com e (b) sem grafeno.



Fonte: O Autor.

Na Figura 24 são mostradas as fractografias correspondentes as superfícies de fraturas dos corpos de prova de PLA impressos com e sem grafeno submetidos ao ensaio de tração. No caso de ambos os materiais, observa-se a ocorrência de uma superfície de fratura lisa e sem estricção visível sob o grau de ampliação adotado, características estas que denotam um processo de fratura do tipo frágil. Conforme demonstrado na literatura, tanto o PLA com grafeno (CAMINERO *et al.*, 2019) quanto o sem grafeno (TAKAYAMA *et al.*, 2011) apresentam fratura do tipo frágil ao sofrerem ruptura sob solicitação de tração. Tal comportamento é creditado à sua estrutura não cristalina.

Figura 24. Fractografias da superfície de fratura dos corpos de prova de PLA impressos (a) com e (b) sem grafeno, submetidos ao ensaio de tração. Ampliação  $\sim 3,5$  x.

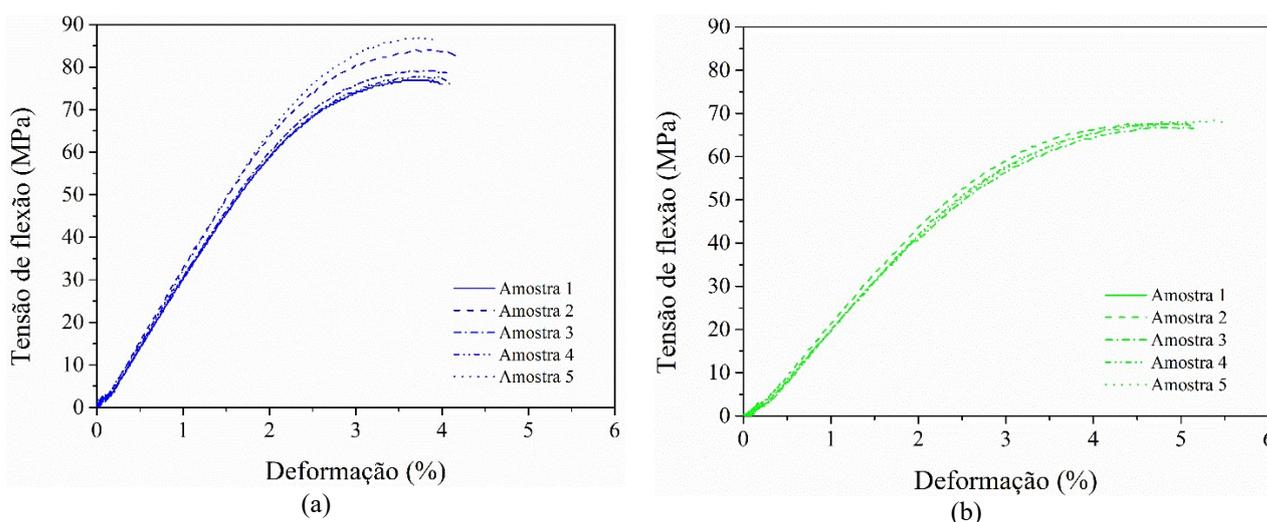


Fonte: O Autor.

Autores como Arifvianto *et al.* (2021) afirmam que os vazios existentes entre as lamelas de polímeros/compósitos de matriz polimérica depositados por impressão 3D agem como concentradores de tensão, de modo que a iniciação das trincas que produzem a falha se processa ao entorno destes. Igualmente, estes vazios reduzem localmente a resistência mecânica do material devido a falha na ligação interlamelar, a qual produz áreas de ligação discretizadas. Dessa forma, o caminho de propagação das trincas geradas ao entorno dos vazios, segue essas regiões de baixa ligação entre as camadas depositadas (MC-LOUTH *et al.*, 2017; PEREZ *et al.*, 2014; TORRADO *et al.*, 2015; ZIEMIAN *et al.*, 2015).

Na Figura 25 são mostradas as curvas de tensão em flexão *vs.* deformação para as amostras impressas de PLA com (a) e sem (b) grafeno. Nota-se um comportamento antagônico destas quando comparado àquele apresentado pelas curvas de tensão de tração *vs.* deformação apresentadas na Figura 22: as curvas para o PLA sem grafeno apresentaram um comportamento praticamente equivalente entre si, ao passo que as curvas de PLA com grafeno apresentam uma dispersão de cerca de 10%. Verifica-se também uma maior inclinação do segmento linear da curva dos corpos de prova de PLA com grafeno, indicando maior módulo de elasticidade. Destaca-se que ambos os corpos de prova apresentaram diminuição repentina da tensão após a carga de flexão atingir o seu valor máximo indicando um mecanismo de fratura frágil.

Figura 25. Curva tensão-deformação em flexão para os corpos de prova impressos de PLA (a) com e (b) sem grafeno.



Fonte: O Autor.

A Tabela 11 compila os valores das propriedades mecânicas determinadas a partir das Eq. (8), (9) e (10), empregando os dados extraídos da Figura 25. Confrontando-se estes dados, é possível afirmar que a adição de grafeno gera um aumento de cerca de 18,2% na resistência à

flexão ( $\sigma_f$ ), e de 35,3% no módulo de flexão ( $E_f$ ); e uma redução de 19,7% na deformação de flexão ( $\varepsilon_f$ ). Comparando esses valores com aqueles reportados anteriormente para o ensaio de tração, pode-se inferir que o grafeno produz um aumento de resistência à tração bem próximo que à flexão; um maior incremento no módulo de elasticidade à tração quando comparado ao módulo de elasticidade à flexão, e uma maior redução na deformação de tração em comparação à deformação de flexão. Tal variação de desempenho pode estar relacionado à correlação existente entre o sentido de aplicação da carga e o ângulo de deposição.

Tabela 11. Propriedades mecânicas das amostras de PLA impressas com e sem grafeno, determinadas a partir do ensaio de flexão por três pontos.

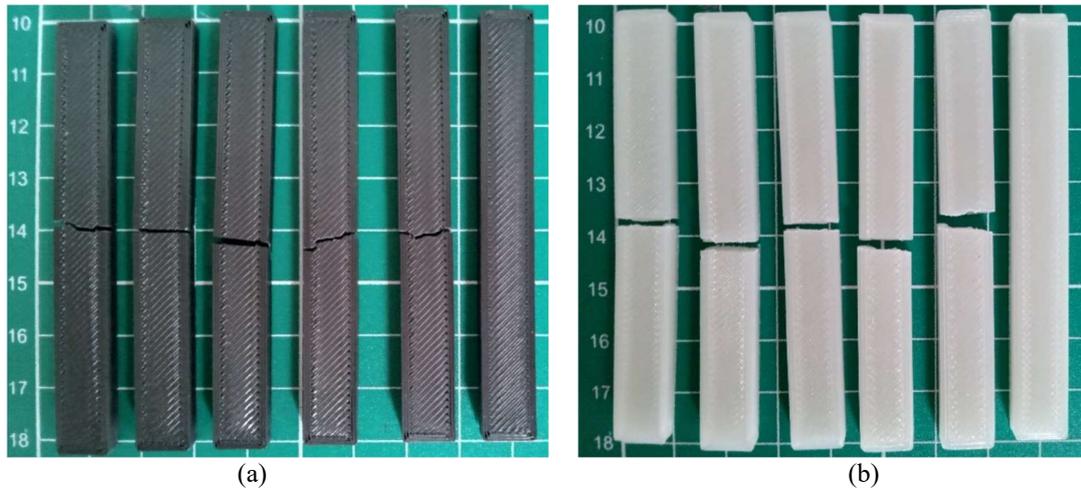
<b>Material</b>	$\sigma_f$ (MPa)	$E_f$ (GPa)	$\varepsilon_f$ (%)
PLA com grafeno	81,31±4,08	3,07±0,13	4,12±0,10
PLA sem grafeno	68,80±3,70	2,27±0,47	5,13±0,05

Fonte: O Autor.

A literatura ainda é parca no que se refere à avaliação do comportamento mecânico à flexão do PLA com e sem grafeno. Neste tópico, Vidakis *et al.* (2019) evidencia valores muito parecidos para a resistência à flexão (78,1± 2,0 MPa e 82,9 ± 1,4 MPa) e módulo de flexão (2,08 ± 0,79 GPa e 2,02 ± 0,74 GPa) do PLA com e sem grafeno. Caminero *et al.* (2019) variando o sentido de impressão dos corpos de prova de flexão, observou valores de resistência no intervalo entre 71,1 ± 8 MPa a 94,3 ± 1,5 MPa para o PLA com grafeno, e 42,3 ±5,3 MPa a 98,6 ± 0,5 MPa para o PLA sem grafeno. No que se refere ao módulo de flexão, os referidos autores indicam valores no intervalo entre 2,41 ± 0,01 GPa a 2,43 ± 0,2 GPa para o PLA com grafeno; e 2,23 ± 0,02 GPa a 2,30 ± 0,07 GPa para o PLA sem grafeno. Os valores da literatura convergem com os aqui obtidos para os dados de resistência à flexão, porém são menores aos apresentados para o módulo de flexão. Conforme mencionado anteriormente, tais dissimilaridades podem estar relacionadas aos parâmetros e estratégias de impressão adotadas em cada caso.

A Figura 26 mostra o aspecto dos corpos de prova após realização do ensaio de flexão para o PLA com (a) e sem (b) grafeno. Observa-se nitidamente que todos apresentaram fratura total na sua região mediana. Neste contexto, a norma ISO 178 não descreve qualquer forma de categorizar o modo de fratura ocorrido, o que também não foi encontrado na literatura. Entretanto, a incoerência de deformação visível ao entorno da fratura, endossa a afirmação realizada anteriormente de que estes falharam por fratura frágil.

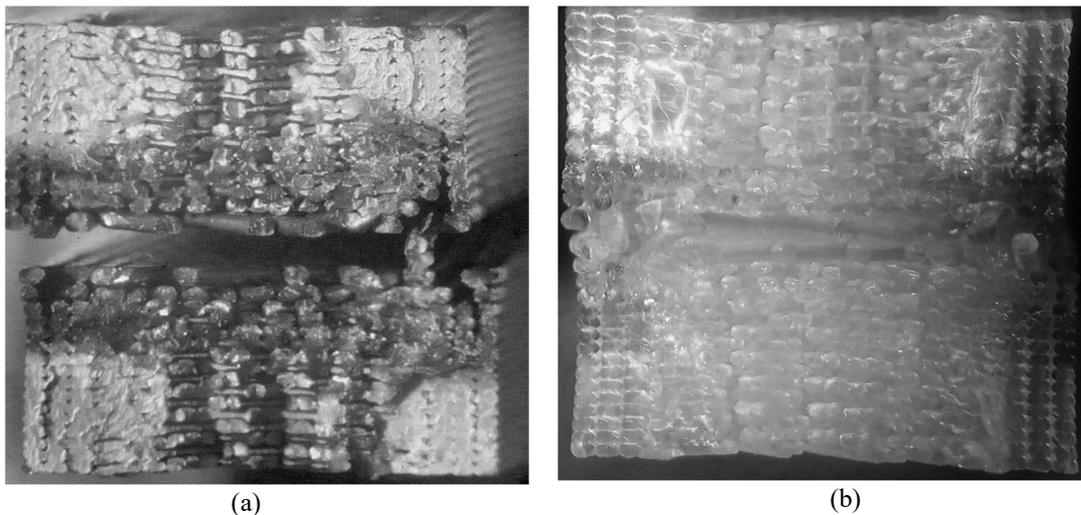
Figura 26. Aspecto dos corpos de prova fraturados após realização do ensaio de flexão por três pontos no PLA (a) com e (b) sem grafeno.



Fonte: O Autor.

Na Figura 27 são mostradas as fractografias correspondentes as superfícies de fraturas dos corpos de prova de PLA impressos com e sem grafeno submetidos ao ensaio de flexão. Seguindo o mesmo padrão já previamente observado para os corpos de prova submetidos ao ensaio de tração, não se observa qualquer alteração no perfil da seção transversal dos corpos de prova, que indique a ocorrência de uma fratura do tipo frágil. Neste caso, porém, a superfície de fratura não é completamente plana, como aquela das amostras tracionadas.

Figura 27. Fractografias da superfície de fratura dos corpos de prova de PLA impressos (a) com e (b) sem grafeno, submetidos ao ensaio de flexão. Ampliação  $\sim 3,5$  x.

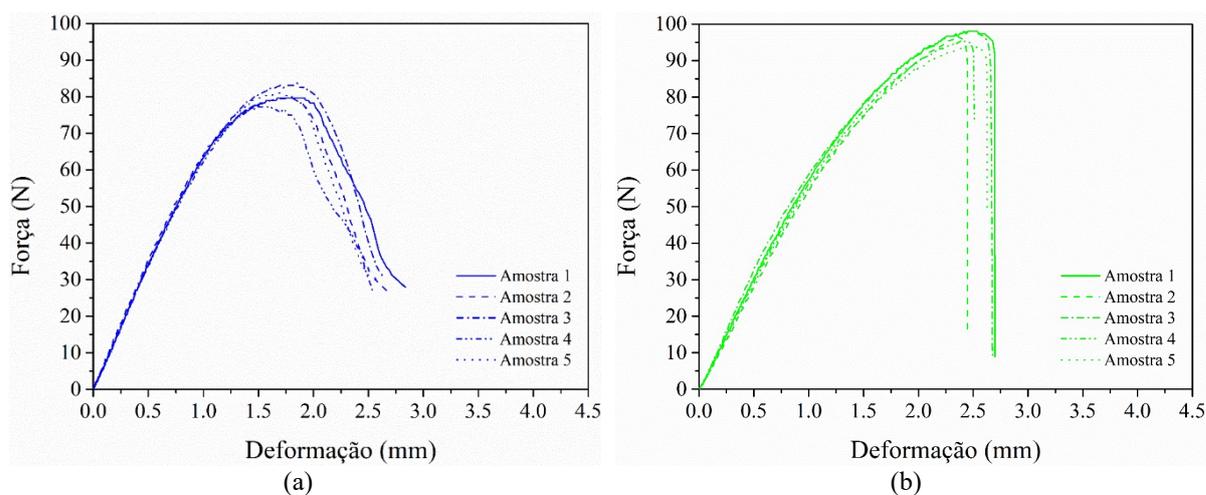


Fonte: O Autor.

Na Figura 28 são ilustradas as curvas de carga vs. deslocamento para o PLA com (a) e sem (b) grafeno, em corpos de prova padrão SENB testados em ensaio de flexão por três pontos.

Observa-se uma redução da carga máxima para o PLA com grafeno, a qual é cerca 17,5% inferior à suportada pelo PLA sem grafeno. Pelo perfil das curvas observa-se também a modificação do modo de fratura frágil para o PLA sem grafeno para dúctil (a qual é caracterizada pela redução gradual do valor da carga com o deslocamento) para o PLA com grafeno.

Figura 28. Curvas carga-deslocamento para os corpos de prova impressos de PLA (a) com e (b) sem grafeno, em ensaios de flexão por três pontos do corpo de prova padrão SENB.



Fonte: O Autor.

Na Tabela 12 são compilados os valores da energia necessária para iniciar uma fratura ( $J$ ) e fator de intensidade de tensão ( $K$ )<sup>4</sup>. A análise dos valores de  $J$  e  $K$  indica que os nanoreforços de grafeno atuam no sentido de acelerar a nucleação das trincas (menor energia necessária à sua iniciação), e retardam a sua propagação (maior magnitude de tensão à sua propagação). No primeiro caso, acredita-se que os nanoreforços de grafeno atuem como concentradores de tensão na matriz de PLA, tornando-se pontos geradores de trincas. No segundo caso, acredita-se que uma vez formada a trinca, a sua propagação pela matriz do PLA é dificultada pela existência dos nanoreforços de grafeno, de modo que para que a trinca consiga transpassá-los, é necessária uma maior tensão atuando em sua extremidade. Esta última informação é reforçada pela modificação do modo de falha do PLA com grafeno, indicada pelo perfil da sua curva carga vs. deslocamento mostrada na Figura 28; pois a energia à frente da trinca não é suficiente para produzir a sua propagação, mas o bastante para gerar localmente a deformação plástica do material.

<sup>4</sup> Clarifica-se que o fator de intensidade de tensão quantifica a magnitude de tensão que está ocorrendo no extremo da fratura.

Tabela 12. Propriedades mecânicas das amostras de PLA impressas com e sem grafeno, determinadas a partir do ensaio de flexão por três pontos do corpo de prova padrão SENB.

<b>Material</b>	<b><math>J</math> (KJ·m<sup>2</sup>)</b>	<b><math>K</math> (MPa·m<sup>1/2</sup>)</b>
PLA com grafeno	1,41±0,08	2,34±0,14
PLA sem grafeno	1,60±0,13	1,56±0,13

Fonte: O Autor.

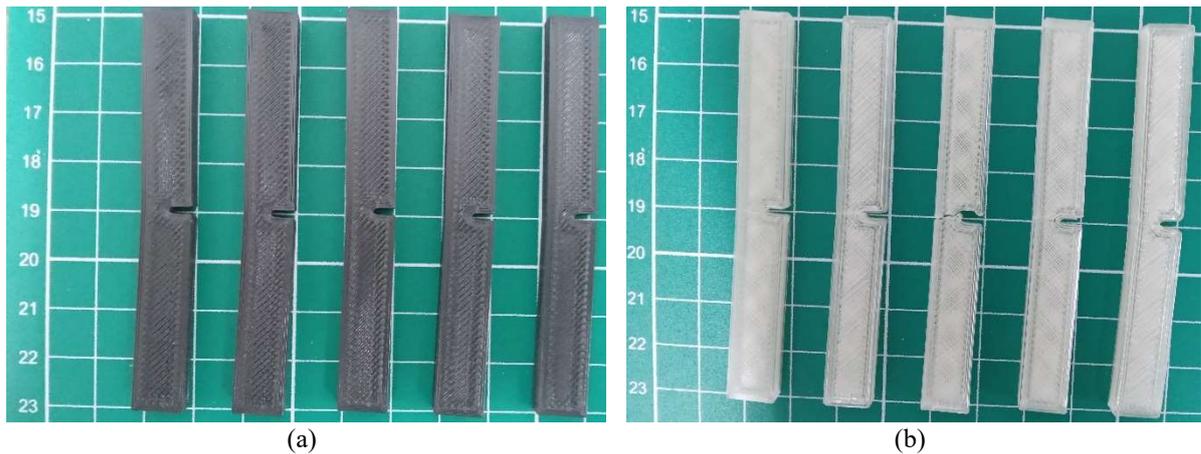
A literatura ainda é escassa quando se trata da caracterização do efeito da adição de grafeno sobre a resistência à fratura do PLA. Neste sentido, apenas um trabalho foi encontrado na literatura especializada abordando a avaliação do efeito do referido nanoreforço sobre a sensibilidade ao entalhe do PLA com e sem reforço de grafeno (MARTINEZ *et al.*, 2021). Divergindo dos resultados aqui apresentados, os referidos autores mostraram incrementos da ordem de 20% a 57% no valor do fator de intensidade de tensão com a adição de grafeno ao PLA. Essa diferença pode ser justificada por uma eventual maior cristalinidade da matriz de PLA no caso do material adotado por Martinez *et al.* (2021), muito embora os autores não tenham realizado qualquer caracterização neste sentido. No caso suposto, a matriz de PLA cria uma estrutura firme devido à cristalização e, por conseguinte, os nanoreforços permanecem firmemente presos a esta, aumentando a sua resistência ao tipo de sollicitação mecânica produzida no ensaio SENB (TAKAYAMA *et al.*, 2011).

Na Figura 29 são mostrados os corpos de prova impressos de PLA (a) com e (b) sem grafeno no padrão SENB, após realização dos ensaios de flexão por três pontos. Observa-se nitidamente que em nenhum dos dois materiais testados houve fratura total do corpo de prova, resultado este que vai de encontro ao apresentado por Takayama *et al.* (2011). Em todos os casos observa-se a ocorrência de uma pequena flecha, evidenciada pela curvatura dos corpos de prova. Takayama *et al.* (2011) caracterizaram a seção fraturada dos corpos de prova submetidos ao ensaio de sensibilidade ao entalhe, e verificaram que o PLA sem grafeno apresenta fratura frágil ao passo que o PLA com grafeno apresenta uma fratura rugosa, supostamente do tipo dúctil.

Outrossim, os nanoreforços de grafeno não foram eficientes no tocante a dificultar a propagação das fissuras formadas durante o carregamento de impacto. Tal afirmativa é corroborada pela menor energia de impacto experimentada pelos corpos de prova impressos em PLA com grafeno ( $23,38 \pm 2,12$  J/m), a qual foi cerca de 42,7% inferior à dos corpos de prova impressos em PLA sem grafeno ( $40,78 \pm 2,24$  J/m). Esse resultado indica que os nanoreforços de grafeno atuam como concentradores de tensão, originando as trincas que produzem a fratura do material. Vidakis *et al.* (2019) reportaram valores médios de  $20,28 \pm 1,72$  KJ/m<sup>2</sup> para o PLA

impresso sem grafeno, e  $13,19 \pm 0,79 \text{ KJ/m}^2$  para o PLA impresso com grafeno. Caminero *et al.* (2019), por sua vez, evidenciaram valores entre  $20,8 \pm 1,4 \text{ KJ/m}^2$  a  $42,5 \pm 2,6 \text{ KJ/m}^2$  para o PLA sem grafeno, e  $19,5 \pm 1,2 \text{ KJ/m}^2$  a  $34,3 \pm 1,3 \text{ KJ/m}^2$  para o PLA com grafeno.

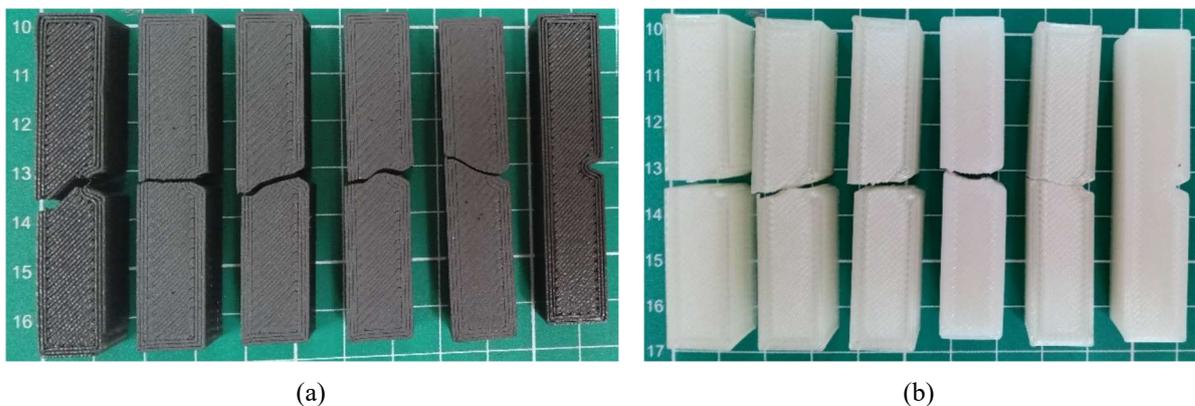
Figura 29. Aspecto dos corpos de prova impressos de PLA (a) com e (b) sem grafeno, em ensaios de flexão por três pontos do corpo de prova padrão SENB.



Fonte: O Autor.

Considerando a categorização proposta por Thota (2019), relativa aos modos de falha de materiais poliméricos e compósitos de matriz polimérica submetidos ao ensaio de impacto por pêndulo; pode-se inferir a partir da análise da Figura 30 que os corpos de prova de PLA com (a) e sem (b) grafeno apresentaram fratura do tipo CF (ou seja, falha completa – *complete failure*).

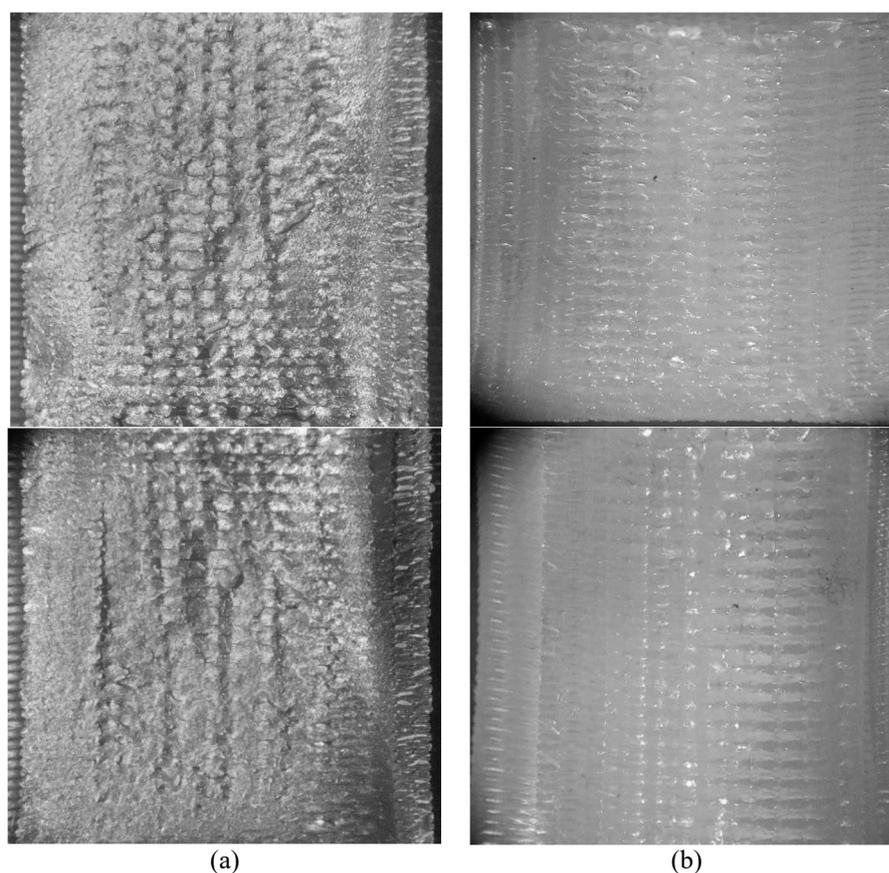
Figura 30. Aspecto dos corpos de prova fraturados após realização do ensaio de impacto no PLA (a) com e (b) sem grafeno.



Fonte: O Autor.

Na Figura 31 são mostradas as fractografias correspondentes as superfícies de fraturas dos corpos de prova de PLA impressos com e sem grafeno submetidos ao ensaio de impacto. Observa-se o mesmo comportamento daquele evidenciado pelas amostras submetidas ao ensaio de flexão: superfície de fratura não plana, porém sem qualquer indício de deformação plástica com alteração da área da seção, que caracterizaria uma fratura do tipo dúctil. Neste caso, assim como no caso do ensaio de flexão, a orientação de deposição é perpendicular ao sentido da aplicação da carga que produz a fratura, fato que possivelmente está correlacionado ao perfil da fratura observado.

Figura 31. Fractografias da superfície de fratura dos corpos de prova de PLA impressos com e sem grafeno, submetidos ao ensaio de impacto. Ampliação  $\sim 3,5$  x.



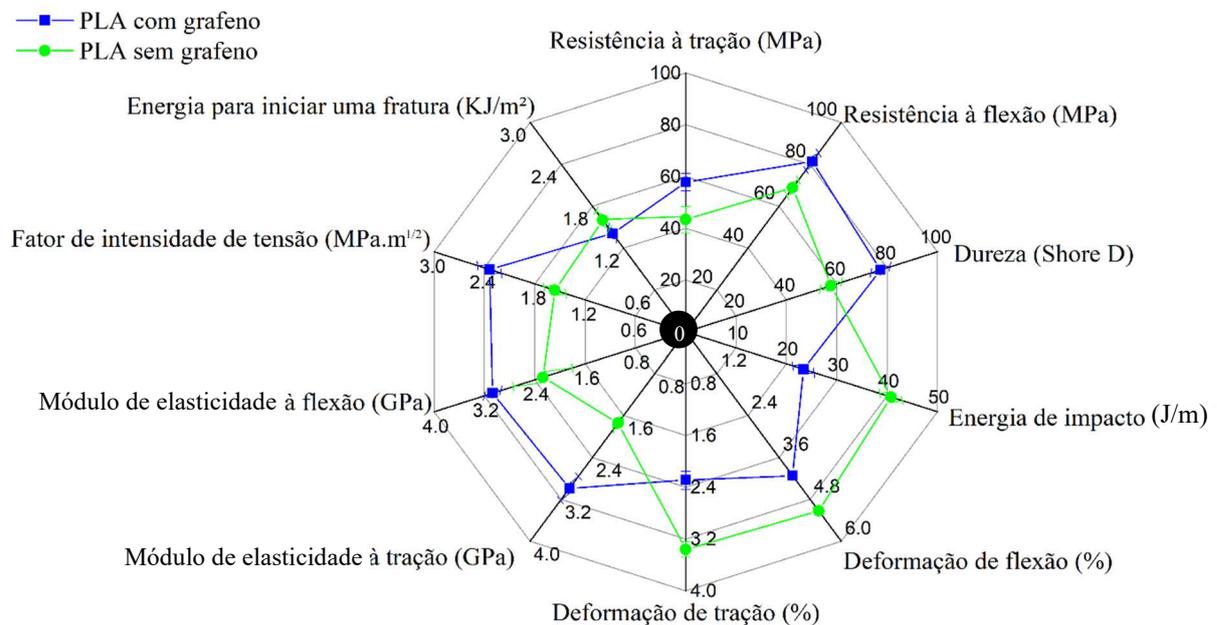
Fonte: O Autor.

Os valores de dureza na escala Shore D medidos nas amostras de PLA com e sem grafeno foram de  $77,4 \pm 3,78$  e  $57,7 \pm 4,23$ ; respectivamente. Pode-se verificar que a adição de nanoreforços de grafeno produz um aumento de 34% na dureza do PLA. Esse incremento da dureza, segundo Hamma *et al.* (2014), está relacionado à redução da plasticidade e ao aumento da rigidez produzidos pelo nanoreforço. Na literatura, Ramesh e Panneerselvam (2020)

reportaram uma dureza Shore D média de  $63,47 \pm 5,8$  para o PLA sem grafeno; ao passo que Butt *et al.* (2022) mostrou valores na faixa de 60 a 80 Shore D para o PLA com grafeno. O comparativo mostra que os valores aqui obtidos são próximos àqueles indicados na literatura para os mesmos materiais.

De modo a facilitar a comparação dos dados obtidos nas caracterizações mecânicas aqui realizadas, o conjunto dos resultados quantitativos para o PLA com e sem grafeno foi inserido em um diagrama de radar. A Figura 32 mostra esse comparativo evidenciando que a adição de grafeno aumenta a resistência mecânica global do PLA, porém reduz a sua plasticidade e resistência à fratura.

Figura 32. Comparação das propriedades mecânicas do PLA com e sem grafeno.



Fonte: O Autor.

Por fim, o comparativo dos valores das propriedades mecânicas obtidas no presente trabalho com aqueles descritos na literatura, permite afirmar que os dados aqui obtidos se encontram dentro do intervalo indicados por outros autores para a massiva maioria das propriedades avaliadas. As diferenças nos valores apontados em diferentes referências podem ser atribuídas às dissimilaridades no percentual de carga de grafeno adicionada ao PLA e, principalmente, na desigualdade entre os parâmetros de deposição adotados em cada trabalho.

#### 4.1.5 Conclusões parciais da seção

A partir dos resultados das caracterizações química, elétrica, térmica e mecânica realizadas no PLA com e sem grafeno na forma filamentar e depositado, pode-se concluir que:

- Os espectros Raman do filamento e amostra impressa de PLA com grafeno mostraram os três principais sinais em  $1350\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à banda D, em  $1585\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à banda G, e por volta de  $2690\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à banda 2D. Ademais, os espectros Raman do PLA com e sem grafeno mostram picos relativos aos compostos orgânicos que tipicamente integram materiais poliméricos;
- Os espectros FTIR não evidenciam picos relacionados ao grafeno para o filamento e amostra impressa de PLA, indicaram que não houve interação química deste com a matriz de PLA. Os dados desta caracterização confirmam a presença dos compostos orgânicos identificados pela espectroscopia Raman;
- Os resultados das caracterizações por espectroscopia Raman e FTIR também mostraram que o processo de impressão 3D pela tecnologia FFF, não produz mudanças significativas na química do PLA com e sem reforço de grafeno;
- Os dados de DRX exibiram padrões de espectros que denotam a baixa cristalinidade dos materiais analisados, exibindo um amplo halo amorfo em baixos ângulos de difração. Ademais, o espectro da amostra impressa de PLA com grafeno exibe um pico no ângulo  $\theta$ - $2\theta$  de aproximadamente  $26,4^\circ$ , indicando a existência de grafeno em sua composição;
- Os resultados do ensaio de calorimetria exploratória diferencial evidenciam que tanto o acréscimo de grafeno ao PLA quanto o ciclo térmico de impressão, produzem alterações com diferentes magnitudes nas temperaturas de transição vítrea (aumento de  $\sim 3,8\%$  com a adição de grafeno, e redução de  $\sim 2,5\%$  com ciclo térmico), fusão (aumento de  $\sim 0,25\%$  com a adição de grafeno, e de  $\sim 27,7\%$  com o ciclo térmico) e cristalização (aumento de  $\sim 19,5\%$  com a adição de grafeno, e sem efeito para o ciclo térmico) do PLA. Os dados desta caracterização também mostram alterações nos valores das entalpias de fusão (aumento de  $\sim 244,8\%$  com a adição de grafeno, e de  $\sim 37,3\%$  com o ciclo térmico) e cristalização (redução de  $\sim 23,9\%$  com a adição de grafeno, e de  $\sim 13\%$  com o ciclo térmico), e no percentual de cristalinidade (aumento de  $\sim 508\%$  com a adição de grafeno, e de  $\sim 86\%$  com o ciclo térmico);
- Os resultados do ensaio de termogravimetria mostram que a adição de grafeno e o ciclo térmico do processo de impressão 3D, tem impacto sobre a temperatura de início da decomposição térmica do PLA. A adição de grafeno produz um incremento de  $\sim 5,2\%$

na temperatura de degradação térmica do PLA, ao passo que o ciclo térmico da impressão 3D aumenta em ~2 e ~3,5% a temperatura de início da degradação térmica do PLA com e sem grafeno, respectivamente;

- Os resultados do ensaio de avaliação da condutividade elétrica mostram que a adição de grafeno torna o PLA condutor de eletricidade. Os dados obtidos também mostram que correntes máximas da ordem de 0,3 A podem ser aplicadas com segurança sobre o PLA, de modo que o aquecimento gerado pela sua resistividade não produza a fusão do polímero;
- Os resultados do ensaio de tração uniaxial mostram que a adição de grafeno produz incrementos de ~17% na resistência à tração, ~71,8% no módulo de elasticidade à tração, e uma redução de ~31,8% na deformação de tração do PLA;
- Os resultados do ensaio de flexão por três pontos mostram que a adição de grafeno produz um aumento de ~18,2% na resistência à flexão, ~35,3% no módulo de flexão, e uma redução de ~19,7% na deformação de flexão do PLA;
- Os resultados do ensaio de flexão por três pontos em corpos de prova padrão SENB mostram que a adição de grafeno produz uma redução de ~11,9% na energia necessária à incubação de uma trinca no PLA, e aumento de ~50% na energia necessária à sua propagação;
- Os resultados do ensaio de impacto mostram que a adição de grafeno produz uma redução de 42,7% na energia de impacto necessária à fratura do corpo de prova de PLA; e,
- As medições de dureza na escala Shore D mostram que a adição de grafeno produz um aumento de 34% na dureza do PLA.

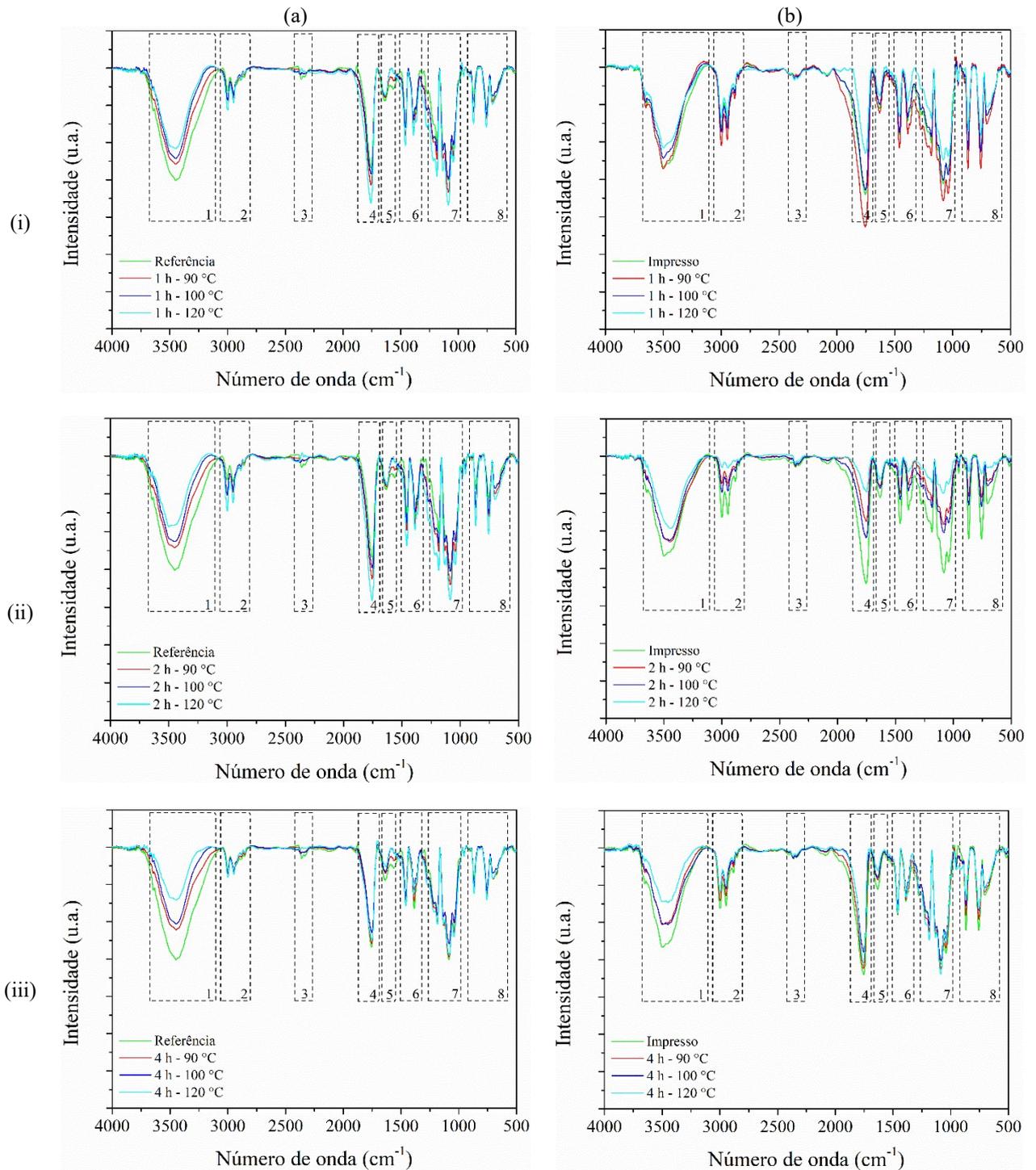
## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO DO RECOZIMENTO

### 4.2.1 Caracterização química

Na Figura 33 é apresentada a comparação dos espectros FTIR das amostras de PLA com e sem grafeno, recozidas ao longo de 60, 120 e 240 min nas temperaturas de 90, 100 e 120 °C. A título de comparação, foram introduzidos também os espectros FTIR das amostras no estado 'não recozido' (condição de referência). A análise destes dados permite inferir que o recozimento não induz qualquer alteração nos grupos funcionais presentes nos espectros de ambos os materiais, mostrando que sua estrutura é constituída pelos mesmos compostos que o integram antes do tratamento, os quais foram previamente listados na Tabela 8. Esse resultado

indica que as condições de realização do recozimento, não levaram à qualquer decomposição dos elementos químicos presentes, ou sua contaminação pela atmosfera de tratamento.

Figura 33. Comparação dos espectros FTIR do PLA (a) com e (b) sem grafeno recozidos por (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min nas temperaturas de 90 °C, 100 °C e 120 °C.



Fonte: O Autor.

Entretanto, para ambos os materiais, é possível identificar claramente que o aumento da temperatura de recozimento leva à uma redução da intensidade de absorção dos picos que integram o Grupo 1 (OH), e um acréscimo para os picos que compõem os Grupos 4 e 7 (nesta ordem, C=O e C-O-C). Embora não se tenha encontrado na literatura uma justificativa para a redução da intensidade de absorção para o grupo OH, se supõem que esta esteja relacionada à modificações produzidas pelo recozimento nas propriedades físicas destes materiais, como por exemplo em seu peso molecular. Tal alteração pode ocorrer devido à formação de vapor de H<sub>2</sub>O pela reação do OH com átomos de H eventualmente liberados a partir de outros compostos, e isso tenha refletido sobre a absorção óptica do feixe da radiação.

O aumento das intensidades dos espectros, por sua vez, mostram que os grupos C=O e C-O-C requerem mais energia para vibrar, o que pode estar relacionado aos seguintes motivos: 1) aumento de massa (SOCRATES, 2001), 2) reticulação aprimorada (YANG *et al.*, 2008) ou 3) estabilidade térmica melhorada (MUHAMMAD *et al.*, 2019). As duas primeiras razões não são válidas, pois os materiais aqui avaliados não são quimicamente reativos ou modificados por reação com o meio de realização do recozimento (atmosfera ambiente). Portanto, o aumento da estabilidade térmica pode ser apontado como a razão para os grupos funcionais citados terem mais energia de absorção. A alta estabilidade térmica também é confirmada nas curvas DSC, onde os picos de transição vítrea, cristalização a frio fusão se deslocam para temperaturas mais altas, conforme demonstrado posteriormente no tópico 4.2.2.

A comparação dos padrões de DRX das amostras de PLA com e sem grafeno recozidas são mostrados na Figura 34. A título de comparação, são apresentados também os padrões das amostras não recozidas – condição de referência<sup>5</sup>. Após o recozimento, todas as amostras exibiram picos nos ângulos 2 $\theta$  de, aproximadamente, 16,8° (reflexão do plano (110)); 19,2° (reflexão do plano (203)) e 23° (reflexão do plano (200)), os quais referem-se a forma cristalina  $\alpha$  do PLA (WANG *et al.*, 2019). Conforme mostrado por Di Lorenzo *et al.* (2011), a forma cristalina  $\alpha$  do PLA cristaliza-se segundo uma célula unitária com simetria ortorrômbica, formada pelos parâmetros de rede  $a$ : 1,066 nm;  $b$ : 0,616 nm e  $c$ : 2,888 nm.

Pela análise da Figura 34, nos padrões de DRX de ambos os materiais, é possível observar que os picos da forma cristalina  $\alpha$  tem sua intensidade acrescida com o aumento da temperatura e do tempo de recozimento. Isso revela que a cristalinidade do PLA com e sem

---

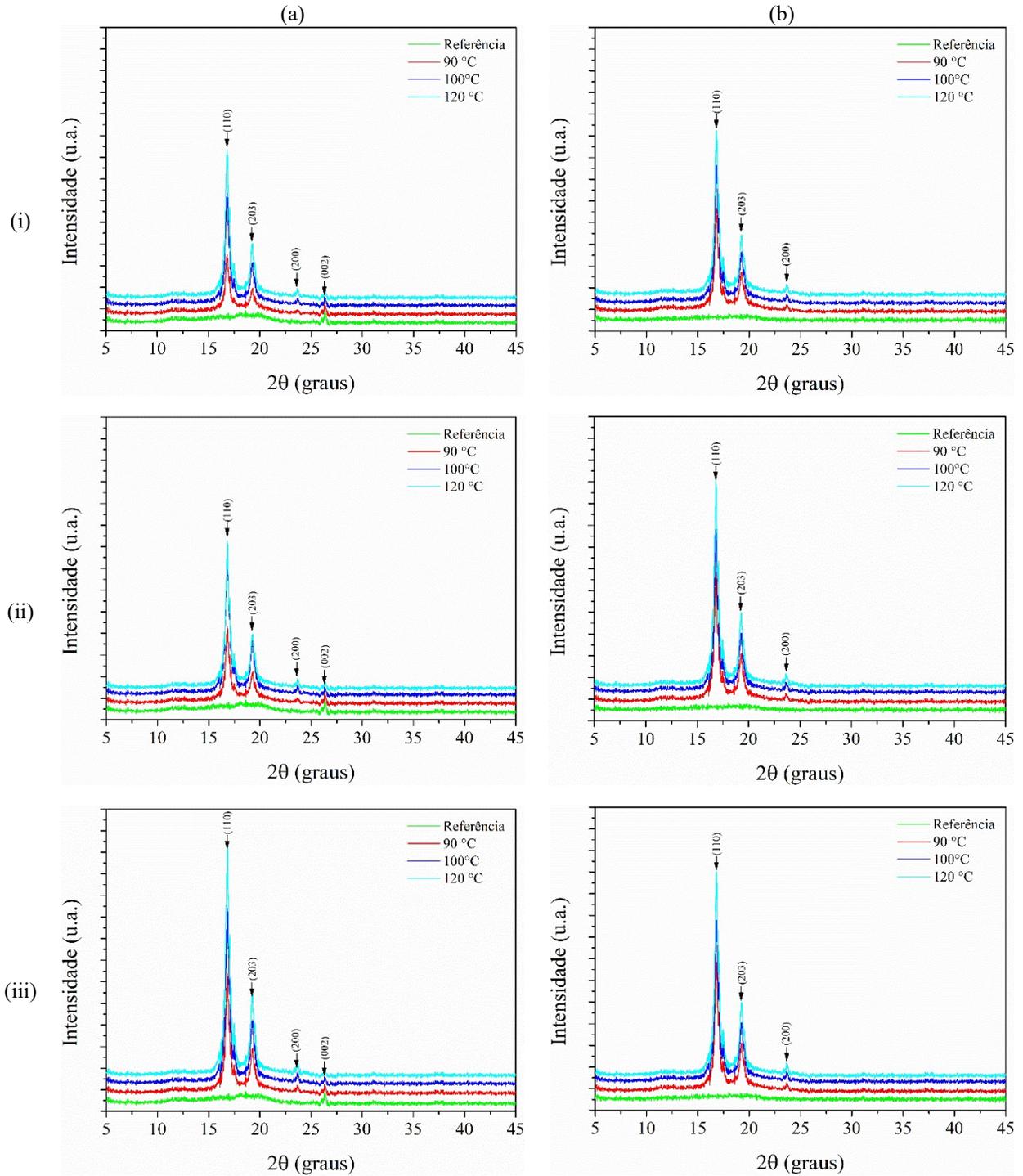
<sup>5</sup> Os espectros referentes às condições de referência correspondem aos mesmos apresentados na Figura 18. Entretanto, devido ao efeito de escala, o seu aspecto parece distinto. No caso da Figura 18, o número de contagens no eixo y foi de 60, ao passo que na Figura 34 foi de 700. Isso decorre do fato da intensidade dos picos relativos à forma cristalina  $\alpha$  ser elevada quando comparada aos picos do halo amorfo e daquele referente ao plano grafitico.

grafeno aumenta gradualmente ao prolongar o tempo e aumentar a temperatura de tratamento. Esse resultado é corroborado pelos resultados de calorimetria e termogravimetria mostrados posteriormente nas Figura 35 e Figura 36. Cabe mencionar aqui que o estiramento em temperaturas próximas a  $T_g$  resulta na formação de uma fase mesomórfica no PLA (STOCLET *et al.*, 2010), a qual é descrita pelos autores como uma estrutura desordenada, mas quase tão coesa quanto a forma cristalina  $\alpha$ . Nestes casos, as cadeias de PLA conseguem se orientar na direção do alongamento, mas a sua forma cristalina não é produzida. Tal fase mesomórfica foi denominada “tipo nemática” (*nematic-like*) por Mulligan e Cakmak (2005). Destaca-se que o termo nemático se refere ao estado de um líquido no qual suas moléculas constituintes se distribuem como filamentos, apresentando certo padrão de regularidade.

A partir dos padrões de DRX, o grau de cristalinidade das amostras ( $X_c$ ) foi estimado usando a Eq. (1) considerando o pico de maior intensidade (reflexão do plano (110)). Os valores calculados são apresentados na Tabela 13. Os dados confirmam que o recozimento influencia fortemente o grau de cristalinidade do PLA com e sem adição de grafeno, sugerindo que este tratamento produz efetivamente uma organização estrutural, produzindo um ordenamento em sua microestrutura possivelmente devido ao espessamento lamelar dos cristalitos que formam a estrutura esferulítica resultante (PASTOREK; KOVALCIK, 2018).

É possível observar que, para um mesmo tempo de tratamento, o acréscimo da temperatura de recozimento leva à uma maior cristalização em ambos os materiais. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que as cadeias moleculares têm uma maior mobilidade em temperaturas mais elevadas, o que resulta em uma maior e mais rápida cristalização (SRITHEP *et al.*, 2013; HEBERT *et al.*, 2013). O tempo de recozimento tem um efeito similar, porém não tão pronunciado. Como a cristalização se processa por fenômenos difusivos, é esperado que, para uma mesma temperatura, quanto maior o tempo de tratamento, maior será a atividade difusional e superior será a cristalinidade do polímero. Verifica-se também que o percentual de acréscimo da cristalinidade tende a sofrer uma tênue redução para temperaturas muito elevadas. Tal desempenho pode estar associado ao início da degradação térmica do material com a resultante formação de cristais menores e imperfeitos (PASTOREK; KOVALCIK, 2018), e/ou de microvazios em decorrência da sua densificação (HANDWERKER *et al.*, 2021).

Figura 34. Comparação dos padrões de DRX do PLA (a) com e (b) sem grafeno recozidos por (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min nas temperaturas de 90 °C, 100 °C e 120 °C.



Fonte: O Autor.

Por fim, nota-se claramente que a adição de grafeno potencializa a cristalização durante o recozimento. Nesse caso, supõem-se que o grafeno atue como um elemento nucleante na estrutura do polímero, assim como os inoculantes atuam na nucleação dos metais: a sua energia

de superfície (tensão superficial) é “usufruída” para catalisar as reações de organização dos elementos constituintes da estrutura cristalina do material.

Tabela 13. Grau de cristalinidade do PLA com e sem grafeno recozidos por 60, 120 e 240 min nas temperaturas de 90, 100 e 120 °C determinado a partir dos dados de DRX.

		PLA com grafeno			PLA sem grafeno		
Grau de cristalinidade	Condições	60 min	120 min	240 min	60 min	120 min	240 min
	90 °C	57,83%	57,93%	57,99%	36,78%	37,19%	39,85%
	100 °C	61,01%	61,04%	61,28%	45,12%	45,57%	47,39%
	120 °C	62,66%	62,81%	62,53%	49,50%	51,46%	49,02%

Fonte: O Autor.

#### 4.2.2 Caracterização térmica

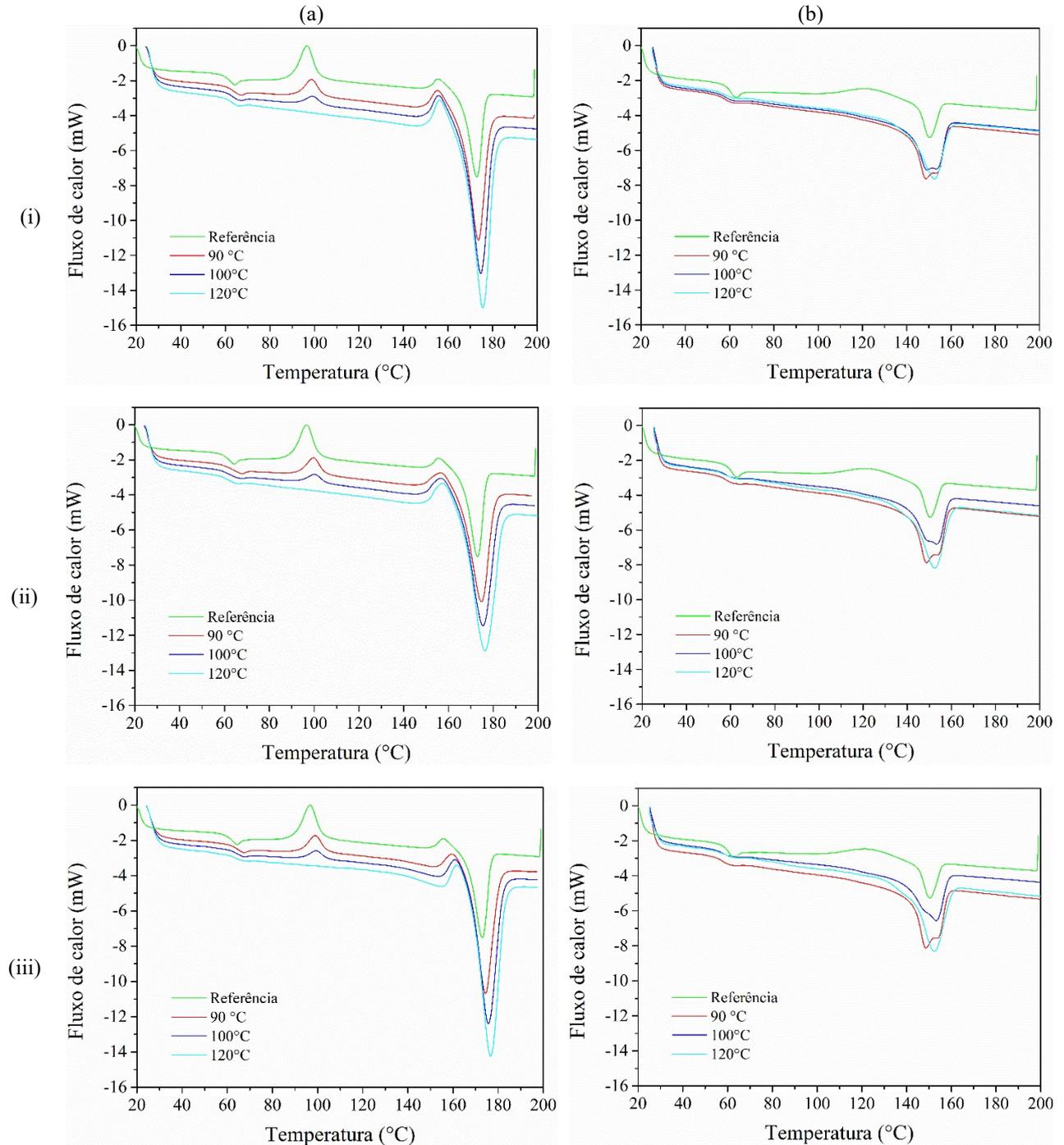
Na Figura 35 é mostrado o comparativo das curvas de DSC do PLA com e sem grafeno, recozido ao longo de 60, 120 e 240 min nas temperaturas de 90, 100 e 120 °C. A título de comparação são mostradas também as curvas referentes ao material não recozido – referência. A análise das curvas obtidas para ambos os materiais permite inferir que os picos endotérmicos juntos a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) tem sua intensidade reduzida com o acréscimo tanto da temperatura quanto do tempo de recozimento. Esse comportamento indica que a entalpia de relaxação diminui com o tempo e temperatura de tratamento, o que pode ser justificado da seguinte forma: quando as amostras são recozidas em uma determinada temperatura por um dado tempo, a mobilidade das cadeias moleculares pode causar uma redução do volume livre, portanto menos energia será necessária para a recuperação segmentar, o que resulta em uma menor entalpia. Como resultado disso, as cadeias moleculares se difundem à frente de crescimento dos cristais e se ordenam em uma rede cristalina (SHANSHAN *et al.*, 2014). Observa-se ainda, para ambos os materiais, a redução da variação do fluxo de calor na  $T_g$  com o aumento da temperatura e do tempo de recozimento. Esse resultado é um indicativo de que o conteúdo da fase amorfa do material diminui durante o recozimento, fazendo com que a caracterização da  $T_g$  seja dificultada ou impossível de caracterizar por meio da técnica DSC (SHANSHAN *et al.*, 2014). Nota-se ainda, uma tênue tendência de deslocamento da  $T_g$  para valores maiores de temperatura, comportamento este já esperado (BARKHAD *et al.*, 2020) e relacionado com o aumento da conectividade das cadeias moleculares.

A análise dos dados da Figura 35a também permite observar que a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do PLA com grafeno aumenta após recozimento, e esse acréscimo é tanto maior quanto superior as temperaturas e tempos de tratamento adotados. A exposição do material por um determinado tempo a temperaturas superiores à  $T_g$  produz um ordenamento das suas macromoléculas aumentando a sua perfeição cristalina, o que com o tempo reduz a capacidade de movimento do segmento de cadeia moleculares, produzindo o observado aumento da  $T_c$  (NA *et al.*, 2011). A análise da Figura 35a, permite verificar ainda que a intensidade do pico da temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) reduz com a temperatura de recozimento, tornando-se imperceptível no caso das amostras recozidas a 120 °C o que, segundo Zhu *et al.* (2014), confirma que o recozimento aumentou a cristalinidade do PLA enriquecido com grafeno.

Da Figura 35a observa-se ainda que a temperatura de fusão ( $T_m$ ) também acresce com a temperatura e o tempo de recozimento. Conforme Batista *et al.* (2016), um maior valor de  $T_m$  indica um maior grau de ordenamento da estrutura do polímero. Assim, o observado aumento de  $T_m$  com o incremento do tempo e temperatura de recozimento, constitui outro indicativo da crescente ampliação do grau de cristalinidade do material com as referidas variáveis de processo.

A observação da Figura 35b permite identificar que as amostras de PLA sem grafeno recozidas a 90 e 100 °C pelos tempos de 60, 120 e 240 min, apresentaram comportamento de dupla fusão, o qual é caracterizado pelos picos geminados da  $T_m$  (SHANSHAN *et al.*, 2014). Nestes casos, o pico de  $T_m$  na temperatura mais baixa ( $T_{m1}$ ) está relacionado a fusão da fase cristalina inicialmente presente, ao passo que, o pico de  $T_m$  na temperatura mais alta ( $T_{m2}$ ) refere-se à fusão dos cristais recristalizados ou dos novos cristais formados (BARKHAD *et al.*, 2020). Por sua vez, o PLA sem grafeno recozido a 120 °C exibe pico de  $T_m$  único, o qual tem sua posição equivalente ao pico  $T_{m2}$  dos casos anteriores, indicando que a fase presente na estrutura é majoritariamente aquela dos cristais que sofreram recristalização ou dos novos formados.

Figura 35. Comparação das curvas de DSC do PLA (a) com e (b) sem grafeno recozidos por (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min nas temperaturas de 90 °C, 100 °C e 120 °C.



Fonte: O Autor.

Na Tabela 14 são compilados os valores numéricos de algumas características térmicas de ambos os materiais. Nota-se que os valores das entalpias de cristalização ( $\Delta H_c$ ) e de cristalização a frio ( $\Delta H_{cc}$ ) do PLA com grafeno diminuem com o aumento da temperatura e tempo de recozimento. Isso indica que houve maior cristalização do material durante o processo de recozimento, levando assim a um maior grau de cristalinidade antes do teste DSC

(SRITHEP *et al.*, 2013). É importante justificar que os valores de  $\Delta H_c$  e  $\Delta H_{cc}$  do PLA sem grafeno não foram determinadas pois não foram observados picos relativos às temperaturas  $T_c$  e  $T_{cc}$ . Analisando estudos similares (SRITHEP *et al.*, 2013; SHANSHAN *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2019 e BARKHAD *et al.*, 2020 por exemplo) verifica-se que tal fenômeno ocorre com frequência, entretanto o mesmo não foi justificado em nenhuma das referências avaliadas. Acredita-se que a ausência desses picos é uma evidência da irreversibilidade dos processos ocorridos no primeiro ciclo de aquecimento durante a caracterização DSC. Neste caso, se o material cristalizou irreversivelmente durante o primeiro ciclo de aquecimento, os picos de cristalização são imperceptíveis nos ciclos posteriores (HÖHNE *et al.*, 2003).

Os valores de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) para ambos os materiais, por sua vez, sofrem acréscimo com a temperatura e tempo de tratamento, mostrando que a estrutura mais ordenada formada sob tais condições de processamento, requer maior energia para que as ligações entre suas cadeias moleculares sejam desfeitas (JIRAKITTIDUL *et al.*, 2023).

Tabela 14. Valores das propriedades térmicas do PLA com e sem grafeno recozidos por 60, 120 e 240 min nas temperaturas de 90, 100 e 120 °C determinado a partir dos dados de DSC.

Material	Condições de recozimento	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$Tm1$ (°C)	$Tm2$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_m$ (J·g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_c$ (J·g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{cc}$ (J·g <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)	$X_{c-a}$ (%)	
PLA Normal	Referência	60,1	121,7	147,4			12,7	4		9,3	13,6	
	60 min	90 °C	60,1	–	148,0	152,1	–	31,35	–	–	33,7	33,7
		100 °C	60,3	–	148,6	152,4	–	40,92	–	–	44,0	44,0
		120 °C	60,3	–	–	152,6	–	46,27	–	–	49,7	49,7
	120 min	90 °C	60,4	–	148,7	152,4	–	32,68	–	–	35,1	35,1
		100 °C	60,9	–	149,2	152,7	–	42,66	–	–	45,8	45,8
		120 °C	61,3	–	–	153,3	–	48,53	–	–	52,2	52,2
	240 min	90 °C	61,5	–	148,8	152,8	–	34,09	–	–	36,7	36,7
		100 °C	62,3	–	149,5	152,8	–	44,31	–	–	47,6	47,6
		120 °C	62,7	–	–	153,7	–	49,84	–	–	53,6	53,6
	PLA Grafeno	Referência	62,5	145,6	172,2		96,2	36,1	2,8	–	35,8	38,8
		60 min	90 °C	63,9	153,3	172,3	–	96,3	43,71	10,02	1,23	36,1
100 °C			64,1	153,5	172,4	–	96,5	57,63	8,92	0,98	51,9	61,9
120 °C			64,1	154,1	172,9	–	–	65,86	6,18	–	63,6	70,8
120 min		90 °C	64,7	156,5	174,6	–	96,5	46,18	10,28	1,35	38,6	49,6
		100 °C	65,0	156,7	175,1	–	97,4	60,90	9,11	1,04	55,2	65,5
		120 °C	65,1	156,7	175,7	–	–	69,33	6,95	–	66,5	74,5
240 min		90 °C	64,9	159,8	175,1	–	98,2	48,61	10,83	1,41	40,3	52,2
		100 °C	65,2	161,1	176,3	–	98,5	63,39	9,57	1,06	57,7	68,2
		120 °C	65,3	162,0	177,5	–	–	71,25	7,51	–	67,9	76,6

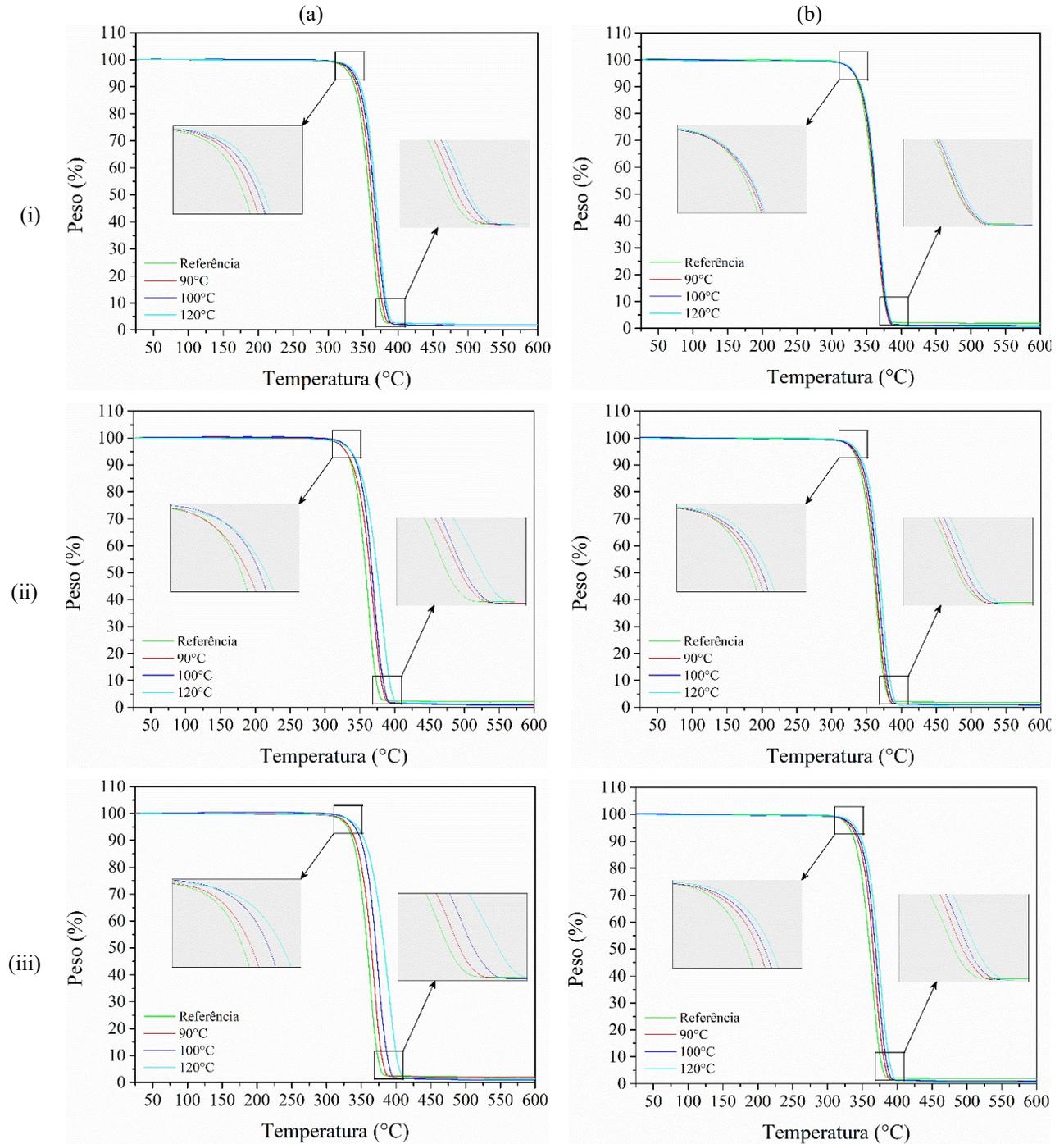
Fonte: O Autor.

Por fim, os valores calculados a partir das curvas DSC para o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) e grau absoluto de cristalinidade ( $X_{c-a}$ ), confirmam o já apontado incremento na cristalinidade

do PLA com e sem grafeno produzido pelo recozimento confirmando, também, o seu crescimento com a temperatura e tempo de tratamento. Esses valores são em maior ou menor escala distintos daqueles calculados a partir dos dados de DRX. Essa discrepância pode ser devida à abordagem térmica do DSC, que introduz aquecimento (e, portanto, cristalização potencial) para as amostras à medida que estas vão sendo testados (SRITHEP *et al.*, 2013). Por outro lado, embora o DRX tem sido tradicionalmente aceito como uma técnica direta para medição de cristalinidade (SRITHEP *et al.*, 2011), a determinação destes dados depende de uma deconvolução dos espectros de DRX sobre um halo amorfo, procedimento que pode gerar imprecisões (LEE *et al.*, 1995). No entanto, pode-se observar que ambos os métodos exibem tendências semelhantes em termos de cristalinidade.

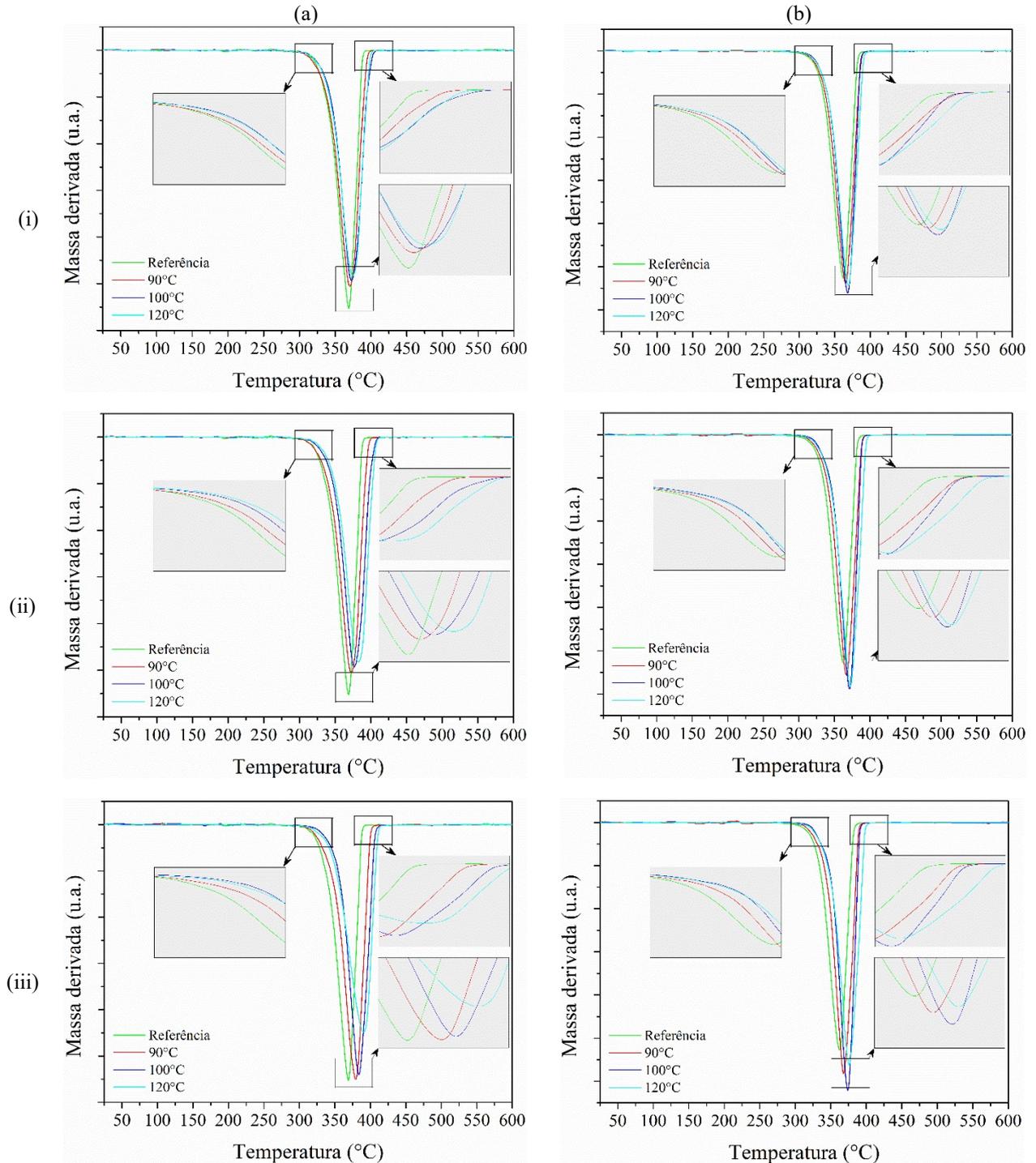
Nas Figura 36 e Figura 37 são apresentados, nesta ordem, os diagramas termogravimétricos de perda de peso (TGA) e sua derivada (dTG) do PLA com e sem grafeno, recozidos por 60, 120 e 240 min nas temperaturas de 90, 100 e 120 °C. A título de comparação são mostradas também as curvas referentes ao material não recozido – Referência. Verifica-se que o recozimento, mesmo quando realizado na máxima temperatura e pelo maior tempo adotados, não produz qualquer impacto negativo sobre as propriedades térmicas do PLA. Pelo contrário, observa-se que o tratamento aumenta a estabilidade térmica do PLA com e sem grafeno (o que é evidenciado pelo deslocamento dos diagramas para a direita, ou seja, para valores de temperatura mais elevados), e que esse efeito é tanto maior quanto maior for a temperatura e tempo adotados. Segundo Péter *et al.* (2021), o aumento da estabilidade térmica está relacionado à crescente cristalinidade do material produzida pelo tratamento térmico. Além disso, nota-se que o recozimento não produz qualquer mudança notável nos diagramas TG na faixa de temperatura de decomposição, evidenciando que os mecanismos de degradação térmica não foram modificados, o que é confirmado pelos dados de dTG que evidenciam um único estágio de decomposição.

Figura 36. Comparação das curvas de Termogravimetria – TGA do PLA (a) com e (b) sem grafeno recozidos por (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min nas temperaturas de 90 °C, 100 °C e 120 °C.



Fonte: O Autor.

Figura 37. Comparação das curvas de Termogravimetria derivada – dTG do PLA (a) com e (b) sem grafeno recozidos por (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min nas temperaturas de 90 °C, 100 °C e 120 °C.



Fonte: O Autor.

Na Tabela 15 são compilados os valores das temperaturas de início ( $T_{onset}$ ) e término ( $T_{offset}$ ) de degradação térmica, e de máxima taxa de perda de massa ( $T_p$ ) para o PLA com e sem grafeno submetido às diferentes condições de recozimento aqui avaliadas. A temperatura  $T_{onset}$  foi aumentada na faixa entre 4,4 °C a 13,8 °C para o PLA sem grafeno, e entre 3,1 °C a 15,5 °C

para o PLA com grafeno. A temperatura  $T_{offset}$ , por sua vez, foi acrescida em 2,4 °C a 20,6 °C no caso do PLA sem grafeno, e de 2,3 °C a 20,9 °C para o caso do PLA com grafeno. Igualmente, as temperaturas  $T_p$  foram acrescidas entre 3 a 13 °C para o PLA sem grafeno, e no intervalo entre 1,1 °C a 21,7 °C. Esses resultados confirmam o potencial da aplicação do pós-processamento por recozimento no sentido de estender a aplicabilidade do PLA com e sem reforço de grafeno, para temperaturas operacionais superiores.

Tabela 15. Compilação do efeito do recozimento sobre as características térmicas do PLA com e sem grafeno.

Material	Condições de recozimento	$T_{onset}$ (°C)	$T_{offset}$ (°C)	$T_p$ (°C)	
PLA Normal	Referência	295,0	380,0	362,4	
	60 min	90 °C	299,4	382,4	365,5
		100 °C	302,0	385,5	368,2
		120 °C	303,7	387,7	369,3
	120 min	90 °C	302,8	387,9	366,8
		100 °C	305,3	390,3	370,8
		120 °C	307,1	393,0	372,3
	240 min	90 °C	306,5	393,4	368,1
		100 °C	306,9	397,8	373,8
		120 °C	308,8	400,6	375,4
	PLA Grafeno	Referência	306,0	387,0	369,0
		60 min	90 °C	309,1	389,3
100 °C			312,0	394,4	372,8
120 °C			314,7	395,2	374,5
120 min		90 °C	311,8	394,4	372,6
		100 °C	314,4	397,9	376,8
		120 °C	317,0	403,8	383,0
240 min		90 °C	316,5	395,8	379,2
		100 °C	318,1	401,5	384,1
		120 °C	321,5	407,9	390,7

Fonte: O Autor.

#### 4.2.3 Caracterização elétrica

Na Figura 38 é mostrada a evolução da corrente vs. tensão aplicada (a) e da temperatura de aquecimento elétrico vs. tensão aplicada (b) sobre as amostras recozidas de PLA com grafeno sob as diferentes condições de tratamento aqui avaliadas. Comparando-se o comportamento das amostras recozidas com o da condição de referência na Figura 38a, é possível observar um aumento na condutividade elétrica do material após tratamento, o qual é crescente com o tempo e temperatura de realização deste. Segundo a literatura (CHODAK; KRUPA, 1999), o mecanismo primário que contribui para este fenômeno é a mudança no espaçamento entre as partículas condutoras do nanoreforços (grafeno neste caso), devido ao crescimento dos

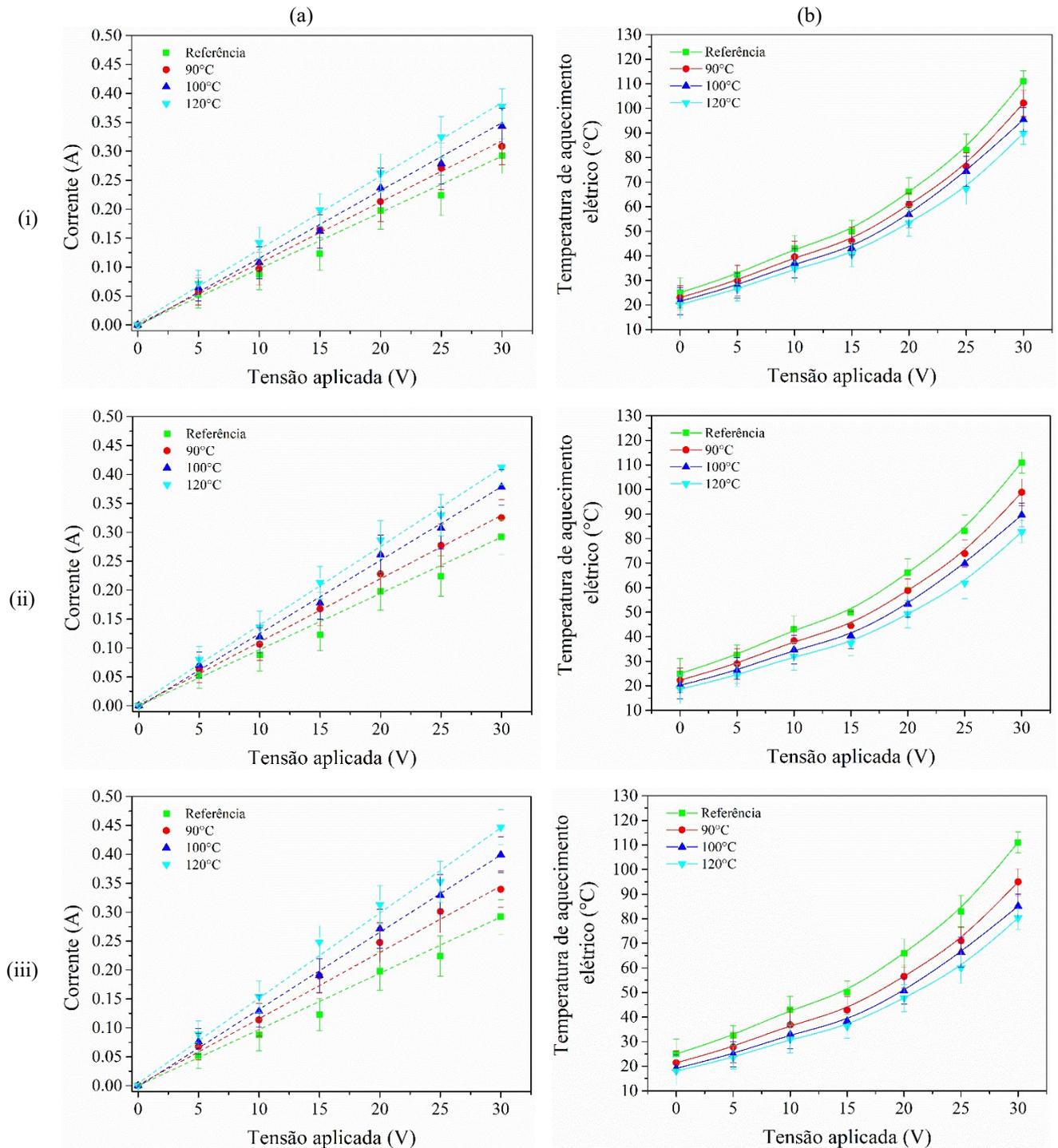
esferulitos. Conforme relatado por Lewis (1990), a eficiência da transferência de elétrons em um polímero isolante, como o PLA, depende da orientação das cadeias poliméricas, principalmente no que diz respeito à direção do campo elétrico aplicado. O empacotamento ordenado de regiões cristalinas facilitará a transferência de elétrons mais favoravelmente do que regiões amorfas desordenadas. Dessa forma, essa maior condutividade elétrica do PLA com grafeno recozido, é devida ao maior grau de cristalinidade produzido como resultado do tratamento, uma vez que a maior ordem cristalina na interface grafeno/polímero diminui a resistência de contato, e resulta em menor espalhamento de elétrons (SULLIVAN *et al.*, 2014). Além desse mecanismo, o efeito de volume excluído relatado por Chodak e Krupa (1999), também pode contribuir para o aumento da condutividade elétrica do material. Especificamente, o crescimento dos esferulitos levará a caminhos condutores mais contínuos, por meio de uma dispersão mais heterogênea dos nanoreforços de grafeno. Neste caso, os esferulitos crescem lentamente ao redor dos nanoreforços de grafeno, e as partículas de nanoreforços presentes fora dos esferulitos são deslocadas levando a uma distribuição mais heterogênea destes, com maiores chances de formar um caminho condutor contínuo através da matriz de PLA. O observado aumento da condutividade com o tempo e temperatura de recozimento, pode ser creditado ao fato de um maior número de esferulitos se formam sob tais condições, e por consequência os cristalitos crescem de maneira mais ordenada, o que auxilia na rápida transferência de carga elétrica devido à estrutura mais compacta formada.

Analisando a Figura 38b observa-se que as condições de ensaio produzem um menor aquecimento nas amostras recozidas de PLA com grafeno quando comparado ao aquecimento da amostra de referência. Esse comportamento pode ser justificado pelo aumento da condutividade térmica do material recozido, como resultado dos fenômenos físicos descritos no parágrafo anterior. Além disso, o aumento do grau de cristalinidade do PLA pode ter reduzido as lacunas existentes entre as cadeias poliméricas, e os vazios em sua estrutura preenchidos com ar, resultando em aumento da sua condutividade térmica.

O recozimento das amostras de PLA sem grafeno não produziu qualquer modificação do seu comportamento condutivo, sendo os valores medidos para todas as condições avaliadas, equivalentes aquele do material de referência, anteriormente mostrado na Figura 21, e por essa razão a sua apresentação foi suprimida do texto. Embora Lewis (1990) tenha comprovado que, sob condições específicas, um polímero isolante como o PLA pode tornar-se condutor, o mesmo não foi observado neste caso. Esse resultado mostra que para baixos valores de tensão induzida no material, condição de ensaio aqui adotada, o campo elétrico resultante não é suficiente para atingir o ponto de ruptura da sua rigidez dielétrica, mesmo que a sua cristalinidade tenha

aumentado. Também, pode-se inferir sobre a necessidade de presença de um elemento de reforço condutivo na matriz do polímero, pois este irá ativar os processos de transferência de carga através das interfaces reforço-polímero (LEWIS, 1990).

Figura 38. Evolução (a) da corrente vs. tensão aplicada e (b) temperatura de aquecimento elétrico vs. tensão aplicada sobre PLA com grafeno recozidos por (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min nas temperaturas de 90 °C, 100 °C e 120 °C



Na Tabela 16 são compilados os valores da resistência ( $R$ ), da condutividade ( $k$ ) e da resistividade ( $\rho$ ) elétrica das amostras de PLA com grafeno recozidas sob as diferentes condições de tratamento avaliadas. Nota-se claramente que todas as amostras recozidas apresentam menor resistência e resistividade elétrica, e maior condutividade elétrica, quando comparadas à condição de referência. Igualmente, é possível observar também que tanto a resistência quanto a resistividade elétrica reduzem com o aumento do tempo e temperatura de recozimento, e a condutividade aumenta. Esses resultados comprovam que as características elétricas do PLA com grafeno impresso aumentam com aplicação do pós-processamento através de tratamento térmico de recozimento.

Tabela 16. Resistência e condutividade elétrica do PLA com grafeno em função das condições de recozimento.

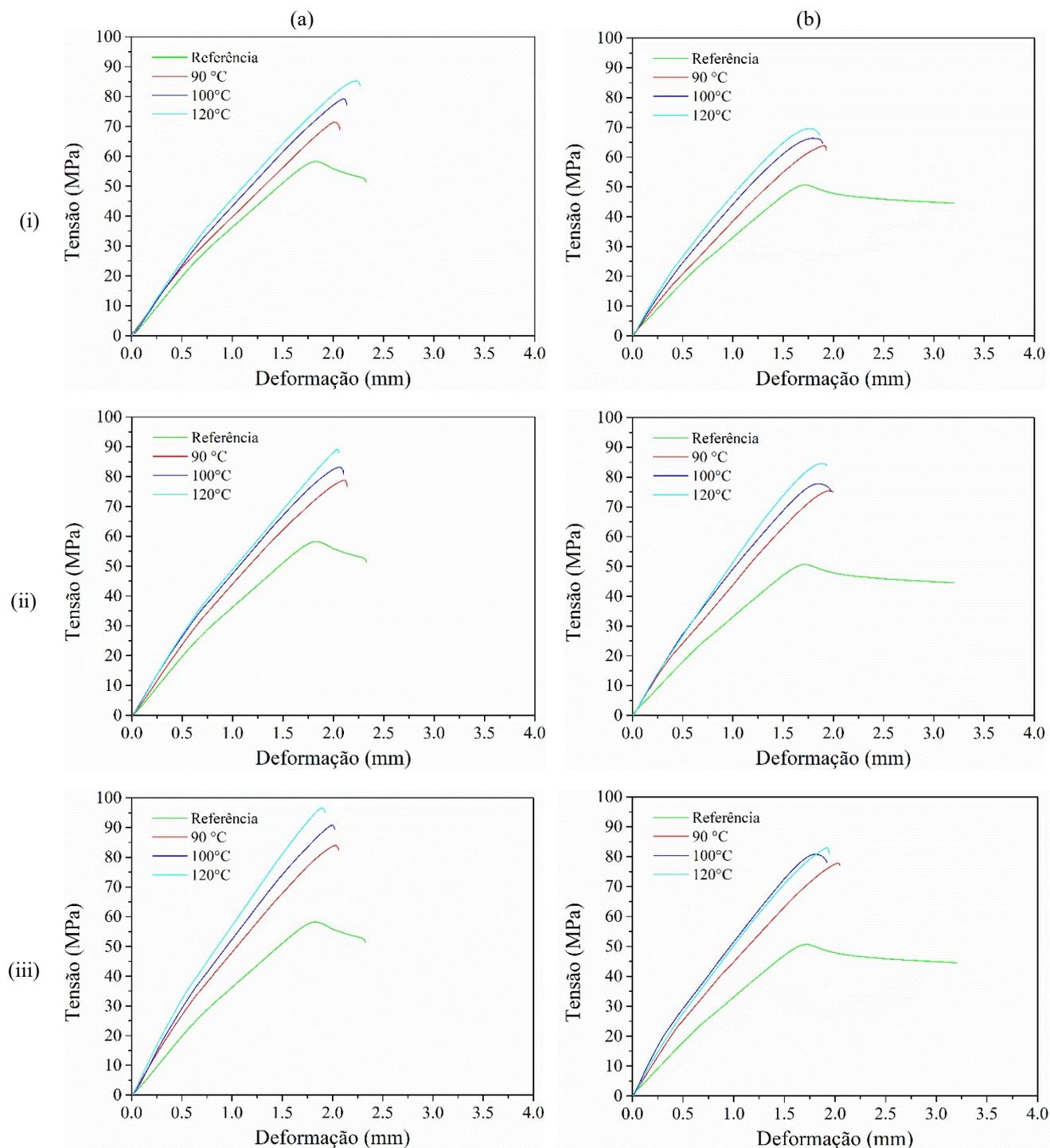
Condições	Resistência elétrica ( $\Omega$ )			Condutividade elétrica ( $\Omega \cdot m^{-1}$ )			Resistividade elétrica ( $\Omega \cdot m$ )		
	60 min	120 min	240 min	60 min	120 min	240 min	60 min	120 min	240 min
90 °C	98,3±6,0	88,7±5,2	82,2±5,5	0,020	0,021	0,023	52,4±3,2	47,3±2,8	43,8±3,0
100 °C	88,5±5,6	79,4±5,1	74,4±4,7	0,022	0,023	0,025	47,2±3,0	42,3±3,7	39,7±2,5
120 °C	77,4±5,7	70,7±4,6	63,8±5,2	0,026	0,026	0,029	41,3±2,9	37,7±2,5	34,0±2,8
Referência	109±9,5			0,017			57,5±4,6		

Fonte: O Autor.

#### 4.2.4 Caracterização mecânica

Na Figura 39 é mostrado um comparativo das curvas tensão-deformação em tração para os corpos de prova de PLA (a) com e (b) sem grafeno recozidos sob as diferentes condições de tratamento avaliadas. Analisando as curvas é possível identificar que o tratamento térmico melhora a resistência à tração ( $\sigma_t$ ), aumenta o módulo de elasticidade ( $E_t$ ) e diminui ligeiramente o alongamento na ruptura ( $\epsilon_t$ ), tanto para o PLA com grafeno quanto para o sem grafeno.

Figura 39. Comparação das curvas tensão-deformação em tração para os corpos de prova de PLA (a) com e (b) sem grafeno recozidos por (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min nas temperaturas de 90 °C, 100 °C e 120 °C.



Fonte: O Autor.

Conforme já demonstrado na literatura por diversos autores, o recozimento produz um aumento significativo da cristalinidade da matriz de PLA, o que, por sua vez, contribui para a melhoria das suas propriedades mecânicas, pois a fase cristalina deste material é mais resistente e rígida do que a sua fase amorfa. Nota-se igualmente que, para ambos os materiais uma maior

temperatura e tempo mais longo de recozimento leva à um efeito mais pronunciado sobre a resposta de  $\sigma_t$ ,  $E_t$  e  $\varepsilon_t$  ao tratamento térmico. O aumento de  $\sigma_t$  e  $E_t$  com o incremento nos valores dos parâmetros supracitados é atribuído ao maior percentual de cristalização obtido sob tais condições de tratamento, conforme demonstrado anteriormente nas Tabela 9 e Tabela 13; e a redução de  $\varepsilon_t$  é creditada à natureza mais frágil dos grandes cristais de esferulito formados (PARK *et al.*, 2004). Alguns autores (HUANG *et al.*, 2015; Nagarajan *et al.*, 2015) relataram um aumento na ductilidade dos polímeros após tratamento térmico, o que foi atribuído à formação de cristais esferulíticos finos. Acredita-se que as condições de tratamento térmico aqui adotadas levaram à um crescimento excessivo dos cristais, reduzindo a plasticidade de ambos os materiais.

Outrossim, durante o recozimento, intensifica-se a difusão molecular entre as sucessivas camadas de material depositadas, melhorando a junção nesta interface e, como resultado, a resistência mecânica do material. O aquecimento e manutenção do polímero amorfo a temperaturas superiores a  $T_g$ , resulta na transição do estado duro e relativamente rígido demonstrado pelo polímero a temperatura ambiente, à um estado mole e "borrachoso" (ALSLEBEN; SCHICK, 1994). Assim, sua viscosidade diminui, o que o torna mais fluido (HART *et al.*, 2020). Este PLA "fluido" molha completamente a interface bicamada, fenômeno que não ocorre suficientemente durante o processo de deposição. Esse estado mais "fluido" do PLA faz com que este experimente um movimento micro browniano da sua cadeia polimérica (ALIHEIDARI *et al.* 2018). Devido a um movimento browniano maior, mais difusão molecular ocorre na interface das camadas. Portanto, as moléculas de PLA se difundem na interface entre as camadas preenchendo os vazios ali existentes. Além disso, com base na teoria da reptação, o tempo de reptação indica o período necessário para um polímero enredar a cadeia polimérica através da interface entre as sucessivas camadas depositadas, e estabelecer contato íntimo entre estas (DE GENNES, 1971). O tempo de reptação do polímero é menor a uma maior temperatura, conforme demonstrado por Hart *et al.* (2018) e Hart *et al.* (2020). Isso significa que, na temperatura de recozimento, o PLA leva menos tempo para enredar suas cadeias poliméricas na interface entre as camadas depositadas. Como resultado, o processo de emaranhamento da cadeia continua por um longo período, o que ajuda a desenvolver uma forte ligação interfacial entre as camadas. Assim, o material recozido atinge uma cura interfacial superior por umedecimento de interface, maior difusão molecular e um processo de emaranhamento de cadeia polimérica mais longo, o que contribui, junto com o aumento da cristalinidade, para a melhoria do seu desempenho mecânico. Da mesma forma, o tempo de

recozimento também tem um impacto significativo na resistência da ligação interfacial, pois a difusão molecular é um fenômeno dependente do tempo.

A análise comparativa das Figura 39a a Figura 39b e dos dados contidos na Tabela 17, mostra que  $\sigma_t$  e  $E_t$  aumentam em uma maior proporção e que  $\varepsilon_t$  reduz em menor escala, para o PLA com grafeno quando comparado ao sem grafeno, quando recozidos sob mesmas condições. Esse resultado indica que a inclusão de grafeno contribui tanto para a resistência quanto para a rigidez e ductilidade. Infere-se que a alta resistência do grafeno combinada com a boa ligação interfacial entre este e a matriz de PLA leva à melhoria mais pronunciada da resistência e do módulo quando comparado àquela do polímero sem os nanoreforços. É importante destacar que devido à alta razão de aspecto dos nanoreforços de grafeno, as propriedades mecânicas do nanocompósito de PLA com grafeno são melhoradas mesmo com teores de reforço muito baixo, como no caso do filamento de PLA grafeno aqui adotado (GAMEZ-PEREZ *et al.*, 2011).

Tabela 17. Compilação do efeito do recozimento sobre as propriedades mecânicas do PLA com e sem grafeno, determinadas a partir da curva tensão-deformação em tração.

Material	Condições de recozimento	$\sigma_t$ (MPa)	$E_t$ (GPa)	$\varepsilon_t$ (%)	$F_{max}$ (N)	Poisson	Tenacidade (J/cm <sup>3</sup> )	
PLA Normal	Referência	49,3±5,2	1,74±0,1	3,36±0,1	888,7±21,2	0,331±0,02	1,112±0,06	
	60 min	90 °C	63,8±2,8	2,03±0,1	1,92±0,2	1.148,4±15,6	0,329±0,01	0,874±0,06
		100 °C	66,3±6,2	2,28±0,1	1,89±0,1	1.193,4±17,2	0,330±0,01	0,866±0,04
		120 °C	69,5±4,0	2,36±0,1	1,85±0,1	1.247,4±9,5	0,328±0,01	0,855±0,09
	120 min	90 °C	75,3±3,7	2,29±0,1	1,99±0,2	1.355,4±21,1	0,329±0,01	0,876±0,06
		100 °C	77,8±5,3	2,48±0,1	1,97±0,2	1.400,0±13,8	0,331±0,01	0,862±0,05
		120 °C	84,6±3,9	2,84±0,1	1,93±0,2	1.522,8±14,4	0,330±0,01	0,810±0,08
	240 min	90 °C	77,7±3,3	2,31±0,1	2,04±0,1	1.398,6±11,8	0,330±0,01	0,743±0,03
		100 °C	80,7±4,1	2,57±0,1	1,92±0,2	1.452,6±19,3	0,328±0,01	0,715±0,03
		120 °C	83,0±2,7	2,59±0,1	1,94±0,1	1.494,0±15,1	0,328±0,01	0,659±0,07
	PLA Grafeno	Referência	57,7±3,3	2,99±0,2	2,29±0,1	1.040,3±5,9	0,314±0,01	0,886±0,05
		60 min	90 °C	71,4±4,7	3,14±0,1	2,06±0,2	1.285,2±16,3	0,312±0,01
100 °C			79,3±3,4	3,46±0,1	2,13±0,1	1.427,4±24,7	0,310±0,01	0,837±0,04
120 °C			85,3±5,5	3,52±0,1	2,27±0,2	1.535,4±18,2	0,312±0,01	0,813±0,06
120 min		90 °C	78,6±2,8	3,59±0,1	2,13±0,1	1.414,8±9,7	0,312±0,01	0,824±0,05
		100 °C	83,1±3,1	3,77±0,1	2,10±0,1	1.495,8±17,1	0,311±0,01	0,806±0,09
		120 °C	89,2±4,3	3,91±0,1	2,05±0,1	1.605,6±23,5	0,310±0,01	0,776±0,03
240 min		90 °C	84,0±1,9	3,85±0,1	2,06±0,2	1.512,0±13,8	0,310±0,01	0,813±0,07
		100 °C	90,8±4,6	4,22±0,1	2,02±0,1	1.634,4±17,9	0,312±0,01	0,766±0,04
		120 °C	96,5±5,1	4,54±0,1	1,92±0,2	1.737,0±19,6	0,313±0,01	0,725±0,08

Fonte: O Autor.

Analisando a Tabela 17, observa-se também que o recozimento não produz alteração no valor do coeficiente de Poisson do PLA impresso com e sem grafeno. Os autores Al-Saleh e Lowther (2011) também relataram a manutenção do valor do coeficiente de Poisson

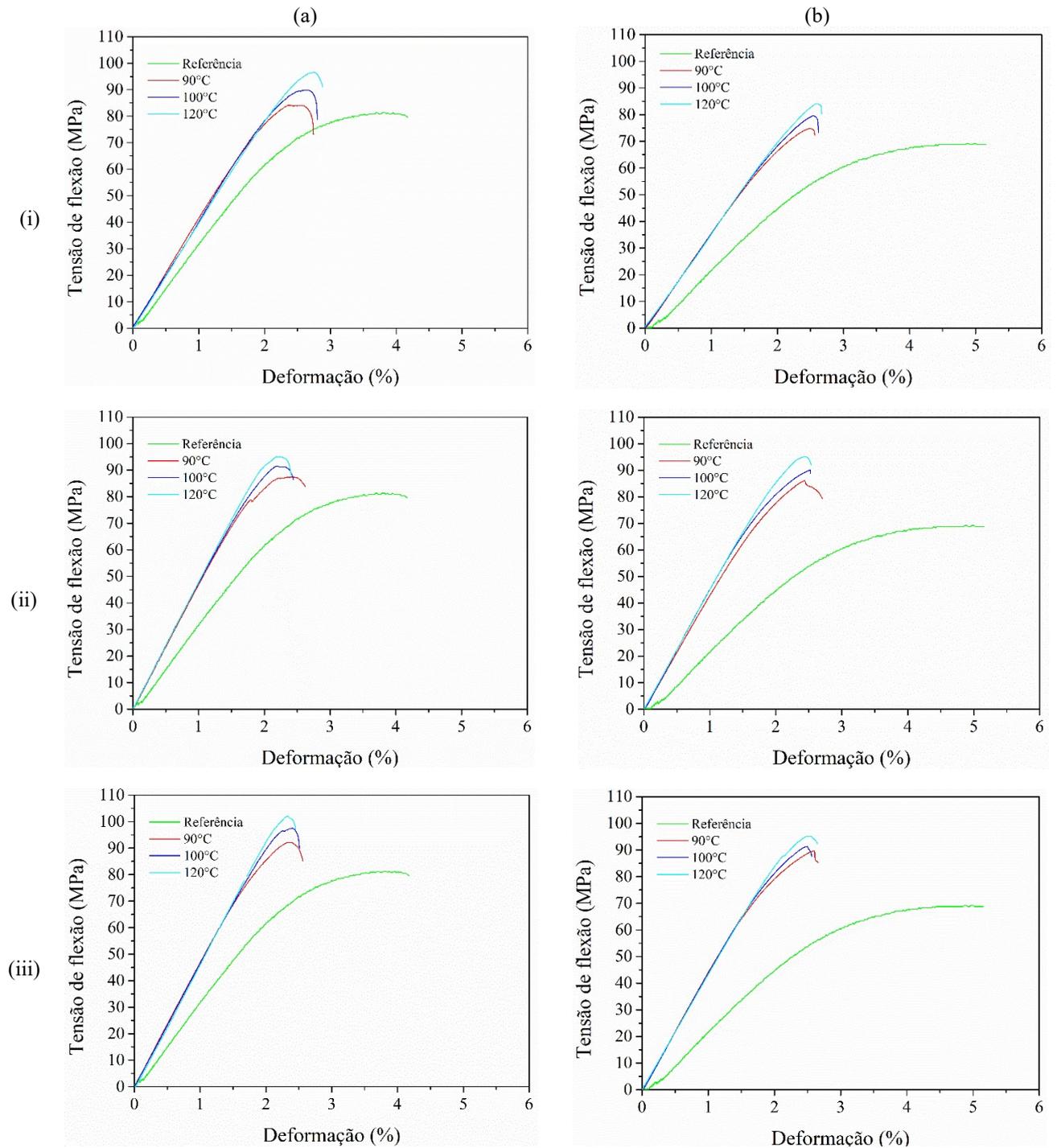
após recozimento do poliestireno. Baseado nos resultados aqui obtidos, naqueles reportados pelos autores supracitados, e da quase inexistência de informações na literatura sobre efeito do recozimento no coeficiente de Poisson de polímeros recozidos, acredita-se que este tratamento não produz efeito sobre essa característica elástica no caso dos polímeros.

Os dados da Tabela 17 mostram ainda que a tenacidade de ambos os materiais reduz como resultado da aplicação do recozimento, e a redução é proporcional ao aumento da temperatura e do tempo de recozimento, e maior para o PLA impresso sem grafeno. O recozimento pode impactar de forma diferente sobre a tenacidade dos polímeros, dependendo das condições específicas de realização do tratamento e das características do polímero em questão. Em alguns casos, o recozimento pode levar a uma redução na tenacidade do polímero. Por exemplo, no estudo de Roh *et al* (2010) foi examinado o efeitos do recozimento em filmes de poliuretano termoplástico. Os resultados indicaram que o recozimento levou a uma redução na tenacidade do material devido à formação de cristais, que podem atuar como locais de concentração de tensões e promover a fratura do material. No entanto, em outros casos, o recozimento pode aumentar a tenacidade do polímero como observado, por exemplo, no estudo de Ji *et al* (2015), onde foi examinada a influência deste tratamento sobre as características mecânicas da poliamida-6 (PA6). Os resultados indicaram que o recozimento aumentou a tenacidade do material devido à melhora da cristalinidade e à eliminação de defeitos estruturais. Há divergências na literatura sobre o efeito do recozimento sobre a tenacidade do PLA. Alguns estudos (JANCAR *et al.*, 2008; WANG; CHUANG, 2004; YU *et al.*, 2009) mostram que o tratamento aumenta a tenacidade, ao passo que outros estudos (ALIHEIDARI; LEE, 2011; LEE *et al.*, 2011; YANG; LU, 2009) evidenciam que o tratamento diminui a tenacidade do PLA. Neste último caso, os autores afirmam que o recozimento reduz a tenacidade do PLA, devido a uma diminuição da mobilidade molecular causada pela cristalização adicional produzida durante o tratamento.

Na Figura 40 é mostrado um comparativo das curvas tensão-deformação em flexão para os corpos de prova de PLA (a) com e (b) sem grafeno recozidos sob as diferentes condições de tratamento avaliadas. A análise das curvas permite inferir que o recozimento produz um aumento no módulo de elasticidade em flexão ( $E_f$ ) e na resistência à flexão ( $\sigma_f$ ), e uma tendência de redução na deformação de flexão ( $\epsilon_f$ ), reproduzindo o mesmo efeito anteriormente observado para o carregamento de tração. Comportamento similar ao aqui observado já foi relatado por outros autores na literatura, dentre os quais Chikkanna *et al.* (2022), Hong *et al.* (2019) e Lluch-Cerezo *et al.* (2022). A justificativa para tal comportamento constitui a mesma previamente detalhada na discussão dos resultados do ensaio de tração (aumento da

crystalinidade dos materiais e o maior emaranhamento das cadeias poliméricas geradas pela difusão molecular).

Figura 40. Comparação das curvas tensão-deformação em flexão para os corpos de prova de PLA (a) com e (b) sem grafeno recozidos por (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min nas temperaturas de 90 °C, 100 °C e 120 °C.



Fonte: O Autor.

Os valores de  $E_f$ ,  $\sigma_f$  e  $\varepsilon_f$  determinados a partir das curvas mostradas na Figura 40 são mostrados na Tabela 18. Observa-se que  $E_f$  aumenta em até 14,0% para o PLA com grafeno e até 22,9% para o PLA sem grafeno. O valor de  $\sigma_f$ , por sua vez, aumenta em até 25,2% para o PLA com grafeno e até 38,4% para o PLA sem grafeno. O valor de  $\varepsilon_f$ , em contrapartida, reduz em até 40,7% para o PLA com grafeno e até 51,5% para o PLA sem grafeno. Esses dados corroboram àqueles já apresentados para o ensaio de tração, de que o recozimento aumenta a resistência mecânica do material e reduz a sua plasticidade.

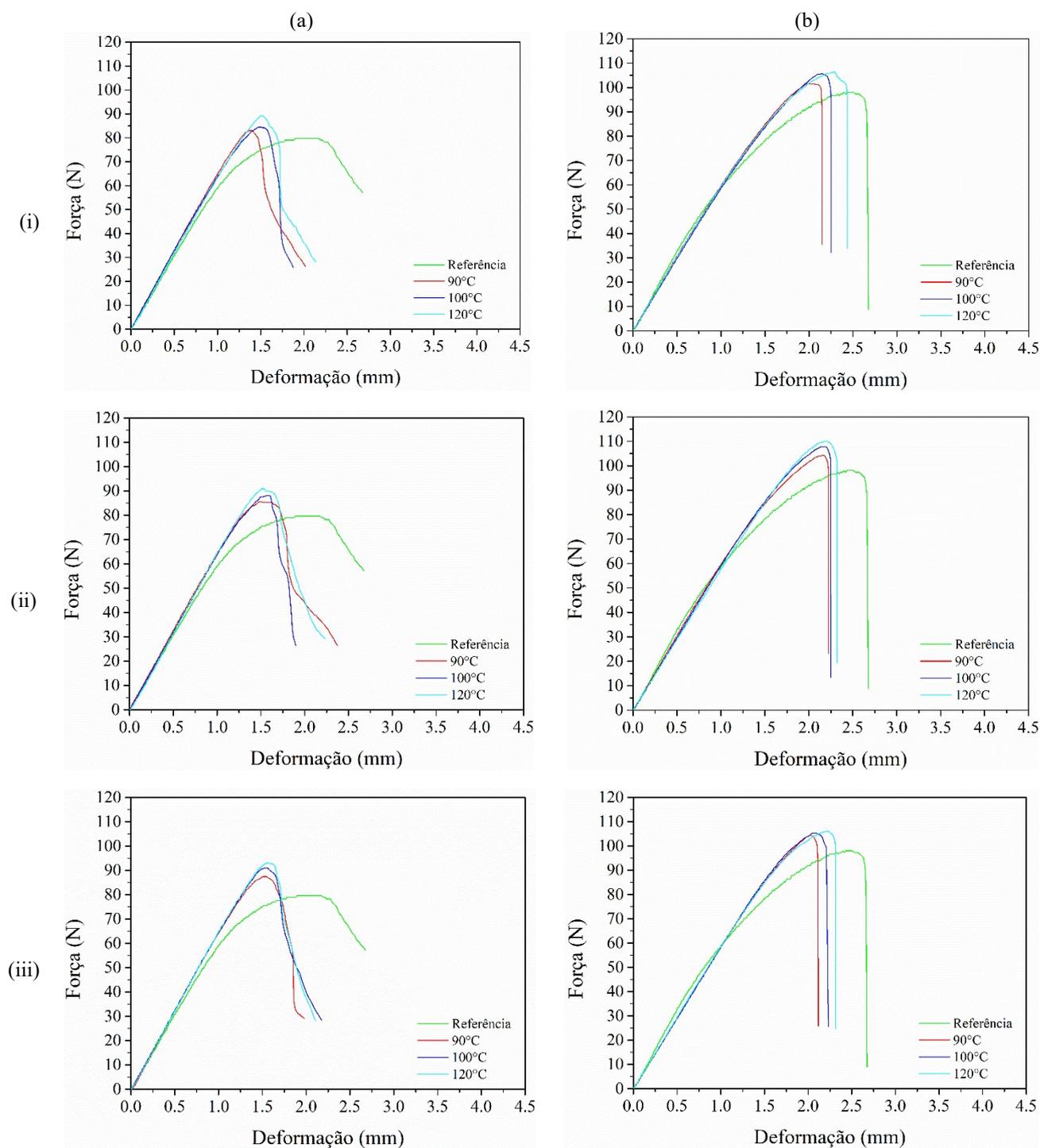
Tabela 18. Compilação do efeito do recozimento sobre as propriedades mecânicas do PLA com e sem grafeno, determinadas a partir da curva tensão-deformação em flexão.

Material	Condições de recozimento	$\sigma_f$ (MPa)	$E_f$ (GPa)	$\varepsilon_f$ (%)	
PLA Normal	Referência	68,80±3,70	2,27±0,47	5,13±0,05	
	60 min	90 °C	74,83±2,18	2,71±0,76	2,55±0,12
		100 °C	79,39±1,81	2,76±0,55	2,54±0,08
		120 °C	84,06±4,95	2,79±0,39	2,49±0,06
	120 min	90 °C	86,07±3,76	2,67±0,80	2,69±0,11
		100 °C	89,94±3,70	2,66±0,66	2,52±0,10
		120 °C	95,05±4,35	2,70±0,30	2,53±0,5
	240 min	90 °C	89,50±3,31	2,62±0,12	2,64±0,09
		100 °C	93,15±3,37	2,66±0,52	2,56±0,12
		120 °C	95,23±2,37	2,74±0,18	2,55±0,06
	PLA Grafeno	Referência	81,31±4,08	3,07±0,13	4,12±0,10
		60 min	90 °C	83,97±4,25	3,24±0,26
100 °C			89,78±3,26	3,37±0,27	2,80±0,11
120 °C			96,46±5,29	3,46±0,26	2,86±0,08
120 min		90 °C	87,48±1,01	3,34±0,44	2,49±0,06
		100 °C	91,39±3,85	3,44±0,36	2,44±0,08
		120 °C	95,03±5,62	3,48±0,40	2,52±0,09
240 min		90 °C	92,16±5,85	3,34±0,28	2,56±0,09
		100 °C	97,38±2,25	3,43±0,19	2,54±0,03
		120 °C	101,8±3,75	3,50±0,14	2,55±0,12

Fonte: O Autor.

Na Figura 41 são mostradas curvas de carga-deslocamento obtidas a partir dos ensaios de flexão por três pontos realizados nos corpos de prova padrão SENB impressos a partir de PLA (a) com e (b) sem grafeno, após recozimento sob as diferentes condições de tratamento aqui avaliadas. Comparando-se o perfil das curvas com aquela do material de referência, verifica-se claramente para ambos os materiais, uma modificação no comportamento destas após a realização do tratamento térmico. Nota-se que as mesmas deslocam-se para valores maiores de força e menores de deformação, evidenciando um claro aumento de resistência mecânica e redução de plasticidade.

Figura 41. Comparação das curvas carga-deslocamento em ensaios de flexão por três pontos do corpo de prova padrão SENB, para os corpos de prova de PLA (a) com e (b) sem grafeno recozidos por (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min nas temperaturas de 90 °C, 100 °C e 120 °C.



Fonte: O Autor.

Na Tabela 19 estão compilados os valores de energia necessária para iniciar uma fratura ( $J$ ) e fator de intensidade de tensão ( $K$ ), das amostras ensaiadas após serem submetidas ao recozimento sob as diferentes condições de temperatura e tempo. Analisando os dados da

Tabela 19 percebe-se que tanto  $J$  quanto  $K$  aumentam com a temperatura e o tempo de recozimento, evidenciando uma melhoria na tenacidade à fratura do PLA impresso com e sem grafeno após tratamento térmico. Esse comportamento é creditado ao efeito combinado de umedecimento da interface e desenvolvimento de cristalinidade (HART *et al.*, 2020). Conforme discutido no início desta seção, como efeito da manutenção do material nas temperaturas de recozimento, tem-se um aumento no contato interfacial entre as camadas depositadas, eliminando as fracas interfaces interlaminares típicas do processo de manufatura aditiva por FFF. Observa-se igualmente que aumento da cristalinidade com a temperatura e tempo de recozimento (previamente desmonstrado e discutido nas seções 4.2.1 e 4.2.2), impacta positivamente sobre o comportamento à fratura dos materiais avaliados.

Tabela 19. Compilação do efeito do recozimento sobre as propriedades mecânicas do PLA com e sem grafeno, determinadas a partir do ensaio de flexão por três pontos do corpo de prova padrão SENB.

Material	Condições de recozimento	$J$ (KJ·m <sup>2</sup> )	$K$ (MPa·m <sup>1/2</sup> )	
PLA Normal	Referência	1,60±0,13	1,56±0,13	
	60 min	90 °C	12,85±2,09	14,63±0,11
		100 °C	13,84±3,16	17,71±0,08
		120 °C	15,82±2,81	20,92±0,16
	120 min	90 °C	13,65±3,11	17,53±0,09
		100 °C	14,04±3,90	19,55±0,11
		120 °C	14,76±2,51	23,53±0,14
	240 min	90 °C	12,45±3,18	16,14±0,18
		100 °C	13,63±3,33	19,62±0,15
		120 °C	14,55±2,93	21,11±0,11
	PLA Grafeno	Referência	1,41±2,84	2,34±0,14
		60 min	90 °C	9,23±3,31
100 °C			9,28±4,05	17,66±0,09
120 °C			10,58±3,61	20,63±0,15
120 min		90 °C	9,69±2,34	19,27±0,13
		100 °C	11,89±4,14	24,81±0,11
		120 °C	11,52±3,71	24,91±0,13
240 min		90 °C	10,24±2,82	21,80±0,10
		100 °C	11,18±3,12	26,13±0,06
		120 °C	11,03±3,07	27,75±0,11

Fonte: O Autor.

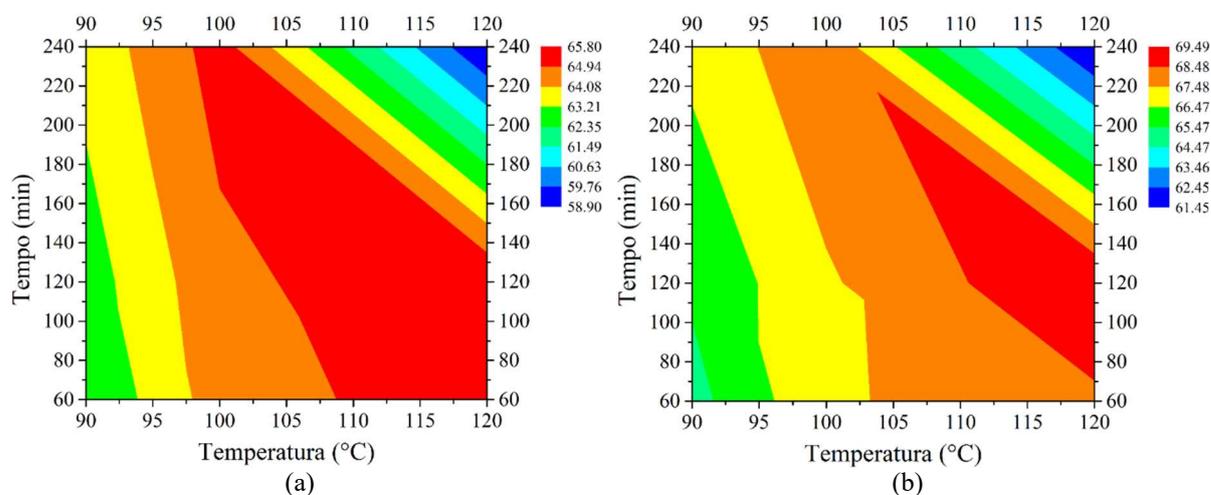
Na Figura 42 é evidenciada a evolução da energia de impacto com a temperatura e tempo de recozimento para o PLA impresso (a) com e (b) sem grafeno, ao passo que a Tabela 20 mostra os valores médios de energia de impacto e seu desvio padrão. A análise da Figura 42 e dos dados contidos na Tabela 20 permite inferir que a resistência ao impacto do PLA com e sem grafeno cresce com a temperatura e tempo de recozimento, apresentando uma tendência de

decréscimo para a condição de 240 min a 120 °C. Fazendo uma analogia com os resultados de Bai *et al.* (2012) e Park *et al.* (2004), tal acréscimo pode ser creditado ao aumento do grau de cristalinidade da matriz polimérica, o qual foi confirmado nos dados de DRX e DSC apresentados anteriormente.

É notável enfatizar a contribuição tecnológica deste resultado, uma vez que uma das principais limitações do emprego do PLA é sua baixa resistência ao impacto. Destaca-se também que esse não é um comportamento padrão na literatura, pois um resultado antagônico foi demonstrado por Nagarajan *et al.* (2016). Os referidos autores mostraram que o aumento da cristalinidade gera polímeros mais densos e quebradiços e, conseqüentemente, com menor resistência ao impacto. A afirmação dos autores supracitados é suportada pelo argumento de que os cristalitos formados durante recozimento, correspondem a concentradores de tensão sendo os responsáveis pela redução da resistência ao impacto. Bayart *et al.* (2022), por sua vez, mostraram em seus resultados que o recozimento não produz qualquer efeito sobre a resistência ao impacto do PLA. É importante frisar que os mecanismos de aumento da resistência ao impacto do PLA após o recozimento não são completamente compreendidos na literatura. Neste sentido, a única explicação encontrada foi a de Park *et al.* (2004), os quais sugeriram que o espalhamento das trincas ao encontrar os cristalitos proporcionaria uma redistribuição de tensões; e assim, o fenômeno da microfissuração ocorreria ao longo da interface do cristalito, proporcionando a dissipação da energia à frente da trinca antes da ocorrência da sua propagação catastrófica, contribuindo para o aumento da resistência ao impacto.

Por fim, baseando-se nos resultados de Handwerker *et al.* (2021), acredita-se que a redução da energia de impacto para altas temperaturas e demasiados tempos de recozimento esteja vinculada à formação de microvazios nos corpos de prova em decorrência da sua densificação, os quais atuam como concentradores de tensão na interface entre as camadas (efeito entalhe), atuando como iniciadores de trincas e causando a falha prematura da peça.

Figura 42. Evolução da energia de impacto para o PLA (a) com e (b) sem grafeno em função da temperatura e tempo de recozimento.



Fonte: O Autor.

A comparação entre os valores de energia de impacto para o PLA impresso com e sem grafeno apresentados na Tabela 20, mostra uma equivalência entre esses. Confrontando-se os valores antes e após recozimento, observa-se que o aumento da energia de impacto é substancialmente maior para o caso do PLA impresso com grafeno quando confrontado ao sem grafeno. Esse resultado pressupõe que o efeito do aumento de resistência ao impacto produzido pelo acréscimo no grau de cristalinidade se sobrepõe ao efeito de concentração de tensão causado pelos nanoreforços de grafeno. Além disso, o maior grau de cristalinidade observado para as amostras de PLA impressas com grafeno não aumentou sua resistência ao impacto além daquela demonstrada pelas amostras de PLA impressas sem grafeno, sugerindo que há um limite superior de aumento de resistência ao impacto produzido aumento do domínio cristalino causado pelo recozimento.

Tabela 20. Valores médios e percentuais de aumento da energia de impacto das amostras de PLA impressas com e sem grafeno, em função da temperatura e tempo de recozimento.

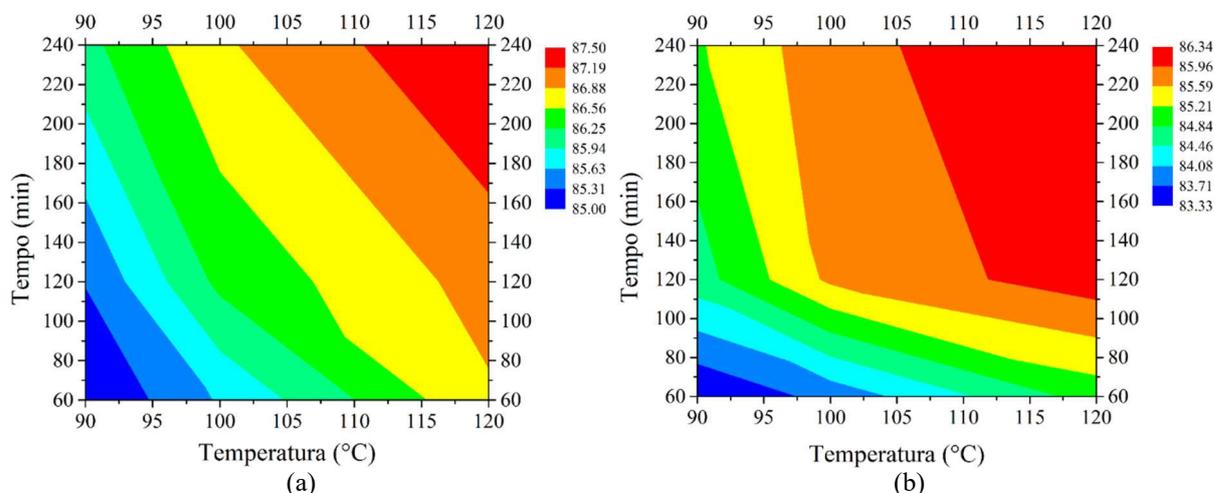
		PLA com grafeno			PLA sem grafeno		
Condições		60 min	120 min	240 min	60 min	120 min	240 min
Energia de impacto	90 °C	62,4±9,5	62,8±8,3	63,5±7,8	65,1±7,3	65,6±6,6	66,75±7,1
	100 °C	64,5±8,2	64,7±7,9	65,3±10,2	67,3±8,9	67,3±7,8	68,25±7,9
	120 °C	65,5±8,3	65,8±6,7	58,9±10,4	68,2±8,4	69,5±9,3	61,45±9,7
	Referência	23,38 ± 2,12			40,78 ± 2,24		

Fonte: O Autor.

O aspecto dos corpos de prova de PLA impresso com e sem grafeno recozidos sob diferentes temperaturas e tempos de tratamentos, e de suas superfícies de fratura, após realização dos ensaios de tração, flexão e impacto; são similares àqueles mostrados anteriormente na seção 4.1.4 para as amostras de referência. Isso demonstra que o tratamento de recozimento sob as condições aqui adotadas, para os materiais aqui empregados, não produz alteração sobre os mecanismos de fratura atuantes sob as solicitações mecânicas aplicadas. Entretanto, como tais análises foram realizadas adotando um estereomicroscópio, é necessário aprofundar tais caracterizações utilizando microscopia eletrônica de varredura, a fim de melhor entender os micromecanismos atuantes nestes casos.

Na Figura 43 é mostrado a evolução da dureza na escala Shore D com a temperatura e tempo de recozimento para o PLA impresso (a) com e (b) sem grafeno. Verifica-se claramente um aumento da dureza com o incremento do tempo e temperatura de recozimento. Comparando-se os resultados obtidos para ambos os materiais é possível perceber que, embora próximos, os valores médios de dureza do PLA impresso com grafeno (Figura 43a) para todas as condições avaliadas, são sempre maiores que àqueles do PLA impresso sem grafeno (Figura 43b). Supõem-se neste caso que a maior dureza não possa ser creditada à redução da plasticidade e ao aumento da rigidez produzidos pelo nanoreforço; mas sim ao fato deste influenciar sobre a nucleação da matriz polimérica durante o recozimento, incrementando a sua taxa de nucleação e aumentando o domínio cristalino. Tal afirmação é corroborada pelos resultados já apresentados na literatura por Batista *et al.* (2016), Colombo *et al.* (2023), Díez-Pascual e Díez-Vicente (2015), Doumeng *et al.* (2021), Rong *et al.* (2001), entre outros. Entretanto, vale salientar que o emprego de um volume demasiado de carga de nanoreforço tem efeito adverso, retardando a taxa de cristalização da matriz polimérica, conforme mostrado por Díez-Pascual e Díez-Vicente (2015). Por outro lado, o aumento da dureza com o tempo e temperatura de recozimento é creditado ao maior grau de cristalinidade alcançado, conforme demonstrado anteriormente nos resultados de DRX e DSC.

Figura 43. Evolução da dureza na escala Shore D para o PLA (a) com e (b) sem grafeno em função da temperatura e tempo de recozimento.



Fonte: O Autor.

Na Tabela 21 são indicados os valores médios de dureza Shore D e seu desvio padrão. Confrontando-se os valores de dureza medidos antes e após recozimento em ambos os materiais, observa-se que sob uma mesma condição de tempo e temperatura de tratamento; o incremento de dureza do PLA impresso sem grafeno é muito superior quando comparado àquele do PLA impresso com grafeno. Além disso, comparando-se os valores de dureza junto com o seu desvio padrão, para ambos os materiais submetidos à uma mesma condição de recozimento, nota-se que estes são bastante próximos. Com base nisso, pode-se supor que o aumento da dureza produzido pelo incremento do grau de cristalinidade, se sobrepõem ao efeito gerado pelo nanoreforço. Supõem-se também que há um limite superior para o acréscimo de dureza por aumento do domínio cristalino gerado pelo tratamento térmico, o qual independe da existência de reforços na matriz polimérica.

Tabela 21. Valores médios e percentuais de aumento da dureza Shore D das amostras de PLA impressas com e sem grafeno, em função da temperatura e tempo de recozimento.

Dureza	Condições	PLA com grafeno			PLA sem grafeno		
		60 min	120 min	240 min	60 min	120 min	240 min
	90 °C	85,0±1,2	85,3±1,5	86,1±0,7	83,3±1,3	84,6±0,5	85,1±1,3
	100 °C	85,6±1,0	86,3±0,8	86,8±0,7	83,8±0,7	85,1±0,7	85,8±0,9
	120 °C	86,8±0,7	87,0±1,0	87,7±0,5	85,0±0,6	86,16±1,1	86,5±0,5
	Referência		77,4 ± 3,78			57,7 ± 4,23	

Fonte: O Autor.

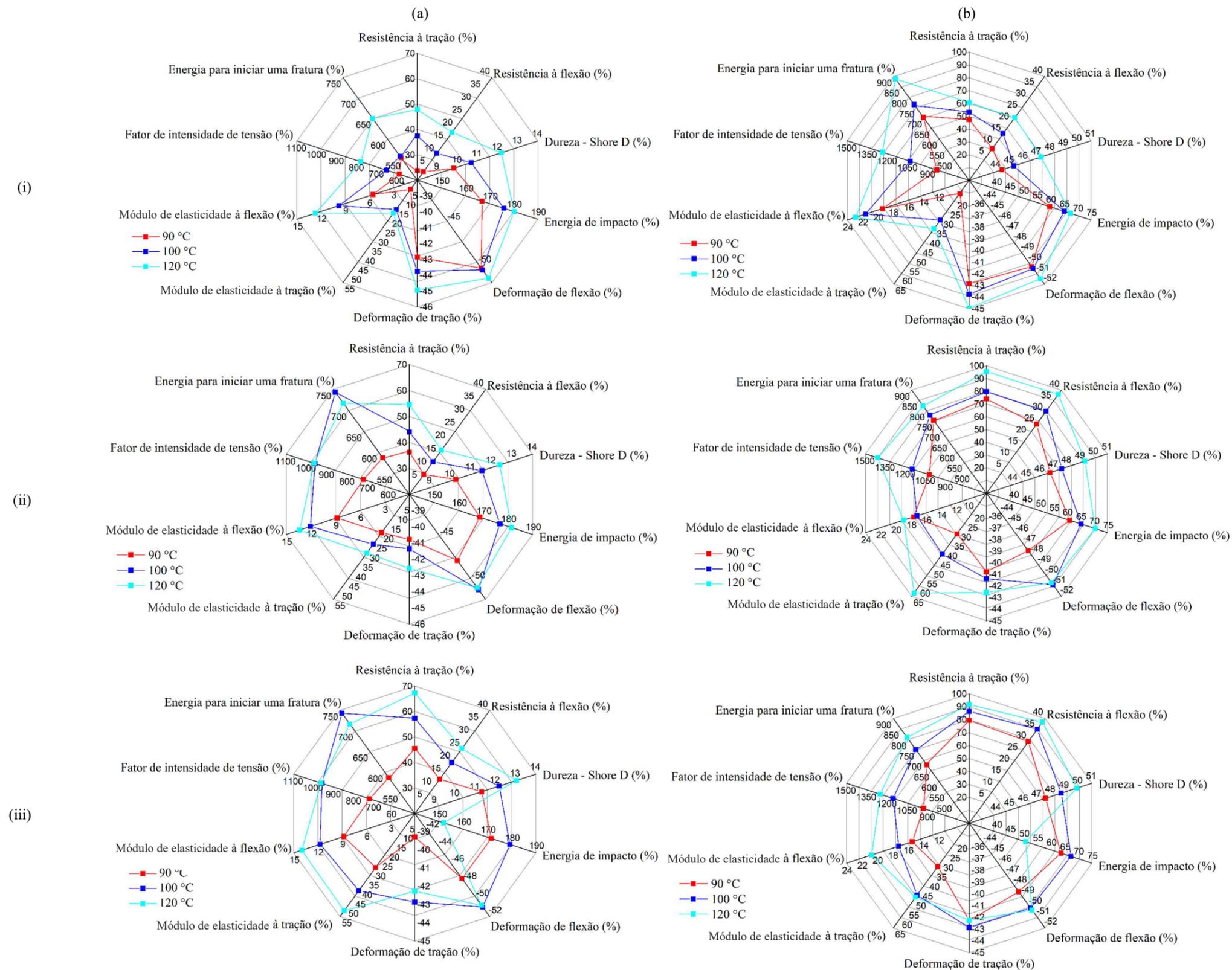
Na Figura 44 são mostrados os diagramas de radar comparando os valores dos percentuais de variação das características mecânicas medidas a partir dos diferentes ensaios realizados, nas amostras de PLA (a) com e (b) sem grafeno recozidas por (i) 60, (ii) 120 e (iii) 240 min nas temperaturas de 90, 100 e 120 °C<sup>6</sup>. Confrontando o efeito das variáveis do tratamento de recozimento separadamente para cada material, observa-se que a influência destas sobre o desempenho mecânico é o mesmo: o aumento da temperatura e do tempo produzem um acréscimo nos valores da resistência mecânica à tração, flexão, impacto, fratura (sensibilidade ao entalhe) e deformação localizada (dureza), e uma redução na sua plasticidade sob tração e flexão.

Avaliando separadamente o seu efeito sobre a resposta de cada material ao tratamento térmico, observa-se que os percentuais de incremento da resistência mecânica sob as diferentes solicitações avaliadas são maiores no caso do PLA sem adição de grafeno. Os valores dos percentuais de decréscimo na plasticidade, em contrapartida, são equivalentes para ambos os materiais. Esse resultado, conforme já discutido anteriormente, evidencia que para as propriedades mecânicas o efeito da cristalização produzida pelo tratamento se sobrepõe ao efeito produzido pelo reforço de grafeno. Também, tal resultado indica que o aumento da cristalinidade tem efeito finito sobre as propriedades mecânica, já que para determinadas condições de recozimento, embora se tenha observado um maior incremento da cristalinidade para o PLA impresso com grafeno, os valores de suas características mecânicas foram equivalentes àsquelas do PLA impresso sem grafeno.

---

<sup>6</sup> Sinal negativo (-) indica que o tratamento produzir uma redução no valor da característica mecânica determinada.

Figura 44. Comparação dos percentuais de variação das propriedades mecânicas do PLA (a) com e (b) sem grafeno em função da temperatura e tempo de recozimento de (i) 60 min, (ii) 120 min e (iii) 240 min.



Fonte: O Autor.

#### 4.2.5 Conclusões parciais da seção

A partir dos resultados das caracterizações química, elétrica, térmica e mecânica realizadas no PLA com e sem grafeno submetidos ao tratamento térmico de recozimento, pode-se concluir que:

- A caracterização por FTIR mostrou que o recozimento não induz qualquer alteração nos grupos funcionais que integram ambos os materiais, indicando que suas estruturas são constituídas pelos mesmos compostos. Os espectros FTIR revelam uma redução da intensidade de absorção dos picos relacionados ao grupo OH, e um acréscimo para os picos relativos aos grupos C=O e C-O-C. No primeiro caso, a modificação provavelmente está vinculada com as alterações produzidas pelo tratamento nas propriedades físicas de ambos os materiais; e no segundo caso, ao aumento da sua estabilidade térmica;
- A caracterização por DRX evidenciou que as amostras recozidas de PLA com e sem grafeno tornaram-se semicristalinas após o tratamento. Foram observados picos com ângulos de reflexão  $2\theta$  de  $16,8^\circ$ ,  $19,2^\circ$  e  $23^\circ$ , os quais se referem a forma cristalina  $\alpha$ ;
- A caracterização por DSC confirma que o recozimento induz a cristalização parcial do PLA com e sem grafeno, a qual é crescente com os valores de temperatura e tempo de tratamento. Indicam ainda um aumento nas temperaturas de transição vítrea e de fusão. Em ambas as observações, os maiores incrementos foram identificados para o PLA com adição de grafeno;
- A caracterização por TGA e dTG evidenciam um incremento no grau de estabilidade térmica, nesta ordem, de até 5,0% e 4,6% para o PLA com e sem grafeno. Estes resultados também mostram que a degradação térmica de ambos os materiais se processa em um único estágio;
- A caracterização do comportamento elétrico mostra que o maior ordenamento cristalino na interface grafeno/PLA diminui a resistência de contato, reduzindo o espalhamento de elétrons e, em consequência, aumentando a condutividade elétrica do material. A maior condutividade elétrica pode também ser creditada à redução de vazios em sua estrutura;
- Os resultados dos ensaios mecânicos revelam que o recozimento produz um aumento nas resistências e módulo de elasticidade à tração e flexão do PLA impresso com e sem grafeno, e uma diminuição no seu alongamento na ruptura por tração e flexão, e na sua tenacidade. Em ambos os casos, os efeitos observados são tanto maiores quanto maior for os valores de temperatura e tempo de recozimento;

- Os resultados dos ensaios de flexão por três em corpos de prova padrão SENB indicam que a crescente cristalinidade diminui a sensibilidade ao entalhe do PLA impresso com e sem grafeno, confirmando sua maior resistência à fratura;
- Os resultados do ensaio de impacto mostraram que o recozimento produz um considerável aumento na energia de impacto dos corpos de prova de PLA impressos com e sem grafeno, a qual cresce com a temperatura e tempo de recozimento sendo o maior incremento observado para o PLA impresso com grafeno. Em temperaturas demasiadamente altas e tempos muito prolongados de recozimento, no entanto, a coalescência de microporos como consequência da densificação produzida pelo tratamento térmico, exibe uma tendência de redução da resistência ao impacto;
- Os resultados das medidas de dureza Shore D provaram que o recozimento aumenta a dureza tanto do PLA impresso com grafeno quanto sem grafeno, sendo o incremento tanto maior quanto maior a temperatura e o tempo de recozimentos, e superior no caso das amostras de PLA impressas sem grafeno;
- A equivalência entre os valores de energia de impacto e dureza para o PLA impresso com e sem grafeno após recozimento sob uma mesma condição de tratamento, indica que o aumento da resistência ao impacto e dureza produzidos pelo incremento do grau de cristalinidade, se sobrepõem ao efeito de concentração de tensão causado pelo nanoreforço de grafeno no caso do ensaio de impacto, e de aumento de resistência no caso das medidas de dureza. Esses resultados também sugerem que há um limite superior para o acréscimo de resistência ao impacto e dureza como resultado do aumento do domínio cristalino gerado pelo recozimento;
- A análise fractográfica realizada nos corpos de prova após ensaio de tração, flexão e impacto, indica que o recozimento não altera o mecanismo de fratura no PLA impresso com e sem grafeno; e,
- O papel do recozimento sobre a variação das características mecânicas é distinto entre os diferentes ensaios adotados para sua caracterização. No caso do ensaio de impacto e das medições de dureza, foi observado que o acréscimo na energia de impacto e dureza Shore D em razão do aumento do domínio cristalino se sobrepõem ao efeito do reforço produzido pelo grafeno; e que há um limite superior para o incremento produzido pela cristalinidade. Tais comportamentos não foram observados no caso das características mecânicas determinadas pelos demais ensaios (tração, flexão e sensibilidade ao entalhe).

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1 CONCLUSÕES

A partir das caracterizações realizadas no PLA com e sem grafeno na forma “como depositado”, pode-se concluir que:

- As caracterizações químicas realizadas confirmaram a presença de grafeno no filamento nanoreforçado, e indicam que este não interagiu quimicamente com a matriz de PLA. Os resultados destas caracterizações também indicam um baixo grau de cristalinidade tanto para o PLA com grafeno quanto para o sem grafeno;
- No que se refere às características térmicas, a adição de grafeno ao PLA produz uma redução na sua temperatura de transição vítrea e entalpia de cristalização, um aumento nas suas temperaturas de fusão, cristalização e degradação térmica, além de aumentar a sua entalpia de fusão e sua cristalinidade;
- No que diz respeito às características elétricas, a adição de grafeno funcionaliza o PLA tornando-o um semicondutor de eletricidade, uma vez que o PLA sem grafeno se mostrou isolante elétrico; e,
- Em relação às características mecânicas, a adição de grafeno ao PLA produz um aumento da sua resistência e módulo de elasticidade à tração e flexão, e na sua dureza; porém reduz a sua deformação de tração e flexão, e sua resistência à fratura.

A partir das caracterizações realizadas no PLA com e sem grafeno após tratamento de recozimento, pode-se concluir que:

- As caracterizações químicas mostram que o recozimento não produz qualquer modificação na composição química de ambos os materiais, porém gera alterações de ordem estrutural, transformando suas estruturas de totalmente não cristalina (amorfa) para semicristalina;
- A caracterização das propriedades térmicas evidencia que o acréscimo da temperatura e do tempo de recozimento no intervalo avaliado, produz um incremento no grau de cristalinidade de ambos os materiais. Os resultados mostram ainda que o tratamento também produz um ligeiro aumento no grau de estabilidade térmica dos materiais;
- A caracterização do comportamento elétrico mostra que o incremento do grau de cristalinidade produzido pelo recozimento, aumenta a condutividade elétrica e térmica do PLA com grafeno. Em contrapartida, o PLA sem grafeno não tem seu comportamento isolante modificado pelas transformações estruturais produzidas pelo tratamento; e,

- A caracterização do comportamento mecânico indica que o recozimento aumenta a resistência à tração, à flexão, ao impacto, à fratura e a dureza do PLA impresso com e sem grafeno, mas reduz a sua plasticidade. Observou-se também que o tratamento térmico não tem efeito sobre os mecanismos de fratura mecânica.

## 5.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A execução desta pesquisa contribuiu para o entendimento do efeito do recozimento sobre as propriedades químicas, térmicas, elétricas e mecânicas do PLA impresso com e sem grafeno. Porém produziram novas indagações, as quais poderão ser investigadas a fim de ampliar o entendimento sobre o assunto. Neste sentido, abaixo são listadas algumas sugestões de trabalhos adicionais no tema:

- Realizar a caracterização da microestrutura de ambos os materiais, afim de verificar a veracidade do suposto crescimento da esferulita com as condições de recozimento;
- Determinar as constantes cinéticas relacionadas à cristalização do PLA impresso com e sem grafeno, correlacionando-as com os parâmetros de tratamento;
- Quantificar o efeito do recozimento sobre as características dimensionais e geométricas dos corpos de prova de PLA com e sem grafeno, e sobre a sua massa e densidade;
- Avaliar o efeito do recozimento sobre as características de biocompatibilidade e biodegradabilidade do PLA impresso com e sem grafeno;
- Empregar microscopia eletrônica de varredura para aprofundar a investigação dos mecanismos de falha atuantes, para confirmar as afirmações aqui realizadas;
- Avaliar o efeito do recozimento sobre a resistência à fadiga, à torção e ao desgaste do PLA impresso com e sem grafeno;
- Avaliar o efeito da realização do tratamento térmico sob condições de temperatura (resfriamento rápido em água) e de normalização (resfriamento ao ar);
- Avaliar o efeito da realização do recozimento em leito de pó (comumente emprega-se sal), em ambiente úmido (imerso em água) e sob atmosfera controlada;
- Avaliar a resposta ao recozimento do PLA enriquecido com outros tipos de reforços (fibras de carbono, serragem, cobre, etc.); e,
- Propor e avaliar novas rotas de pós-processamento, como a utilização de campos elétricos ou magnéticos para o recozimento de polímeros com reforços que lhes conferem características elétricas e magnéticas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akhoundi B., Nabipour M., Hajami F., Shakoory D. An Experimental Study of Nozzle Temperature and Heat Treatment (Annealing) Effects on Mechanical Properties of High-Temperature Polylactic Acid in Fused Deposition Modeling. *Polymer Engineering and Science* (2020) 1-9. Doi: 10.1002/pen.25353.
- Aliheidari S.R., Lee S.Y. Effect of annealing on the mechanical properties of injection molded polylactic acid parts, *Journal of Materials Processing Technology* 211 (2011) 1544-1549.
- Aliheidari N., Christ J., Tripuraneni R., Nadimpalli S., Ameli A., Interlayer adhesion and fracture resistance of polymers printed through melt extrusion additive manufacturing process, *Materials Design* 156 (2018) 351–361. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.07.001>.
- Al-Saleh F.M., Lowther T.M. Effect of annealing on the mechanical behavior of high-impact polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science* 119 (2011) 3466-3475. Doi: 10.1002/app.33067.
- Alsleben M., Schick C. The melting of polymers - a three-phase approach, *Thermochimica Acta* 238 (1994) 203–227. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(94\)85211-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(94)85211-1)
- Aly A.A. Heat Treatment of Polymers: A Review. *International Journal of Materials Chemistry and Physics* 1 (2015) 132-140. Doi:
- Amza C.H., Zapciu A., Constantin G., Baciu F., Vasile M.I. Enhancing Mechanical Properties of Polymer 3D Printed Parts. *Polymers* 13 (2021) 562. Doi: <https://doi.org/10.3390/polym13040562>.
- Arifvianto B., Wirawan Y.B., Salim U.A., Suyitno S. and Mahardika M. Effects of extruder temperatures and raster orientations on mechanical properties of the FFF-processed polylactic-acid (PLA) material, *Rapid Prototyping Journal* 27 (2021) 1761-1775. Doi: <https://doi.org/10.1108/RPJ-10-2019-0270>.
- Asano T., Balta Calleja F.J., Flores A., Tanigaki M., Mina M.F., Sawatari C., Itagaki H., Takahashi H., Hatta, I. Crystallization of Oriented Amorphous Poly(ethylene terephthalate) as revealed by X-ray Diffraction and Microhardness. *Polymer* 40 (1999) 6475–6484. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00839-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00839-8).
- ASTM F2792: Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies. 2015. MATEC Web of Conferences 264 (2019) 02001. Doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201926402001>
- Avila E., Eo J., Kim J., Kim N.P. Heat Treatment Effect on Mechanical Properties of 3D Printed Polymers.
- Bai H., Xiu H., Gao J., Deng H., Zhang Q., Yang M., Fu Q. Tailoring Impact Toughness of Poly(l-lactide)/Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PLLA/PCL) Blends by Controlling Crystallization of PLLA Matrix. *ACS Applied Materials & Interfaces* 4 (2012) 897–905. Doi: <https://doi.org/10.1021/am201564f>.

Bala A.S., Wahab S.B., Ahmad M.B. Elements and materials improve the FDM products: a review. *Advanced Engineering Forum* 16 (2016) 33-51. Doi: 10.4028/www.scientific.net/AEF.16.33.

Barkhad M.S., Abu-Jdayil B., Mourad A.H.I., Iqbal M.Z. Thermal Insulation and Mechanical Properties of Polylactic Acid (PLA) at Different Processing Conditions. *Polymers* 12 (2020) 2091. Doi: <https://doi.org/10.3390/polym12092091>.

Batista N.L., Olivier P., Bernhart G., Rezende M.C., Botelho E.C. Correlation between degree of crystallinity, morphology and mechanical properties of PPS/carbon fiber laminates. *Materials Research* 19 (2016) 195–201. Doi: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0453>

Bayart M., Foruzanmehr R., Vuillaume P.Y., Ovlaque P., Robert M., Elkoun S. Poly(lactic acid)/flax composites: effect of surface modification and thermal treatment on interfacial adhesion, crystallization, microstructure, and mechanical properties. *Composite Interfaces* 29 (2022) 17-36. Doi: 10.1080/09276440.2021.1884470

Bayer S.I. Thermomechanical Properties of Polylactic Acid-Graphene Composites: A State-of-the-Art Review for Biomedical Applications. *Materials* 10 (2017) 748. Doi: 10.3390/ma10070748.

Bedia E., Murakami S., Kitade T., Kohjiya, S. Structural development and mechanical properties of polyethylene naphthalate/polyethylene terephthalate blends during uniaxial drawing. *Polymer* 42 (2001) 7299–7306. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00236-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00236-1)

Bellare A., Cohen R.E., Argon A.S. Development of texture in PET by plane-strain compression. *Polymer* 34 (1993) 1393–1403. Doi: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90851-Z](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90851-Z).

Bellehumeur C., Li L., Sun Q., Gu P. Modeling of bond formation between polymer filaments in the fused deposition modeling process. *Journal of Manufacturing Processes* 6 (2004) 170–178. Doi: [https://doi.org/10.1016/S1526-6125\(04\)70071-7](https://doi.org/10.1016/S1526-6125(04)70071-7).

Bordes P., Pollet E., Averous L. Nanobiocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 125–155. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.10.002>.

Bortoli L.S., de Farias R., Mezalira D.Z., Schabbach L.M., Fredel M.C. Functionalized carbon nanotubes for 3D-printed PLA-nanocomposites: Effects on thermal and mechanical properties. *Materials Today Communications* 31 (2022) 103402. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103402>.

Brenken B., Barocio E., Favaloro A., Kunc V., Pipes R.B. Fused filament fabrication of fiber-reinforced polymers: a review. *Additive Manufacturing* 21 (2018) 1–16. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.01.002>.

Bustillos J., Montero D., Nautiyal P., Loganathan A., Boesl B., Agarwal A. Integration of graphene in poly(lactic) acid by 3D printing to develop creep and wear-resistant hierarchical nanocomposites. *Polymer Composites* 24 (2017) 1–12. Doi: <https://doi.org/10.1002/pc.24422>.

Butt J., Bhaskar R. Investigating the Effects of Annealing on the Mechanical Properties of FFF-Printed Thermoplastics. *Journal of Manufacturing and Materials Processing* 4 (2020) 38. Doi: 10.3390/jmmp4020038.

Butt J., Bhaskar R., Mohaghegh V. Non-Destructive and Destructive Testing to Analyse the Effects of Processing Parameters on the Tensile and Flexural Properties of FFF-Printed Graphene-Enhanced PLA. *Journal of Composites Science* 6 (2022) 148. Doi: <https://doi.org/10.3390/jcs6050148>.

Camargo J.C., Machado A.R., Almeida E.R., Silva E.F.M.S. Mechanical properties of PLA-graphene filament for FDM 3D printing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 103 (2019) 2423–2443. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03532-5>

Camargo J.C., Machado A.R., Almeida E.C., Almeida V.H.M. Mechanical and electrical behavior of ABS polymer reinforced with graphene manufactured by the FDM process. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 119 (2022) 1019–1033. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00170-021-08288-5>.

Caminero M.A., Chacon J.M., García-Plaza E., Núñez P.J., Reverte J.M., Becar J.P. Additive manufacturing of PLA-based composites using fused filament fabrication: effect of graphene nanoplatelet reinforcement on mechanical properties, dimensional accuracy and texture. *Polymers* 11 (2019) 11. Doi: <https://doi.org/10.3390/polym11050799>.

Cicero S., Martínez-Mata V., Castanon-Jano ., Alonso-Estebanez A., Arroyo, B. Analysis of notch effect in the fracture behaviour of additively manufactured PLA and graphene reinforced PLA. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 114 (2021) 103032. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2021.103032>.

Cinti S., Arduini F. Graphene-based screen-printed electrochemical (bio)sensors and their applications: efforts and criticisms. *Biosensors and Bioelectronics* 89 (2016) 107-122. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.07.005>.

Chacón J.M., Caminero M.A., García-Plaza E., Núñez P.J. Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection. *Materials & Design* 124 (2017) 143–157. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.065>.

Chalgham A., Ehrmann A., Wickenkamp I. Mechanical Properties of FDM Printed PLA Parts before and after Thermal Treatment. *Polymers* 13 (2021) 1239. Doi: <https://doi.org/10.3390/polym13081239>

Chen F., Ni X., Liu Y., Xia X., Gao X. Preparation and properties of heat-treated esterified wood flour/poly(lactic acid) composites for FDM 3D printing. *Journal of Materials Science* 57 (2022) 14819–14834. Doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07419-x>.

Chen J., Guo X., Tang Q., Zhuang C., Liu J., Wu S., Beake B.D. Nanomechanical properties of graphene on poly(ethylene terephthalate) substrate. *Carbon* 55 (2013) 144-150. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.020>.

- Chen J., Jiang S., Gao Y., Sun F. Reducing volumetric shrinkage of photopolymerizable materials using reversible disulfide-bond reactions. *Journal of Materials Science* 53 (2018) 16169–16181. Doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2778-2>.
- Chieng B.W., Ibrahim N.A., Yunus W.M.Z.W., Hussein M.Z. Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Polymer Nanocomposites: Effects of Graphene Nanoplatelets. *Polymers* 6 (2014) 93–104. Doi: <https://doi.org/10.3390/polym6010093>.
- Chikkanna N., Krishnapillai S., Ramachandran, V. Static and dynamic flexural behaviour of printed polylactic acid with thermal annealing: parametric optimisation and empirical modelling. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 119 (2022) 1179–1197. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00170-021-08127-7>.
- Chodak I., Krupa I. “Percolation effect” and mechanical behavior of carbon black filled polyethylene. *Journal of Materials Science Letters* 18 (1999) 1457– 1459. Doi: <https://doi.org/10.1023/A:1006665527806>.
- Choksi N., Desa, H. Synthesis of biodegradable polylactic acid polymer by using lactic acid monomer. *International Journal of Applied Chemistry* 13 (2017) 377–384. Doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-017-2778-2>.
- Colombo, M.A.S., Díaz, F.R.V., Kodali, D., Rangari, V., Güven, O.; Moura, E.A.B. Influence of Reinforcing Efficiency of Clay on the Mechanical Properties of Poly(butylene terephthalate) Nanocomposite. *Ceramics* 6 (2023) 58–73. Doi: <https://doi.org/10.3390/ceramics6010005>.
- Cuiffo M.A., Snyder J., Elliott A.M., Romero N., Kannan S., Halada G.P. Impact of the Fused Deposition (FDM) Printing Process on Polylactic Acid (PLA) Chemistry and Structure. *Applied Sciences* 7 (2017) 579. Doi: <https://doi.org/10.3390/app7060579>.
- De Gennes P.G. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles, *The Journal of Chemical Physics* 55 (1971) 572–579. Doi: <https://doi.org/10.1063/1.1675789>.
- Díez-Pascual, A.M., Díez-Vicente A.L. Nano-TiO<sub>2</sub> Reinforced PEEK/PEI Blends as Biomaterials for Load Bearing Implant Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 7 (2015) 5561–5573. Doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00210>.
- Di Lorenzo M. L., Cocca M., Malinconico M. Crystal polymorphism of poly(l-lactic acid) and its influence on thermal properties. *Thermochimica Acta* 522 (2011) 110–117. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2010.12.027>
- Doumeng M., Berthet, F., Delbé, K., Marsan, O., Denape, J., Chabert F. Effect of size, concentration, and nature of fillers on crystallinity, thermal, and mechanical properties of polyetheretherketone composites. *Journal of Applied Polymer Science* (2021) e51574. Doi: <https://doi.org/10.1002/app.51574>
- Doshi M., Mahale A., Singh S.K., Deshmukh S. Printing parameters and materials affecting mechanical properties of FDM-3D printed Parts: Perspective and prospects. *Materials Today: Proceedings* 50 (2022) 2269–2275. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.003>.
- Ficzere P., Borbas L. The impact of active cooling in case of 3D printed heat-proof PLA. *Materials Today: Proceedings* 62 (2022) 2506–2508. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.085>.

Ford S., Mortara L., Minshall T. The Emergence of Additive Manufacturing: Introduction to the Special Issue of Technological Forecasting and Social Change. *Technological Forecasting and Social Change* 102 (2016) 156-159. Doi: [10.1016/j.techfore.2015.09.023](https://doi.org/10.1016/j.techfore.2015.09.023)

Fouad H., Mourad A.-H. I., Barton D.C. Effect of pre-heat treatment on the static and dynamic thermo-mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene. *Polymer Testing* 24 (2005) 549 – 556. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.02.007>.

Gamez-Perez J., Nascimento L., Bou J.J., Franco-Urquiza E., Santana O.O., Carrasco F., Maspoch M.Ll. Influence of crystallinity on the fracture toughness of poly(lactic acid)/montmorillonite nanocomposites prepared by twin-screw extrusion. *Journal of Applied Polymer Science* 120 (2010) 896-905. Doi: <https://doi.org/10.1002/app.33191>

Garcia, A., Spim, J.A., Santos, C.A. 2012. *Ensaio dos Materiais*, 2<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Editora LTC.

Gardan J. Additive manufacturing technologies: State of the art and trends. *International Journal of Production Research* 54 (2016) 3118–3132. Doi: [10.1080/00207543.2015.1115909](https://doi.org/10.1080/00207543.2015.1115909).

Goh G.D., Yap Y.L., Tan H.K.J., Sing S.L., Goh G.L., Yeong W.Y. Process–structure–properties in polymer additive manufacturing via material extrusion. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 45 (2019) 113–133. Doi: [10.1080/10408436.2018.1549977](https://doi.org/10.1080/10408436.2018.1549977).

Gonçalves C., Gonçalves I., Magalhães F., Pinto A., Gonçalves C., Gonçalves I.C., Magalhães F.D., Pinto A.M. Poly (lactic acid) Composites Containing Carbon-Based Nanomaterials: A Review. *Polymers* 9 (2017) 269. Doi: <https://doi.org/10.3390/polym9070269>.

Gonçalves C., Pinto A., Machado A.V., Moreira J., Gonçalves I.C., Magalhães F. Biocompatible reinforcement of poly (Lactic acid) with graphene nanoplatelets. *Polymer Composites* 39 (2016) E308–E320. Doi: <http://dx.doi.org/10.1002/pc.24050>.

Göschel U., Deutscher K., Abetz V. Wide angle X-ray scattering studies using an area detector: on crystallite orientation in semicrystalline PET structures. *Polymer* 37 (1996) 1–6. Doi: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)81592-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)81592-8).

Guduru K.K., Srinivasu G. Effect of post treatment on tensile properties of carbon reinforced PLA composite by 3D printing. *Materials Today: Proceedings* 33 (2020) 5403-5407. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.128>.

Gurralla P.K., Regalla S.P. Part strength evolution with bonding between filaments in fused deposition modelling. *Virtual and Physical Prototyping* 9 (2014) 141–149. Doi: <https://doi.org/10.1080/17452759.2014.913400>.

Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *Express Polymer Letters* 9 (2015) 435–455. Doi: [10.3144/expresspolymlett.2015.42](https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.42).

Hamma A., Kaci M., Mohd Ishak Z.A., Pegoretti A. Starch-grafted-polypropylene/kenaf fibres composites. Part 1: Mechanical performances and viscoelastic behavior. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 56 (2014) 328-335.

Handwerker M., Wellnitz J., Marzbani H., Tetzlaff U. Annealing of chopped and continuous fibre reinforced polyamide 6 produced by fused filament fabrication. *Composites Part B: Engineering* 223 (2021) 109119. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109119>.

Hanon M.M, Zsidai, L. Comprehending the role of process parameters and filament color on the structure and tribological performance of 3D printed PLA. *Journal of Materials Research and Technology* 15 (2021) 647-660. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.061>.

Harris A.M., Lee E.C. Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. *Journal of Applied Polymer Science* 107 (2008) 2246-2255. Doi: <https://doi.org/10.1002/app.27261>.

Harris M., Potgieter J., Archer R., Arif K.M. In-process thermal treatment of polylactic acid in fused deposition modelling. *Materials and Manufacturing Processes* 34 (2019) 701-713 Doi: [10.1080/10426914.2019.1566611](https://doi.org/10.1080/10426914.2019.1566611).

Hart K.R., Dunn R.M., Sietins J.M., Hofmeister Mock C.M., Mackay M.E., Wetzel E.D. Increased fracture toughness of additively manufactured amorphous thermoplastics via thermal annealing, *Polymer* 144 (2018) 192–204. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.04.024>.

Hart K.R., Dunn R.M., Wetzel E.D. Increased fracture toughness of additively manufactured semi-crystalline thermoplastics via thermal annealing, *Polymer* 211 (2020) 123091. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123091>.

Hasan M.S., Ivanov T., Vorkapic M., Simonovic A., Daou D., Kovacevic A., Milovanovic A. Impact of Aging Effect and Heat Treatment on the Tensile Properties of PLA (Poly Lactic Acid) Printed Parts. *Materiale Plastice* 57 (2020) 147-159. Doi: <https://doi.org/10.37358/MP.20.3.5389>.

He H., Tay T.E., Wang Z, Duan Z. The strengthening of woven jute fiber/polylactide biocomposite without loss of ductility using rigid core–soft shell nanoparticles. *Journal of Materials Science* 54 (2019) 4984-4996. Doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03206-9>.

Hebert J.S., Wood-Adams P., Heuzey M.C., Dubois C., Brisson J. Morphology of polylactic acid crystallized during annealing after uniaxial deformation, *Polymer Physics* 51 (2013) 430–440. Doi: <https://doi.org/10.1002/polb.23231>.

Höhne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer, 2003.

Hong J-H., Yu T., Chen Z., Park S-J. Kim Y-H. Improvement of flexural strength and compressive strength by heat treatment of PLA filament for 3D-printing. *Modern Physics Letters B* 33 (2019) 1940025. Doi: [10.1142/S0217984919400256](https://doi.org/10.1142/S0217984919400256).

Huang T., Miura M., Nobukawa S., Yamaguchi M. Chain packing and its anomalous effect on mechanical toughness for poly(lactic acid), *Biomacromolecules* 16 (2015) 1660–1666. Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00293>.

ISO-ASTM 52900: Additive manufacturing – General principles – Terminology. 2015.

ISO 17296–3, Additive Manufacturing – General Principles—part 3: Main Characteristics and Corresponding Test Methods. 2014.

Ivanov E, Kotsilkova R, Xia H, Chen Y, Donato RK, Donato K, Godoy AP, Di Maio R, Silvestre C, Cimmino S, Angelov V. PLA/Graphene/MWCNT Composites with Improved Electrical and Thermal Properties Suitable for FDM 3D Printing Applications. *Applied Sciences* 9 (2019) 1209. Doi: <https://doi.org/10.3390/app9061209>.

Jancar J., Douglas J., Starý, M. K. Structure-property relationships of PLA nanocomposites, *Composites Science and Technology* 68 (2008) 3438-3444. Doi: <https://doi.org/10.1063/1.4873788>.

Jacob G.C., Starbuck J.M., Fellers J.F., Simunovic S., Boeman G.R. The effect of loading rate on the fracture toughness of fiber reinforced polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science* 96 (2005) 899–904. Doi: <https://doi.org/10.1002/app.21535>.

Jayanth N., Jaswanthraj K., Sandeep S., Mallaya N.H., Siddharth S.R. Effect of heat treatment on mechanical properties of 3D printed PLA. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 123 (2021) 104764. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104764>.

Jem K.J., Tan, B. The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid). *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 3 (2020) 60-70. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.002>.

Ji X., Liu X., Cheng J., Wang X. Effects of annealing temperature on the mechanical and thermal properties of polyamide-6 composites reinforced with surface-treated carbon fibers. *Journal of Applied Polymer Science* 132 (2015) 41713. Doi: [10.1002/app.41713](https://doi.org/10.1002/app.41713).

Jirakittidul K., Limthin D., Mahithithummathorn S., Phaewchimphlee S. Effects of Annealing Temperature and Time on Properties of Thermoplastic Polyurethane Based on Different Soft Segments/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites. *Polymers* 15 (2023) 364. Doi: <https://doi.org/10.3390/polym15020364>.

Jo W., Kwon O-C., Moon M-W. Investigation of influence of heat treatment on mechanical strength of FDM printed 3D objects. *Rapid Prototyping Journal* 24 (2018) 637–644. Doi: [10.1108/RPJ-06-2017-0131](https://doi.org/10.1108/RPJ-06-2017-0131).

Kabir S.M.F., Mathur K., Seyam A.F.M. A critical review on 3D printed continuous fibre-reinforced composites: History, mechanism, materials and Properties. *Composite Structures* 232 (2020) 111476. Doi: [10.1016/j.compstruct.2019.111476](https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111476).

Kamat P.V. Graphene-Based Nanoassemblies for Energy Conversion. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2 (2011) 242-251. Doi: <https://doi.org/10.1021/jz101639v>.

Kashi S., Gupta R.K., Kao N., Hadigheh S.A., Bhattacharya S.N. Influence of Graphene Nanoplatelet Incorporation and Dispersion State on Thermal, Mechanical and Electrical Properties of Biodegradable Matrices. *Journal of Materials Science & Technology* 34 (2018) 1026-1034. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.10.013>

Keramati M., Ghasemi I., Karrabi M., Azizi H., Sabzi M. Incorporation of surface modified graphene nanoplatelets for development of shape memory PLA nanocomposite. *Fibers Polymers* 17 (2016) 1062–1068. Doi: <https://doi.org/10.1007/s12221-016-6329-7>.

- Hart K.R., Dunn R.M, Wetzel E.D. Increased fracture toughness of additively manufactured semi-crystalline thermoplastics via thermal annealing. *Polymer* 211 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123091>.
- Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules* 43 (2010) 6515-6530. Doi: <https://doi.org/10.1021/ma100572e>.
- Kim H., Lee S. Characterization of Electrical Heating of Graphene/PLA Honeycomb Structure Composite Manufactured by CFDM 3D Printer. *Fashion and Textiles* 7 (2020) 1-18. Doi: <https://doi.org/10.1186/s40691-020-0204-2>.
- Kim M., Jeong J.H., Lee J-Y., Capasso A., Bonaccorso F., Kang S-H., Lee Y-K., Lee G-H. Electrically Conducting and Mechanically Strong Graphene– Polylactic Acid Composites for 3D Printing. : *ACS Applied Materials & Interfaces* 11 (2019) 11841–11848. Doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b03241>.
- Kristiawan R.B., Imaduddin F., Ubaidillah D.A., Arifin Z. A review on the fused deposition modeling (FDM) 3D printing: Filament processing, materials, and printing parameters. *Open Engineering* 11 (2021) 639–649. Doi: <https://doi.org/10.1515/eng-2021-0063>.
- Kontou E. Niaounakis M., Georgiopoulos P. Comparative study of PLA nanocomposites reinforced with clay and silica nanofillers and their mixtures. *Journal of Applied Polymer Science* 122 (2011) 1519–1529. Doi: <https://doi.org/10.1002/app.34234>.
- Koçak H. Effect of heat treatment applied to 3D printed PLA samples on mechanical properties. 5<sup>th</sup> International Conference on Advances in Mechanical Engineering, Istanbul, 17-19 December 2019.
- Kozior T., Mamun A., Trabelsi M., Sabantina L., Ehrmann A. Quality of the Surface Texture and Mechanical Properties of FDM Printed Samples after Thermal and Chemical Treatment. *Journal of Mechanical Engineering* 66 (2020) 105-113. Doi: 10.5545/sv-jme.2019.6322.
- Kumar L.J., Krishnadas N.C.G. Current trends of additive manufacturing in the aerospace industry, in: *advances in 3D printing & additive manufacturing Technologies*. Springer. 2017. p. 39–54.
- Lahiri I., Verma V.P., Choi W. An all-graphene based transparent and exible field emission device. *Carbon* 49 (2011) 1614-1619. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.12.044>.
- Lanzotti A., Grasso M., Staiano G., Martorelli M. The impact of process parameters on mechanical properties of parts fabricated in PLA with an open-source 3-D printer. *Rapid Prototyping Journal* 21 (2015) 604–617.
- Lee H., Lee J., Kim S. Effect of annealing on the tensile properties and crystallinity of polylactic acid (PLA) films, *Macromolecular Research* 19 (2001) 101-106.
- Lee J.-Y., An J., Chua C.K. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. *Applied Materials Today* 7 (2017) 120–133. <https://doi.org/10.1016/J.APMT.2017.02.004>.
- Lee T., Boey F., Khor K. X-ray diffraction analysis technique for determining the polymer crystallinity in a polyphenylene sulfide composite, *Polymer composites* 16(6) (1995) 481-488. Doi: <https://doi.org/10.1002/pc.750160606>.

- Leigh S.J., Bradley R.J., Pursell C.P., Billson D.R., Hutchins D.A. A Simple, Low-Cost Conductive Composite Material for 3D Printing of Electronic Sensors. *PloS One* 37 (2012) e49365. Doi: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0049365>.
- Lewis T.J. Charge transport, charge injection and breakdown in polymeric insulators. *Journal of Physics D: Applied Physics* 23 (1990)1469–1478. Doi: 10.1088/0022-3727/23/12/001.
- Li L. Analysis and fabrication of FDM prototypes with locally controlled properties. PhD dissertation. Calgary, Alberta: Department of Mechanical and Manufacturing Engineering, University of Calgary, 2002. Disponível em: <https://prism.ucalgary.ca/handle/1880/39369>.
- Li L., Sun Q., Bellehumeur C., Gu P. Composite modeling and analysis of FDM prototypes for design and fabrication of functionally graded parts. *Solid Freeform Fabrication Symp.*, Austin, TX, Aug. 2001, pp1-8.
- Li H., Wang T., Sun J., Yu Z. The effect of process parameters in fused deposition modelling on bonding degree and mechanical properties. *Rapid Prototyping Journal* 1 (2018) 80–92 Doi: <https://doi.org/10.1108/RPJ-06-2016-0090>.
- Lim L.-T., Auras R., Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science* 33 (2008) 820–852. Doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004
- Liu G-C., He Y-S., Zeng J-B., Xu Y., Wang Y-Z. In situ formed crosslinked polyurethane toughened polylactide. *Polymer Chemistry* 5 (2014) 2530–2539. Doi: 10.1039/C3PY01649H
- Liu H., Zhang J., Li S., Peng J., Hu Y. Mechanical property parametric appraisal of fused deposition modeling parts based on the gray Taguchi method, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 89 (2017) 2387–2397. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00170-016-9263-3>.
- Liu H., Zhang J. Research progress in toughening modification of poly(lactic acid). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 49 (2011) 1051–1083. Doi: 10.1002/polb.22283
- Lluch-Cerezo J., Meseguer M.D., García-Manrique J.A., Benavente, R. Influence of Thermal Annealing Temperatures on Powder Mould Effectiveness to Avoid Deformations in ABS and PLA 3D-Printed Parts. *Polymers* 14 (2022) 2607. Doi: <https://doi.org/10.3390/polym14132607>
- López-Díaz D., Delgado-Notario J.A., Clericò V., Diez E., Merchán M.D., Velázquez M.M. Towards Understanding the Raman Spectrum of Graphene Oxide: The Effect of the Chemical Composition. *Coatings* 10 (2020) 524. Doi: <https://doi.org/10.3390/coatings10060524>.
- Lowe E. Preparation of high molecular weight polyhydroxyacetic ester. U.S. Patent 2668162 A, USA (1954).
- Lukács N.L., Ficzer P., Szabó G. The impact of active cooling on heat resistant PLA. *Műszaki Tudományos Közlemények* 13 (2020) 118-121. Doi: <https://doi.org/10.33894/mtk-2020.13.21>.
- Lunt J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability* 59 (1998) 145–152. Doi: 10.1016/S0141-3910(97)00148-1

- Mathew A.P., Oksman K., Sain M. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of Applied Polymer Science*. 97 (2005) 2014-2025. Doi: <https://doi.org/10.1002/app.21779>
- Matos B.D.M., Rocha V., da Silva, E.J. et al. Evaluation of commercially available polylactic acid (PLA) filaments for 3D printing applications. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 137 (2019) 555–562. Doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7967-3>.
- Marconi S., Alaimo G., Mauri V., Torre M., Auricchio F. Impact of graphene reinforcement on mechanical properties of PLA 3D printed materials. *International Microwave Workshop Series on Advanced Materials and Processes (IMWS-AMP 2017)*, 20-22 September 2017, Pavia, Italy. Doi: 10.1109/IMWS-AMP.2017.8247414.
- Martinez V., Cicero S., Arroyo B. Effect of graphene on the fracture behaviour of 3D printed PLA SENB specimens. *Procedia Structural Integrity* 33 (2021) 89–96. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2021.10.013>.
- Masood S.H., Song W.Q. Development of new metal/polymer materials for rapid tooling using fused deposition modelling. *Materials Design* 25 (2004) 587–594. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2004.02.009>.
- McLouth T.D., Severino J.V., Adams P.M., Patel D.N., Zaldivar R.J. The impact of print orientation and raster pattern on fracture toughness in additively manufactured ABS, *Additive Manufacturing* 18 (2017) 103–109. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.09.003>.
- Mishra P.K., Ponnusamy S., Nallamilli M.S.R. The influence of process parameters on the impact resistance of 3D printed PLA specimens under water-absorption and heat-treated conditions. *Rapid Prototyping Journal* 27 (2021) 1108–1123. Doi: 10.1108/RPJ-02-2020-0037.
- Mojtaba S., Hamzeh S. The study of mechanical, thermal, and antibacterial properties of pla/graphene oxide/tio2 hybrid nanocomposites. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 41 (2022) 7999-807. Doi: 5228.20741.3cd31fc5-cd4c-48e4-8916-9709b7c06c1c.1621443403.
- Moreno A.J.D., Freire P.T.C., Guedes I., Melo F.E.A., Mendes-Filho J., Sanjurjo J.A. Raman scattering studies of monohydrated L-asparagine. *Brazilian Journal of Physics* 29 (1999) 380-387. Doi: <https://doi.org/10.1590/S0103-97331999000200019>
- Mothé C.G., Azevedo A.D. *Análise Térmica de Materiais*. São Paulo: Artliber, 2009.
- Müller A.; Michell R.M. *Morphology Polymer*. 2016. ISBN: 9781118452158.
- Müller M., Jirk P., Šleger V., Mishra R.K., Hromasová M., Novotný J. Effect of Infill Density in FDM 3D Printing on Low-Cycle Stress of Bamboo-Filled PLA-Based Material. *Polymers* 14 (2022) 4930. Doi: <https://doi.org/10.3390/polym14224930>.
- Mulligan J, Cakmak M. Nonlinear mechano-optical behavior of uniaxially stretched poly (lactic acid): dynamic phase behavior. *Macromolecules* 38 (2005) 2333–2344. Doi: <https://doi.org/10.1021/ma048794f>.

Muhammad H., Johan P., Richard A., Khalid M.A. In-process thermal treatment of polylactic acid in fused deposition modelling, *Materials and Manufacturing Processes* 34 (2019) 701-713. Doi: 10.1080/10426914.2019.1566611

Na B., Zou S., Lv R., Luo M., Pan H, Yin Q. Unusual Cold Crystallization Behavior in Physically Aged Poly(l-lactide), *Journal of Physical Chemistry B* 115 (2011) 10844–10848. Doi: <https://doi.org/10.1021/jp2060816>.

Nagarajan V., Mohanty A.K., Misra M. Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4 (2016) 2899–2916. Doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00321>.

Nagarajan V., Zhang K., Misra M., Mohanty A.K. Overcoming the fundamental challenges in improving the impact strength and crystallinity of PLA biocomposites: influence of nucleating agent and mold temperature, *ACS Applied Materials & Interfaces* 7 (2015) 11203–11214. Doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01145>.

Nassar A., Younis M., Elzareef M., Nassar E. Effects of Heat-Treatment on Tensile Behavior and Dimension Stability of 3D Printed Carbon Fiber Reinforced Composites. *Polymers* 13 (2021) 4305. Doi: <https://doi.org/10.3390/polym13244305>

Paydayesh A., Azar A.A., Arani A.J. Investigation the effect of Graphene on The Morphology, Mechanical and Thermal properties of PLA/PMMA Blends. *Ciência eNatura* 37 (2015) 15–22.

Park S.D., Todo M., Arakawa K. Effect of annealing on fracture mechanism of biodegradable poly(lactic acid). *Key Engineering Materials* 261-263 (2004) 105-110. Doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.261-263.105>.

Pastorek M., Kovalcik A. Effects of Thermal Annealing as. Polymer Processing Step on Poly (Lactic Acid). *Materials and Manufacturing Processes* 33 (2018) 1674-1680. Doi: <https://doi.org/10.1080/10426914.2018.1453153>

Penumakala P.K., Santo J., Thomas A. A critical review on the fused deposition modeling of thermoplastic polymer composites, *Composites Part B: Engineering* 201 (2020) 1359-8368. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108336>.

Pereira R.B., Morales A.R. Estudo do Comportamento Térmico e Mecânico do PLA Modificado com Aditivo Nucleante e Modificador de Impacto. *Polímeros* 24, (2014) 198-202. Doi: <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.042>.

Perez A.R.T., Roberson D.A., Wicker R.B. Fracture surface analysis of 3Dprinted tensile specimens of novel ABS-based materials, *Journal of Failure Analysis and Prevention* 14 (2014) 343–353. Doi: 10.1007/s11668-014-9803-9.

Péter T., Litauszki K., Kmetty Á. Improving the heat deflection temperature of poly(lactic acid) foams by annealing. *Polymer Degradation and Stability*, 190 (2021) 109646. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109646>.

Pinto A.M., Cabral J., Tanaka D.A.P, Mendes A.M., Magalhães F.D. Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly(lactic acid) films. *Society of Chemical Industry* 62 (2012) 33-40. Doi: <https://doi.org/10.1002/pi.4290>.

Plymill A., Minneci R., Greeley A.D., Gritton J., Alexander D., Greeley D. Graphene PLA composite feedstock development for fused deposition Modeling. Thesis, University of Z

Pluta M., Galeski A., Alexandre M., Paul M.-A., Dubois P. Polylactide/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: Structure and some physical properties, *Journal of Applied Polymers Science* 86 (6) (2002) 1497–1506. Doi: <https://doi.org/10.1002/app.11309>.

Rabelo L.H., Munhoz R.A., Marinib J., Maestrelli S.C. Development and Characterization of PLA Composites with High Contents of a Brazilian Refractory Clay and Improved Fire Performance. *Materials Research* 25 (2022) e20210444. Doi: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0444> .

Rahman M., Brazel C.S. The plasticizer market: An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress in Polymer Science (Oxford)* 29 (2004) 1223–1248. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001>.

Ramesh M., Panneerselvam K. PLA-Based Material Design and Investigation of Its Properties by FDM. In: Shunmugam, M., Kanthababu, M. (eds) *Advances in Additive Manufacturing and Joining. Lecture Notes on Multidisciplinary Industrial Engineering*. Springer, Singapore, 2020. Doi: [https://doi.org/10.1007/978-981-32-9433-2\\_20](https://doi.org/10.1007/978-981-32-9433-2_20).

Rasal R., Janorkar A., Hirt D. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science* 35 (2010) 338–356. Doi: [10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003)

Rodríguez-Matas J.F. Modeling the mechanical behavior of fused deposition acrylonitrile-butadiene styrene polymer components. PhD dissertation. Notre Dame, IN: Department of Aerospace and Mechanical Engineering, University of Notre Dame, 1999. Disponível em: <https://www.worldcat.org/pt/title/modeling-the-mechanical-behavior-of-fused-deposition-acrylonitrile-butadiene-styrene-polymer-components/oclc/417699215>

Roe R. X-ray diffraction. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2<sup>th</sup> Edition. Wiley: Nova York, 1985.

Roh H.S., Moon T. J., Lee S. G. Effects of annealing on the structure and mechanical properties of thermoplastic polyurethane films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 48 (2010) 1284-1290. Doi: [10.1002/polb.22039](https://doi.org/10.1002/polb.22039)

Rong, M.Z., Zhang, M.Q., Zheng, Y.X., Zeng, H.M., Walter, R., Friedrich, K. Structure–property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites. *Polymer* 42 (2001) 167-183. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00325-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00325-6).

Rostami A., Nazockdast H., Karimi M. Graphene induced microstructural changes of PLA/MWCNT biodegradable nanocomposites: rheological, morphological, thermal and

electrical properties. *Royal Society of Chemistry* 6 (2016) 49747-49759. Doi: <https://doi.org/10.1039/C6RA08345E>.

Sabbar A.N., Talib K.N., Badh H.T. Effect Of Thermal Annealing On The Optical Properties Of Thin Films Of Polymer Blend (PMMA:PVC:PS). *Moldavian Journal of the Physical Sciences* 5 (2018) 1-7. Doi: 10.18081/2226-3284/018-3/1-7.

Sabzi M., Jiang L., Nikfarjam N. Graphene Nanoplatelets as Rheology Modifiers for Polylactic Acid: Graphene Aspect-Ratio-Dependent Nonlinear Rheological Behavior. *Industrial Engineering Chemistry Research* 54 (2015) 8175-8182. Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01863>.

Salavagione H.J., Martinez G., Gomez M.A. Synthesis of poly(vinyl alcohol)/reduced graphite oxide nanocomposites with improved thermal and electrical properties. *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 5027- 5032. Doi: <https://doi.org/10.1039/B904232F>.

Sarkar A.D. *Friction and Wear*, Academic Press, London. 1980.

Sachs E., Cima M., Cornie J. Three-dimensional printing: rapid tooling and prototypes directly from a CAD model. *CIRP Annals* 39 (1990) 201–24. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)61035-X](https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)61035-X).

Saleh A.S., John S., Roy C.N., Dutta N.K. Additive Manufacturing of Polymer Materials: Progress, Promise and Challenges. *Polymers* 13 (2021) 753. Doi: <https://doi.org/10.3390/polym13050753>.

Salmoria G.V., Ahrens C.H., Villamizar F.A.Y., Sabino Netto A.C. Influência do Desempenho Térmico de Moldes Fabricados com Compósito Epóxi/Alumínio nas Propriedades de PP Moldado por Injeção. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 18 (2008) 262-269. Doi: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282008000300013>.

Sánchez-Rodríguez C., Avilés M.-D., Pamies R., Carrión-Vilches F.-J., Sanes J., Bermúdez M.-D. Extruded PLA Nanocomposites Modified by Graphene Oxide and Ionic Liquid. *Polymers* 13 (2021) 655. Doi: <https://doi.org/10.3390/polym13040655>

Santana L., Alves J.L., Netto A.C.S., Merlini C. Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. *Revista Matéria* 23 (2018) e-12267. Doi: 10.1590/S1517-707620180004.0601.

Shahrubudina N., Leea T.C., Ramlana, R. An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications. *Procedia Manufacturing* 35 (2019) 1286–1296. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.089>.

Shanmugam V., Das O., Babu K., Marimuthu U., Veerasimman A., Johnson D.J., Neisiany R.E., Hedenqvist M.S., Ramakrishna S., Berto F. Fatigue behaviour of FDM-3D printed polymers, polymeric composites and architected cellular materials. *International Journal of Fatigue* 143 (2021) 106007. Doi: 10.1016/j.ijfatigue.2020.106007.

Shanshan L., Jiyu G., Jun C., Haiyan T., Yanhua Z. Effect of annealing on the thermal properties of poly (lactic acid)/starch blends, *International Journal of Biological Macromolecules* 74 (2015) 297-303. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.12.022>.

Shaohong S., Mingyao D., Xingyu T., Fengxia W., Jianping S., Yinghong C. 3D printed polylactic acid/graphene nanocomposites with tailored multifunctionality towards superior thermal management and high-efficient electromagnetic interference shielding. *Chemical Engineering Journal* 450 (2022) 138248. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138248>.

Silva K.I.M. Preparação de nanocompósitos de PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> degradáveis. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

Silva M.C., de Oliveira S.V., Araújo E.M. Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT/PLA. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* 9 (2014) 112–117.

Singh S., Ramakrishna S., Singh R. Material issues in additive manufacturing: a review. *Journal of Manufacturing Processes* 25 (2017) 185–200. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2016.11.006>

Snyder J., Andrews M., Weislogel M., Moeck P., Stone-Sundberg J., Birkes D., Hoffert M.P., Lindeman A., Morrill J., Fercak O., Friedman S., Gunderson J., Ha H., McCollister J., Chen Y., Geile J., Wollman A., Attari B., Botnen N., Vuppuluri V., Shim J., Kaminsky W., Adams D., Graft J. 3D Systems' Technology Overview and New Applications in Manufacturing, Engineering, Science, and Education. *3D Printing and Additive Manufacturing* 1 (2014) 169–176. Doi: [10.1089/3dp.2014.1502](https://doi.org/10.1089/3dp.2014.1502).

Socrates G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*; John Wiley & Sons: Chichester, UK, 2001.

Souza I.E.P, Cambraia L.V., Gomide V.S., Nunes E.H.M.. Short review on the use of graphene as a biomaterial –prospects, and challenges in Brazil. *Journal of Materials Research and Technology* 19 (2022) 2410-2430. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.05.170>.

Spinelli G., Kotsilkova R., Ivanov E., Petrova-Doycheva I., Menseidov D., Georgiev V., Di Maio R., Silvestre C. Effects of Filament Extrusion, 3D Printing and Hot-Pressing on Electrical and Tensile Properties of Poly(Lactic) Acid Composites Filled with Carbon Nanotubes and Graphene. *Nanomaterials* 10 (2020) 35. Doi: <https://doi.org/10.3390/nano10010035>,

Srithep Y., Javadi A., Pilla S., Turng L-S., Gong S., Clemons C., Peng J. Processing and characterization of recycled poly(ethylene terephthalate) blends with chain extenders, thermoplastic elastomer, and/or poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Polymer Engineering & Science* 51 (2011) 1023-1032. Doi: <https://doi.org/10.1002/pen.21916>.

Srithep Y., Nealey P., Turng L. Effects of annealing time and temperature on the crystallinity and heat resistance behaviour of injection-molded poly(lactic acid). *Polymer Engineering & Science* 53 (2013) 580–588. Doi: <https://doi.org/10.1002/pen.23304>.

Stoclet G, Seguela R, Lefebvre JM, Elkoun S, Vanmansart C. Strain-induced molecular ordering in polylactide upon uniaxial stretching. *Macromolecules* 43 (2010) 1488–1498. Doi: <https://doi.org/10.1021/ma9024366>.

Sun Q., Rizvi G., Bellehumeur C., Gu P. Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments. *Rapid Prototyping Journal* 14 (2008) 72–80. Doi: <https://doi.org/10.1108/13552540810862028>.

Sukindara N.A., Ariffinb M.K.A., Baharudinb B.T.H.T., Jaafarb C.N.A., Ismailb M.I.S. Analyzing the effect of nozzle diameter in fused deposition modeling for extruding polylactic acid using open source 3D printing. *Jurnal Teknologi* 78 (2016) 7-15. Doi: 10.11113/jt.v78.6265.

Sullivan E.M., Oh Y.J., Gerhardt R.A., Wang B., Kalaitzidou, K. Understanding the effect of polymer crystallinity on the electrical conductivity of exfoliated graphite nanoplatelet/polylactic acid composite films. *Journal of Polymer Research* 21 (2014) 593. Doi: <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0563-8>

Takayama T., Todo M., Tsuji H. Effect of annealing on the mechanical properties of PLA/PCL and PLA/PCL/LTI polymer blends. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 4 (2011) 255-260. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2010.10.003>.

Teixeira S., Eblagon K.M., Miranda F.R., Pereira M.F., Figueiredo J.L. Towards Controlled Degradation of Poly(lactic) Acid in Technical Applications. *Journal of Carbon Research* 7 (2021) 42. Doi: <https://doi.org/10.3390/c7020042>.

Teles, J. Indústria 4.0 – Tudo que você precisa saber sobre a Quarta Revolução Industrial. Disponível em: <<https://engeteles.com.br/industria-4-0/>>. Acesso em 04 de setembro de 2018.

Thomas D. Enhancing the electrical and mechanical properties of graphene nanoplatelet composites for 3D printed microsatellite structures. *Additive Manufacturing* 47 (2021) 102215. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102215>.

Thota S. A Study of the Effect of Heat Treatment on 3D Printed PLA Impact Strength. Thesis, South Dakota State University, 2019. Disponível em: <https://openprairie.sdstate.edu/etd/3395>.

Tymrak B.M., Kreiger M., Pearce L.M. Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions. *Materials & Design* 58 (2014) 242–246. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.02.038>.

Torres J., Coteló J., Karl J., Gordon A.P. Mechanical property optimization of FDM PLA in shear with multiple objectives. *JOM* 67 (2015) 1183–1193.

Torres J., Cole M., Owji A., DeMastry Z., Gordon A.P. An approach for mechanical property optimization of fused deposition modeling with polylactic acid via design of experiments, *Rapid Prototyping Journal* 22 (2016) 387–404. Doi:

Triyono J., Sukanto H., Saputra R.M., Smaradhana DF. The effect of nozzle hole diameter of 3D printing on porosity and tensile strength parts using polylactic acid material. *Open Engineering* 10 (2020) 762-768. Doi: 10.1515/eng-2020-0083.

Turner B.N., Strong R., Gold A.S. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. *Rapid Prototyping Journal* 20 (2014) 192–204. Doi: <https://doi.org/10.1108/RPJ-01-2013-0012>.

Turner BN, Strong R. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: II. Materials, dimensional accuracy, and surface roughness. *Rapid Prototyping Journal* 21 (2015) 250–261. Doi: <https://doi.org/10.1108/RPJ-02-2013-0017>.

- Vaezi M., Chianrabutra S., Mellor B., Yang S. Multiple material additive manufacturing – Part 1: A review. *Virtual and Physical Prototyping* 8 (2013) 19–50. Doi: 10.1080/17452759.2013.778175.
- Valapa R.B., Pugazhenti G., Katiyar V. Effect of graphene content on the properties of poly(lactic acid) nanocomposites. *RSC Advances* 5 (2015) 28410–28423. Doi: 10.1039/c4ra15669b.
- Vidakis N., Petousis M., Savvakis K., Maniadi A., Koudoumas E. A comprehensive investigation of the mechanical behavior and the dielectrics of pure polylactic acid (PLA) and PLA with graphene (GnP) in fused deposition modeling (FDM). *International Journal of Plastics Technology* 23 (2019) 195–206. Doi: <https://doi.org/10.1007/s12588-019-09248-1>
- Viskadourakis Z., Perrakis G., Symeou E., Giapintzakis J., Kenanakis K. Transport properties of 3D printed polymer nanocomposites for potential thermoelectric applications. *Applied Physics A* 125 (2019) 159. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2469-0>
- Volpado, N. et al. *Prototipagem Rápida: tecnologias e aplicações*. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.
- Vyavahare O., Ng D., Hsu S.L. Analysis of Structural Rearrangements of Poly(lactic acid) in the Presence of Water, *Journal of Physical Chemistry B* 118 (2014) 4185–4193. Doi: <https://doi.org/10.1021/jp500219j>.
- Xie S.H., Liu Y.Y., Li J.Y. Comparison of the effective conductivity between composites reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* 92 (2008) 243121. Doi: <https://doi.org/10.1063/1.2949074>.
- Wach R.A., Wolszczak P., Adamus-Wlodarczyk A. Enhancement of mechanical properties of FDM-PLA Parts via thermal annealing. *Macromolecular Materials and Engineering* 303 (2018) 1800169. Doi: <https://doi.org/10.1002/mame.201800169>
- Wang C.Y., Chuang S.S. Influence of crystallinity and morphology on the mechanical properties of polylactides. *Polymer* 45 (2004) 5161-5169. Doi: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0453>.
- Wang G., Zhang D., Wan G., Li B., Zhao G. Glass fiber reinforced PLA composite with enhanced mechanical properties, thermal behavior, and foaming ability. *Polymer* 181 (2019) 121803. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121803>.
- Wang G., Zhang D, Li ., Wan G., Zhao G., Zhang A. Strong and thermal-resistance glass fiber-reinforced polylactic acid (PLA) composites enabled by heat treatment. *International Journal of Biological Macromolecules* 129 (2019) 448-459. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.020>.
- Wang X, Zhao L, Fuh JYH, Lee HP. Effect of Porosity on Mechanical Properties of 3D Printed Polymers: Experiments and Micromechanical Modeling Based on X-ray Computed Tomography Analysis. *Polymers* 11 (2019) 1154. Doi: <https://doi.org/10.3390/polym11071154>.

- Wang X., Xing W., Zhang P., Song L., Yang H., Hu Y. Covalent functionalization of graphene with organosilane and its use as a reinforcement in epoxy composites. *Composites Science and Technology* 72 (2012) 737–743. Doi: 10.1016/j.compscitech.2012.01.027.
- Wegrzyn M., Galindo B., Benedito A., Gimenez E. Morphology, thermal, and electrical properties of polypropylene hybrid composites cofilled with multi-walled carbon nanotubes and graphene nanoplatelets. *Journal of Applied Polymer Science* 132 (2015) 42793. Doi: <https://doi.org/10.1002/app.42793>.
- Wei X., Li D., Jiang W., Gu Z., Wang X., Zhang Z., Sun Z. 3D Printable Graphene Composites-supplementary information. *Scientific Reports* 5 (2015) 11181. Doi: <https://doi.org/10.1038/srep11181>.
- Wendel B., Rietzel D., Kühnlein F., Feulner R., Hülde G. Additive Processing of Polymers. *Macromolecular Materials and Engineering* 293 (2008) 799–809. Doi: 10.1002/mame.200800121.
- Wijk B. Annealing of 3D printed parts. Thesis, University of Groningen, 2022. Disponivel em: [https://fse.studenttheses.ub.rug.nl/26639/1/B.de.Wijk\\_Internship.pdf](https://fse.studenttheses.ub.rug.nl/26639/1/B.de.Wijk_Internship.pdf).
- Wisitsoraat A., Mensing J.Ph., Karuwan C., Sriprachuabwong C., Jaruwongrungrsee K., Phokharatkul D., Daniels T.M., Liewhiran C., Tuantranont A. Printed organo-functionalized graphene for biosensing applications. *Biosensors and Bioelectronics* 87 (2017) 7-17. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.07.116>.
- Wu D., Cheng Y., Feng S., Yao Z., Zhang M. Crystallization Behavior of Polylactide/Graphene Composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 6731-6739. Doi: 10.1021/ie4004199.
- Yang S.-L., Wu Z.-H., Yang W., Yang M.-B. Thermal and Mechanical Properties of Chemical Crosslinked Polylactide (PLA). *Polymer Testing* 28 (2008) 957–963. Doi: 10.1016/j.polymertesting.2008.08.009.
- Yang Y.L., Lu F.T. Tensile behavior and morphology of unannealed and annealed PLA/organoclay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science* 113 (2009) 3440-3446. Doi:
- Yardimci M.A., Guçeri, S.I. Numerical modeling of fused deposition processing. *Proceedings of the ASME Materials Division* 69 (1995) 1225-1235.
- Yu T., Cai J., Chen L., Yang X. Effects of annealing and extrusion conditions on the crystallization behavior and mechanical properties of polylactide, *Polymer Testing* 28 (2009) 807-813. Doi: <https://doi.org/10.1002/app.34799>.
- Yuniarto K., Purwanto Y.A., Purwanto S., Welt B.A., Purwadaria H.K., Sunarti T.C. Infrared and Raman Studies on Polylactide Acid and Polyethylene Glycol-400 Blend. *AIP Conference Proceedings* 1725 (2016) 020101. Doi: <https://doi.org/10.1063/1.4945555>.
- Yin Z., Sun S., Salim T., Wu S., Huang X., He Q., Lam Y.M., Zhang H. Organic Photovoltaic Devices Using Highly Flexible Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Electrodes. *Acsnano* 4 (2010) 5263-5268. Doi: <https://doi.org/10.1021/nn1015874>.

- Zadpoor A.A., Malda J. Additive manufacturing of biomaterials, tissues, and organs. *Annals of Biomedical Engineering* 45 (2017) 45–41. <https://doi.org/10.1007/s10439-016-1719-y>.
- Zahmi S.Al., Alhammadi S., El-Hassan A., Ahmed W. Carbon Fiber/PLA Recycled Composite. *Polymers* 14 (2022) 2194. Doi: <https://doi.org/10.3390/polym14112194>.
- Zambiazzi P.J., Moraes A.T.N. de, Kogachi R.R., Aparecido G.O., Formiga A.L.B., Bonacin J.A. Performance of Water Oxidation by 3D Printed Electrodes Modified by Prussian Blue Analogues. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 31 (2020) 1-12 Doi: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200088>
- Zhang D., Chi B., Li B., Gao Z., Du Y., Guo J., Wei J. Fabrication of highly conductive graphene flexible circuits by 3D printing. *Synthetic Metals* 217 (2016) 79–86. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.03.014>
- Zhang H., Zheng W., Yan Q., Yang Y., Wang J-W., Lu Z-H., Ji G-Y., Yu Z-Z. Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding. *Polymer* 51 (2010) 1191-1196. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.01.027>.
- Zapciu A., Amza C.Gh., Baciu F., Vasile M.I. Heat treatment of 3D printed polyethylene terephthalate glycol in a supporting powder bed. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 1182 (2021) 012083. Doi: [10.1088/1757-899X/1182/1/012083](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1182/1/012083).
- Zhai W., Ko Y., Zhu W., Wong A., Park C.B. A study of the crystallization, melting, and foaming behaviors of polylactic acid in compressed CO<sub>2</sub>. *International Journal of Molecular Sciences* 10 (2009) 5381–5397. Doi: <https://doi.org/10.3390/ijms10125381>.
- Zhakeyev A., Wang P., Zhang L., Shu W., Wang H., Xuan J. Additive Manufacturing: Unlocking the Evolution of Energy Materials. *Advanced Science* 4 (2017) 1700187. Doi: [10.1002/advs.201700187](https://doi.org/10.1002/advs.201700187).
- Zhao N., Shi S., Lu G., Wei M. Polylactide (PLA)/layered double hydroxides composite fibers by electrospinning method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 1564–1568. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2007.10.046>.
- Zhu Z.H., Zhang N., Wang T., Hao M.Y. Analysis of crystallization and melting behavior of composites before and after annealing. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 733 (2020) 012025. Doi: [10.1088/1757-899X/733/1/012025](https://doi.org/10.1088/1757-899X/733/1/012025).
- Ziemian S., Okwara M., Ziemian C.W. Tensile and fatigue behavior of layered acrylonitrile butadiene styrene, *Rapid Prototyping Journal* 21 (2015) 270–278. Doi: <https://doi.org/10.1108/RPJ-09-2013-0086>