



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
*CAMPUS* UNIVERSITÁRIO DE ANANINDEUA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS (PPGCEM-UFPA)

DORIVANE COHEN FARIAS

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PREENCHIMENTO, FORMA E REFORÇO  
NANOESTRUTURADO EM MATRIZ POLIMÉRICA DE PLA IMPRESSOS EM 3D**

ANANINDEUA

2024

DORIVANE COHEN FARIAS

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PREENCHIMENTO, FORMA E REFORÇO  
NANOESTRUTURADO EM MATRIZ POLIMÉRICA DE PLA IMPRESSOS EM 3D**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM-UFPA), do *Campus* Universitário de Ananindeua, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestra em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis

Área de concentração: Caracterização, desenvolvimento e aplicação de materiais

Linha de pesquisa: Materiais Nanoestruturados

ANANINDEUA

2024

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

---

F224i Farias, Dorivane Cohen.  
INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE  
PREENCHIMENTO, FORMA E REFORÇO  
NANOESTRUTURADO EM MATRIZ PÓLIMÉRICA DE PLA  
IMPRESSOS EM 3D / Dorivane Cohen Farias. — 2024.  
107 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,  
Campus Universitário de Ananindeua, Programa de Pós-Graduação  
em Ciência e Engenharia de Materiais, Ananindeua, 2024.

1. Nanoestruturas. 2. Nanocompósitos. 3. Padrões de  
Preenchimento. 4. PLA. I. Título.

CDD 620.11

---



**“INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PREENCHIMENTO, FORMA E REFORÇO NANOESTRUTURADO EM MATRIZ POLIMÉRICA DE PLA IMPRESSOS EM 3D”**

**DORIVANE COHEN FARIAS**

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

PRESIDENTE:

Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis  
Orientador – PPGCEM/UFPA

MEMBROS:

Prof. Dr. Alisson Clay Rios da Silva  
Examinador Interno – PPGCEM/UFPA

Profª Drª Carmen Gilda Barroso Tavares Dias  
Membro Externo - PPGCEM/UFPA

Documento assinado digitalmente



YURIMILER LEYET RUIZ

Data: 26/04/2024 15:48:02-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Yurimiler Leyer Ruiz  
Membro Externo - PPGCEM/UFAM

Dedico este trabalho a todos que, de alguma forma, contribuíram para o seu desenvolvimento, e em especial, à minha família e amigos.

## AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, expresso minha gratidão a Deus, por me permitir concluir mais esta etapa.

A minha família, em especial aos meus pais, por todo incentivo, e principalmente pelo suporte, paciência e confiança durante toda a minha formação.

Aos meus irmãos/as, primos/as e sobrinhos/as, pela torcida e incentivos.

Aos meus amigos, em especial a Vitória Castro, Larissa Esquerdo, Nayla Gonçalves, Sávio Nunes, Mathaus Lucas, Miriane Pinheiro, Daniele Duarte e André Reis.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), agradeço pelos valiosos conhecimentos fornecidos durante esta formação.

Ao meu orientador, Professor Dr. Marcos Allan dos Reis, pela paciência, correções e incentivos ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do LabNano, Dhonata Oliveira, Leandro Santos, Luciano Quaresma, Luiza Ferreira e Leda Racanelli.

Ao Laboratório de Nanoestruturação 3D, pela infraestrutura fornecida durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Laboratório de Ecocompósitos, pelo suporte durante o ensaio de impacto Charpy.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais - LACMAT, do PPGCEM-UFPA, pelo suporte durante os ensaios mecânicos de tração e compressão.

Ao Laboratório de Caracterização Mineral - LMC, do PPGG - UFPA, pela Análise de Difração de Raios - X.

Ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões - LEVAP - UFPA pela realização da análise de Espectroscopia Raman.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica - LME do Museu Paraense Emílio Goeldi, pela análise de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.

A CAPES pelo suporte financeiro.

A banca examinadora por aceitarem avaliar este trabalho.

E, a todos que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa, obrigada.

Ciência não é uma escolha. É uma necessidade.  
(Marcelo Gleiser)

## RESUMO

Com o avanço da Manufatura Aditiva e suas aplicações em diversos segmentos industriais, torna-se cada vez mais importante investigar os parâmetros de processabilidade associados a esta tecnologia. Com isso, o presente estudo teve como finalidade investigar a influência da forma (sólida e *honeycomb*), dos padrões de preenchimento (concêntrico, hexágonos e triângulos) e das concentrações de Nanotubos de Carbono - NTCs (1% e 2% m/m) em matriz polimérica de (Poli (Ácido Láctico)) - PLA. O material foi confeccionado por meio da técnica de Modelagem por Fusão e Deposição - FDM. Os NTCs, o PLA e os nanocompósitos foram caracterizados por: Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, Difração de Raios - X (DRX) e Espectroscopia Raman. As propriedades mecânicas foram analisadas por meio de ensaios de tração, compressão e impacto Charpy. Os resultados da análise por MEV antes e após o ensaio mecânico, mostram: vazios, NTCs, trincas, poros, rompimentos. A análise por DRX, mostra para os NTCs, dois picos de difração em:  $2\theta$ :  $30,01^\circ$ , e  $2\theta$ :  $50,03^\circ$ , enquanto o PLA e os nanocompósitos evidenciam a predominância da fase amorfa. Na caracterização Raman, as bandas vibracionais dos NTCs, PLA e dos nanocompósitos foram deconvoluídas em subbandas, os NTCs apresentaram as seguintes subbandas:  $D_L$ ,  $D_R$ ,  $D_{LO}$ ,  $D_{middle}$ ,  $G_{out}$ ,  $G_{inn}$ ,  $D'$ ,  $2D_L$ ,  $2D_R$ ,  $D_L + G_{out}$  e  $D_R + G_{inn}$ , no PLA as subbandas mais destacadas são associadas às vibrações simétricas e assimétricas de  $CH_3$ . Nos nanocompósitos, as subbandas manifestam-se como sobreposição dos modos vibracionais de seus respectivos constituintes (PLA e NTCs). As análises mecânicas de tração, compressão e impacto Charpy mostram que os padrões de preenchimento, as formas e o nanoreforço influenciam nas propriedades mecânicas. Em tração, o padrão de preenchimento concêntrico apresentou melhor desempenho para ambas as formas, com 40,75 MPa para a forma sólida e 9,76 MPa para a *honeycomb*. Os nanocompósitos em tração apresentaram desempenhos inferiores à matriz. Em compressão, o padrão triangular apresentou melhor desempenho, com 52,8 MPa para a forma sólida e 20,8 MPa para a *honeycomb*. Os nanocompósitos em compressão apresentaram resistências superiores a matriz, com melhor desempenho na forma sólida o nanocompósito PLA/2%NTCs com 73,5 MPa, e, na forma *honeycomb* o PLA/1%NTCs, com 33,2 MPa. Em impacto Charpy na forma sólida, os padrões não diferem no desempenho. Porém, na forma *honeycomb* o padrão hexágono se destaca, com 2,88 J/m. Para os nanocompósitos, em ambas as formas, a fração PLA/2%NTCs apresentam melhores desempenhos, com 3,8 J/m para a sólida e 2,98 J/m para a *honeycomb*.

**Palavras-chave:** Nanoestruturas; Nanocompósitos; Padrões de Preenchimento; PLA.

## ABSTRACT

With the advancement of Additive Manufacturing and its applications in various industrial sectors, it becomes increasingly important to investigate the processability parameters associated with this technology. Thus, the present study aimed to investigate the influence of shape (solid and honeycomb), infill patterns (concentric, hexagons, and triangles), and concentrations of Carbon Nanotubes - CNTs (1 and 2 wt%) in a polymeric matrix of Poly (Lactic Acid) - PLA. The material was fabricated using the Fusion Deposition Modeling - FDM technique. The CNTs, PLA, and nanocomposites were characterized by Scanning Electron Microscopy - SEM, X - Ray Diffraction (XRD), and Raman Spectroscopy. Mechanical properties were analyzed through tensile, compression, and Charpy impact tests. The results of the SEM analysis before and after mechanical testing show: voids, CNTs, cracks, pores, and fractures. XRD analysis reveals two diffraction peaks for CNTs at  $2\theta$ :  $30.01^\circ$  and  $2\theta$ :  $50.03^\circ$ , while PLA and nanocomposites exhibit predominantly amorphous phases. In Raman characterization, the vibrational bands of CNTs, PLA, and nanocomposites were deconvoluted into subbands. CNTs showed the following subbands:  $D_L$ ,  $D_R$ ,  $D_{LO}$ ,  $D_{middle}$ ,  $G_{out}$ ,  $G_{inn}$ ,  $D'$ ,  $2D_L$ ,  $2D_R$ ,  $D_L + G_{out}$ , and  $D_R + G_{inn}$ , in PLA the most prominent subbands are associated with symmetric and asymmetric vibrations of  $CH_3$ . In nanocomposites, the subbands manifest as overlap of the vibrational modes of their respective constituents (PLA and CNTs). The mechanical analyses of tensile, compression, and Charpy impact tests indicate that infill patterns, shapes, and nanoreinforcement influence the mechanical properties. In tensile testing, the concentric infill pattern exhibited better performance for both shapes, with 40.75 MPa for the solid shape and 9.76 MPa for the honeycomb shape. The nanocomposites in tensile testing showed lower performance compared to the matrix. In compression testing, the triangular infill pattern showed better performance, with 52.8 MPa for the solid shape and 20.8 MPa for the honeycomb shape. In compression testing, the nanocomposites exhibited higher strengths than the matrix, with the PLA/2%CNTs nanocomposite showing the best performance in the solid shape at 73.5 MPa, and in the honeycomb shape, the PLA/1%CNTs nanocomposite performed the best at 33.2 MPa. In Charpy impact testing for the solid shape, the infill patterns did not differ in performance. However, in the honeycomb shape, the hexagon pattern stood out, with 2.88 J/m. For the nanocomposites, in both shapes, the PLA/2%CNTs fraction showed better performance, with 3.8 J/m for the solid shape and 2.98 J/m for the honeycomb shape.

**Keywords:** Nanostructures; Nanocomposites; Infill Patterns; PLA.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema do processo SLS .....	25
Figura 2 - Esquema do processo de Fusão Seletiva a Laser (SLM) .....	26
Figura 3 - Esquema de Modelagem por Fusão e Deposição (FDM) .....	27
Figura 4 - Padrões de preenchimento: (a) triângulos, (b) hexágono, (c) concêntrico e (d) grade .....	29
Figura 5 - Diferentes porcentagens de densidade de preenchimento: 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% e 90% .....	31
Figura 6 - Esquema de estrutura em favo de mel .....	32
Figura 7 - Estruturas de favo de mel impressas: (a) favo de mel hexagonal; (b) favo de mel triangular; e (c) favo de mel circular .....	33
Figura 8 - Estrutura química do PLA .....	34
Figura 9 - (a) Nanotubos de paredes simples, (b) duplas e (c) múltiplas .....	36
Figura 10 - Folha de grafeno em um plano a partir de grafite com quiralidade (n, m) .....	37
Figura 11 - (a) Filamento de PLA e (b) Nanotubos de Carbono .....	41
Figura 12 - Esquema dos padrões de preenchimentos: (a) concêntrico, (b) hexágono e (c) triângulos, respectivamente .....	42
Figura 13 - Esquema de Impressão 3D baseado em FDM .....	43
Figura 14 - (a) PLA antes da adição de NTCs-COOH, (b) PLA com adição de 1% de NTCs-COOH e (c) PLA com 2% de NTCs-COOH .....	44
Figura 15 - Extrusora .....	44
Figura 16 - Etapas de confecção do filamento nanoestruturado .....	45
Figura 17 - Dimensões da forma <i>honeycomb</i> .....	45
Figura 18 - Dimensões dos hexágonos dentro da geometria do corpo de prova de tração: (a) dimensões dos hexágonos (mm) e (b) espessura (mm) .....	46
Figura 19 - (a) Equipamento e (b) amostras selecionadas e preparadas no porta amostras para caracterização morfológica .....	47
Figura 20 - Difratorômetro de Raio - X .....	48
Figura 21 - (a) Espectrômetro HORIBA e (b) amostras .....	48
Figura 22 - Fluxograma das etapas adotadas para a fabricação dos materiais .....	49
Figura 23 - Dimensões detalhada dos corpos de prova de tração .....	50
Figura 24 - Vistas em perspectivas dos corpos de prova modelados, em: (a) corpo de prova sólido e em (b) corpo de prova com forma <i>honeycomb</i> .....	51

Figura 25 - Dimensões dos corpos de prova para ensaio de compressão (a) sólido e (b) <i>honeycomb</i> .....	52
Figura 26 - Vistas em perspectivas dos corpos de prova modelados para ensaio de compressão: (a) é mostrado o corpo de prova sólido e em (b) é mostrado o corpo de prova com forma do tipo <i>honeycomb</i> .....	53
Figura 27 - Dimensões dos corpos de prova para ensaio de impacto Charpy: (a) sólido e (b) <i>honeycomb</i> .....	54
Figura 28 - Vistas em perspectivas dos corpos de prova de impacto Charpy: (a) corpo de prova sólido, (b) corpo de prova na forma <i>honeycomb</i> .....	54
Figura 29 - Morfologia do PLA.....	55
Figura 30 - Morfologia do nanocompósito PLA/1% NTCs .....	56
Figura 31 - Morfologia do nanocompósito PLA/2%NTCs .....	57
Figura 32 - Difratoograma de Raio-X do PLA antes e após a Impressão 3D, dos NTCs e dos nanocompósitos .....	58
Figura 33 - Deconvoluções dos Espectros Raman: (a) e (e) nanocompósito PLA/2%NTCs, (b) e (f) nanocompósito PLA/1%NTCs, (c) e (g) PLA e (d) e (h) Nanotubos de Carbono .....	60
Figura 34 - Resultados comparativos de resistência à tração da amostra sólida com variações de padrões de preenchimento .....	62
Figura 35 - Comportamento Tensão (MPa) x Deformação (mm) das amostras sólidas com variação de padrões de preenchimento .....	63
Figura 36 - Resultados comparativos de resistência à tração da forma <i>honeycomb</i> com variações de padrões de preenchimento .....	65
Figura 37 - Comportamento Tensão (MPa) x Deformação (mm) da forma <i>honeycomb</i> com diferentes padrões de preenchimento .....	65
Figura 38 - Resultados comparativos de resistência à tração da matriz e dos nanocompósitos sólidos.....	67
Figura 39 - Comportamento Tensão (MPa) x Deformação (mm) da matriz e dos nanocompósitos mediante a solicitações mecânica de tração .....	67
Figura 40 - Resultados comparativos de resistência à tração da forma <i>honeycomb</i> antes e após a nanoestruturação .....	69
Figura 41 - Comportamento de Tensão (MPa) X Deformação (mm) da forma <i>honeycomb</i> antes e após a adição de NTCs.....	69
Figura 42 - Amostras fraturadas: (a) sólida sem NTC, (b) sólida com NTCs, (c) <i>honeycomb</i> sem NTCs e (d) <i>honeycomb</i> com NTCs .....	70

Figura 43 - Análise comparativa da resistência à compressão de amostras de PLA impressas em 3D com variações de padrões de preenchimentos .....	72
Figura 44 - Comportamento de Tensão (MPa) X Deformação (mm) do PLA com diferentes padrões de preenchimentos quando submetidos a análise mecânica de compressão .....	73
Figura 45 - Análise comparativa da resistência à compressão das amostras <i>honeycomb</i> com diferentes padrões de preenchimento .....	74
Figura 46 - (a) Comportamento de Tensão (MPa) x Deformação (mm) das amostras <i>honeycomb</i> com diferentes padrões de preenchimento considerando todas as três regiões distintas (elástica, platô e densificação) e (b) comportamento Tensão (MPa) x Deformação (mm) considerando apenas a região elástica.....	75
Figura 47 - (a) Micrografia da forma sólida e (b) <i>honeycomb</i> com padrão de Preenchimento do tipo concêntrico .....	76
Figura 48 - (a) Micrografia da forma sólida e (b) <i>honeycomb</i> com padrão de Preenchimento do tipo hexágonos.....	77
Figura 49 - (a) Micrografia da forma sólida e (b) forma <i>honeycomb</i> com padrão de Preenchimento do tipo triângulos .....	78
Figura 50 - Análise comparativa da resistência à compressão da matriz de PLA e dos Nanocompósitos de PLA/NTCs .....	80
Figura 51 - Comportamento de Tensão (MPa) X Deformação (mm) do PLA e dos Nanocompósitos sob análise de compressão .....	80
Figura 52 - Análise comparativa de resistência à compressão da forma <i>honeycomb</i> /NTCs....	82
Figura 53 - (a) Comportamento de Tensão (MPa) x Deformação (mm) da matriz e da forma <i>honeycomb</i> nanoestruturados com as três regiões distintas (elástica, platô e densificação) e (b) comportamento Tensão (MPa) X Deformação (mm) apenas na região elástica .....	82
Figura 54 - Micrografias dos nanocompósitos sólidos: (a) (PLA/1% NTCs e (b) PLA/2%NTCs) .....	84
Figura 55 - Nanocompósito forma <i>honeycomb</i> : (a) (PLA/1%NTC) e (b) PLA/2%NTCs).....	84
Figura 56 - Amostras após a análise mecânica por compressão: (a) amostra sólida da matriz, (b) amostra sólida do nanocompósito, (c) amostra <i>honeycomb</i> da matriz e (d) amostra <i>honeycomb</i> do nanocompósito.....	85
Figura 57 - Resistência ao impacto Charpy do PLA com diferentes padrões de preenchimento .....	87
Figura 58 - Resistência ao impacto Charpy da forma <i>honeycomb</i> com variações de padrões de preenchimento .....	88

Figura 59 - Quantidade em gramas de PLA para cada configuração de corpo de prova .....	89
Figura 60 - Resistência ao impacto Charpy dos nanocompósitos .....	90
Figura 61 - Resistência ao impacto Charpy da forma <i>honeycomb</i> nanoestruturada.....	92
Figura 62 - Quantidade de material para confecção das amostras dos nanocompósitos.....	92
Figura 63 - Amostras após a análise de impacto Charpy: (a) sólida sem NTCs, (b) sólida nanoestruturada, (c) <i>honeycomb</i> sem NTCs e (d) <i>honeycomb</i> nanoestruturada.....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de preenchimentos dos tipos: favo de mel, grade, triângulos, concêntricos e suas respectivas características.....	30
Tabela 2 - Propriedades físicas e mecânicas do filamento de PLA.....	35
Tabela 3 - Especificações dos materiais utilizado.....	41
Tabela 4 - Dimensões dos corpos de prova para ensaio de tração.....	50
Tabela 5 - Dimensões dos corpos de prova para ensaio de compressão.....	52
Tabela 6 - Dimensões dos corpos de prova para ensaio impacto Charpy.....	53
Tabela 7 - Resultados obtidos no ensaio de tração das amostras sólidas impressas em 3D com diferentes padrões de preenchimento.....	61
Tabela 8 - Resultados obtidos no ensaio de tração da forma <i>honeycomb</i> com variação de padrões de preenchimento.....	63
Tabela 9 - Resultados do ensaio de tração dos nanocompósitos sólidos.....	66
Tabela 10 - Resultados do ensaio de tração dos nanocompósitos na forma <i>honeycomb</i> .....	68
Tabela 11 - Comportamento de resistência à compressão média das peças impressas com diferentes padrões de preenchimento.....	71
Tabela 12 - Comportamento médio de resistência à compressão da forma <i>honeycomb</i> com diferentes padrões de preenchimento.....	73
Tabela 13 - Comportamento médio de resistência à compressão dos nanocompósitos.....	78
Tabela 14 - Resistência à compressão média da matriz e dos nanocompósitos <i>honeycomb</i> ....	81
Tabela 15 - Resistência ao impacto Charpy do PLA impresso em 3D com diferentes padrões de preenchimento.....	86
Tabela 16 - Resistência ao impacto Charpy do PLA impresso em 3D com diferentes padrões de preenchimento.....	87
Tabela 17 - Resistência ao impacto Charpy dos nanocompósitos (PLA/1%NTCs e PLA/2%NTCs).....	89
Tabela 18 - Resultados do ensaio de impacto Charpy das amostras <i>honeycomb</i> nanoestruturadas.....	91

## LISTAS DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABS	Acrilonitrila Butadieno Estireno
ASA	Acrilonitrila Estireno Acrilato
ASTM	American Society Testing Materials
CAD	<i>Computer-aided design</i>
COOH	Ácido Carboxílico
DRX	Difração de Raios-X
FDM	Modelagem por Fusão de Deposição
GPa	Giga Pascal
kV	Kilovolt
LEVAP	Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões
MA	Manufatura Aditiva
mA	Miliampere
mbar	Milibar
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa	Mega Pascal
MPEG	Museu Paraense Emílio Goeldi
mW	Megawatt
nm	Nanômetro
NTCPDs	Nanotubos de Carbono de Paredes Duplas
NTCPMs	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas
NTCPSs	Nanotubos de Carbono de Paredes Simples
NTCs	Nanotubos de Carbono
PET	Politereftalato de etileno
PETG	Polietileno Tereftalato Glicol
PLA	(Poli (Ácido Láctico))
PPGCEM	Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
PPGF	Programa de Pós-Graduação em Física
SE	Elétrons Secundários
SLA	Estereolitografia
SLM	Fusão Seletiva a Laser
SLS	Sinterização Seletiva a Laser

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\theta$	Theta
$\sigma$	Tensão
Au	Ouro
Co	Cobalto

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>19</b>
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>1.1 Objetivos</b> .....	<b>21</b>
1.1.1 Objetivo geral.....	21
1.1.2 Objetivos específicos .....	21
<b>1.2 Organização do trabalho</b> .....	<b>22</b>
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>23</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>23</b>
<b>2.1 Manufatura Aditiva</b> .....	<b>23</b>
2.1.1 Modelagem Por Fusão e Deposição .....	26
<b>2.2 Padrão de preenchimento</b> .....	<b>28</b>
2.2.1 Densidade de preenchimento.....	31
<b>2.3 Forma <i>honeycomb</i></b> .....	<b>32</b>
<b>2.4 Poli (ácido lático) - PLA</b> .....	<b>33</b>
<b>2.5 Nanotubos de carbono</b> .....	<b>35</b>
2.5.1 Funcionalização de nanotubos de carbono .....	38
<b>2.6 Nanocompósitos</b> .....	<b>39</b>
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>41</b>
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>41</b>
<b>3.1 Materiais e procedimentos aplicados</b> .....	<b>41</b>
3.1.1 Etapa de nanoestruturação.....	43
3.1.2 Confecção das amostras sólidas e <i>honeycomb</i> .....	45
3.1.3 Determinação das áreas das amostras <i>honeycomb</i> para os ensaios mecânicos.....	46
<b>3.2 Caracterização Morfológica por MEV</b> .....	<b>46</b>
<b>3.3 Caracterização por Difração de Raios - X</b> .....	<b>47</b>
<b>3.4 Caracterização por Espectroscopia Raman</b> .....	<b>48</b>

<b>3.5 Caracterização mecânica .....</b>	<b>49</b>
3.5.1 Ensaio de tração.....	49
3.5.2 Ensaio de compressão.....	51
3.5.3 Ensaio de impacto Charpy.....	53
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>55</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....</b>	<b>55</b>
<b>4.2 Caracterização por Difração de Raios - X .....</b>	<b>57</b>
<b>4.3 Caracterização por Espectroscopia Raman .....</b>	<b>58</b>
<b>4.4 Caracterização mecânica .....</b>	<b>60</b>
4.4.1 Ensaio de tração.....	60
4.4.1.1 Amostras sólidas.....	60
4.4.1.2 Amostras <i>honeycomb</i> .....	63
4.4.1.3 Nanocompósitos: amostras sólidas.....	66
4.4.1.4 Nanocompósitos: amostras <i>honeycomb</i> .....	68
4.4.2 Ensaio de compressão.....	70
4.4.2.1 Amostras sólidas.....	70
4.4.2.2 Amostras <i>honeycomb</i> .....	73
4.4.2.3 Análises por MEV: amostras sólida e <i>honeycomb</i> com variações de padrões de preenchimento .....	76
4.4.2.4 Nanocompósitos: amostras sólidas.....	78
4.4.2.5 Nanocompósitos: amostras <i>honeycomb</i> .....	81
4.4.2.6 Análise por MEV: amostras sólidas e <i>honeycomb</i> nanoestruturadas .....	83
4.4.3 Ensaio de impacto Charpy.....	85
4.4.3.1 Amostras sólidas.....	85
4.4.3.2 Amostras <i>honeycomb</i> .....	87
4.4.3.3 Nanocompósitos: amostras sólidas.....	89

4.4.3.4 Nanocompósitos: amostras <i>honeycomb</i> .....	90
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>94</b>
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>94</b>
<b>5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>96</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>97</b>

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma ciência que vem mudando a vida cotidiana devido às suas aplicações multiníveis, as quais englobam áreas como: produção e armazenamento de energia, tecnologia de informação, aplicações médicas, equipamentos, alimentos, dentre outros segmentos. Diferentes tipos de produtos estão disponíveis na indústria, como os componentes para aplicações eletrônicas, tintas e materiais de tecidos (SHAMEEM *et al.*, 2021).

Uma das principais vantagens dos materiais em nanoescala é sua grande área de superfície, o que resulta em uma grande fração volumétrica interfacial de material (mesmo em baixas cargas) (LOPEZ DE ARMENTIA *et al.*, 2020).

Em nanocompósitos, as dimensões reduzidas ao nível nanométrico criam interfaces de interações de fases, as quais são de extrema importância para melhorias de propriedades. A maioria dos nanocompósitos comerciais utiliza três tipos genéricos de nanopartículas: nanocarbonos (nanotubos de carbono-NTCs, grafeno e nanofibras), nanoargilas (silicatos em camadas, mais comum é a argila montmorilonita) e os nanocristais particulados (óxidos inorgânicos) (OMANOVIĆ *et al.*, 2020; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2021).

Existem diversas técnicas de processamento de nanocompósitos, entretanto, a técnica por Manufatura Aditiva - MA destaca-se, pois é um método rápido e eficiente de confeccionar peças. Conforme Sanei e Popescu (2020) esta técnica permite a fabricação de geometrias complexas desde sua forma inicial até a final sem a necessidade de ferramentas, dispositivos ou gabaritos especiais.

As técnicas da Manufatura Aditiva são capazes de imprimir tridimensionalmente desde estruturas pequenas a grandes, em boas resoluções, menores taxas de defeitos e melhores propriedades mecânicas (KUMAR; SATHIYA, 2021).

A impressão 3D é uma tecnologia altamente inovadora, que abre novas possibilidades de fabricação de novos materiais, bem como, de materiais existentes. Os materiais poliméricos podem ser aplicados nesta tecnologia para produzir estruturas leves e complexas, as quais, podem ser utilizadas em indústrias como a aeroespacial, na área médica para a produção de tecidos e órgãos, dentre outras aplicações (AWASTHI; BANERJEE, 2021; LIU *et al.*, 2021).

Existem diversos tipos de processos de impressão 3D, dos quais, a tecnologia de Modelagem por Fusão e Deposição - FDM, destaca-se, pois, é uma técnica simples e econômica. Devido a essas vantagens, a mesma é amplamente difundida. Polímeros como: PLA, ABS, Nylon, ASA, PET são comumente utilizados nesta técnica. Existem uma vasta gama de reforços que podem ser incorporados ao processo FDM, como NTCs (nanotubos de carbono), grafeno, cobre, cargas de ferro, fibras contínuas e curtas de carbono, vidro e Kevlar (ÁDÁM; WELTSCH, 2021; WICKRAMASINGHE; DO; TRAN, 2020).

Os nanomateriais utilizados para melhorar o desempenho de polímeros que são empregados no campo da impressão 3D são denominados de *nanofillers*, e incluem nanomateriais a base de carbono, metal, cerâmica ou polímeros. Os nanocompósitos à base de polímeros ganharam a atenção de vários pesquisadores devido ao seu potencial de melhorias de propriedades, integrando diferentes nanomateriais para criar materiais com propriedades desejadas para uma ampla gama de aplicações (SIRIPONGPREDÁ *et al.*, 2022).

Na técnica FDM, existem muitos parâmetros de processos que podem ser definidos e que afetaram as propriedades mecânicas do produto final. Portanto, faz-se necessário uma compreensão mais profunda desta técnica, a fim de melhorar as propriedades mecânicas do material impresso, estabelecendo parâmetros de processos razoáveis. Esses parâmetros podem ser divididos em duas categorias: parâmetros ambientais e parâmetros estruturais. Parâmetros ambientais referem-se ao parâmetro definido no processo de impressão, incluindo temperatura do leito, temperatura da câmara, temperatura de impressão, modo de resfriamento, velocidade de impressão e diâmetro do bocal. Os parâmetros estruturais estão relacionados à estratégia estrutural das peças impressas, incluindo multiplicador de extrusão, largura da linha de extrusão, orientação de construção, espessura da camada, camadas sólidas inferiores, camadas sólidas superiores, contorno/perímetro, porcentagem de preenchimento, ângulo raster, folga de ar (WANG *et al.*, 2020; BIAN *et al.*, 2022)

Além disso, o padrão de preenchimento e a densidade apresentam influência direta nas propriedades mecânicas dos materiais impressos. Diferentes padrões de preenchimento são usados em peças para produzir uma estrutura interna forte e durável. Com isso, diferentes padrões podem ser utilizados com o objetivo de aprimorar propriedades. Padrões hexagonais, triangulares, e lineares são comumente utilizados na técnica FDM (PANDZIC; HODZIC; MILOVANOVIC, 2019; MORADI *et al.*, 2021; DEY; YODO, 2019).

Em estruturas impressas em 3D, deve-se destacar ainda, que o tempo de impressão aumenta em relação à proporção de preenchimento. Com isso, em alguns casos é necessário

realizar a otimização da topologia, a qual é feita removendo massa desnecessária e maximizando a rigidez da peça. No processo de redesenho, a peça é suavizada e outras restrições de fabricação podem ser aplicadas. Além disso, a estratégia de preenchimento é realizada para reduzir a máxima relação resistência/peso (GANESHKUMAR *et al.*, 2022; KLIPPSTEIN *et al.*, 2018).

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a influência dos padrões de preenchimento, forma e reforço nanoestruturado nas propriedades mecânicas de peças impressas em 3D de (Poli (Ácido Láctico)) - PLA e nanocompósitos de (Poli (Ácido Láctico)) reforçados com Nanotubos de Carbono - NTCs.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Modelar, fatiar e confeccionar a matriz e os nanocompósitos via Manufatura Aditiva, por meio da técnica de Modelagem por Fusão e Deposição - FDM;
- Impregnar os nanotubos de carbono na matriz polimérica de PLA;
- Caracterizar os materiais de partida (PLA e NTCs), e os nanocompósitos fabricados, por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV; Difração de Raio - X (DRX) e Espectroscopia Raman;
- Avaliar a influência no comportamento mecânico de tração, compressão e impacto Charpy dos materiais estudados, considerando a forma (sólida e *honeycomb*), as variações de padrões de preenchimentos (concêntrico, hexagonal e triangular) e a variação percentual (1% e 2% m/m) de NTCs na matriz;
- Determinar o melhor padrão de preenchimento para cada ensaio mecânico, bem como o melhor nanocompósito;
- Após o ensaio mecânico de compressão, analisar as características morfológicas por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.

## 1.2 Organização do trabalho

O presente estudo divide-se em 5 capítulos. O capítulo 1 apresenta os conceitos introdutórios acerca dos temas abordados no decorrer do trabalho, como: a nanotecnologia, os materiais em nanoescala (nanotubos de carbono, grafeno e nanoargilas). A Manufatura Aditiva, enfocando principalmente na técnica FDM, a qual foi empregada no desenvolvimento da pesquisa. Além disso, aborda brevemente os principais polímeros (PLA, ABS, Nylon, ASA, PET), utilizados na técnica FDM, bem como, seus parâmetros de processos, padrões de preenchimento e densidade de preenchimento. Apresenta ainda, os objetivos: geral e específicos e a organização do trabalho.

O capítulo 2 aborda a revisão bibliográfica sobre os temas relacionados ao trabalho, como: Manufatura Aditiva, Sinterização Seletiva a Laser, Estereolitografia, Fusão Seletiva a Laser, Modelagem por Fusão e Deposição, Padrão de preenchimento, Densidade de Preenchimento, Forma *honeycomb*, PLA, Nanotubos de Carbonos, Funcionalização de Nanotubo de Carbono e Nanocompósitos.

O capítulo 3 apresenta os materiais e procedimentos experimentais empregados na confecção das amostras, descreve as etapas seguidas durante a confecção das mesmas, bem como, as caracterizações, por: MEV, DRX, Espectroscopia Raman, e os respectivos ensaios mecânicos, como: tração, compressão e impacto Charpy.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos no presente estudo, e suas respectivas discussões.

O capítulo 5 aborda as considerações finais, as sugestões para trabalhos futuros e apresenta as respectivas referências utilizadas.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Manufatura Aditiva

A manufatura aditiva - MA é uma tecnologia disruptiva emergente, que, no cenário atual, estimula inovações em design e engenharia, materiais e fabricação, reduzindo custos e desperdícios, e aumentando a eficiência. Estando apta para remodelar a fabricação, e apresenta potencial para causar impactos positivos nos setores industriais, econômicos e sociais (SALEH ALGHAMDI *et al.*, 2021).

A MA é um avanço tecnológico que produz objetos tridimensionais (3D) por camadas de materiais poliméricos, cerâmicos, metálicos, compósitos, concreto e materiais de tecidos humanos em formas geométricas precisas. Nas tecnologias MA, várias técnicas processam materiais líquidos, sólidos e em pó (GOPAL; LEMU; GUTEMA, 2023).

Os processos de impressão 3D se desenvolveram ainda mais quando os avanços do *software* possibilitaram a caracterização dimensional da peça com precisão adequada, o que é crucial para a deposição de camadas sucessivas (PANAITE *et al.*, 2022).

A possibilidade de construir peças protótipos permite visualizar as partes nos ambientes de operação e montagem, auxiliando as modificações e os ajustes necessários na fase de desenvolvimento de um produto (TAMANINI; WILTGEN, 2022).

Peças detalhadas podem ser feitas em uma única etapa, sem as limitações (canais curvos, por exemplo) de processos convencionais como na usinagem. Além disso, uma significativa redução na quantidade de peças de um componente pode ser realizada, visto que todo componente pode ser depositado como uma única peça, dispensando a necessidade de várias conexões. Adicionalmente, peças podem ser produzidas sob demanda, reduzindo estoques de reposição e diminuindo o tempo de espera para situações críticas, como: manutenções corretivas. Por essas razões, a MA é agora amplamente aceita como uma nova maneira de projetar e produzir componentes de alto desempenho para diversas aplicações (FARIAS; VILARINHO, 2022).

As impressoras 3D são capazes de criar estruturas e formas diversas, incluindo dispositivos com partes móveis internas que em outros métodos de fabricação podem não ser produzidos facilmente. A impressão tridimensional (3D) é usada em diferentes áreas de

fabricação, como: automobilística, aeroespacial, biomédica, indústria alimentícia e embalagens (LEE, *et al.*, 2020; SUBRAMANIYAN *et al.*, 2020).

O processo tem início com o modelo 3D da peça sendo “fatiado” eletronicamente, obtendo-se as “curvas de nível” 2D que definirão, em cada camada, onde será ou não adicionado material. A peça física é, então, gerada por meio do empilhamento (e da adesão) sequencial das camadas, iniciando na base até atingir o seu topo (VOLPATO, 2017).

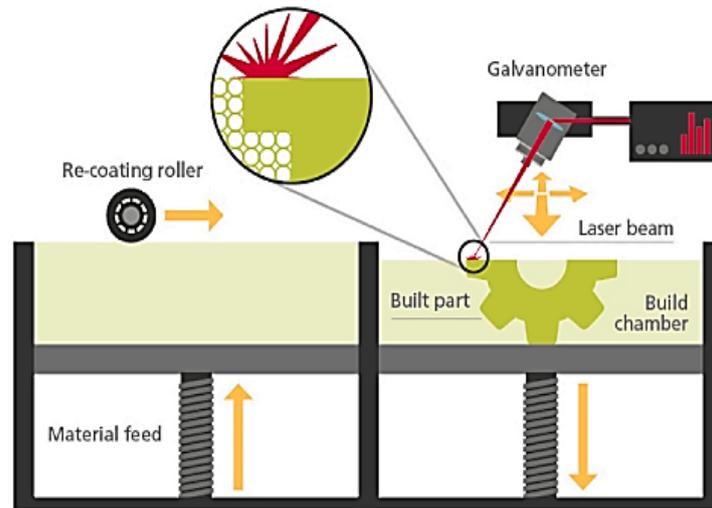
Volpato (2017) destaca ainda que as etapas do processo por Manufatura Aditiva compreendem:

- A modelagem tridimensional, gerando-se um modelo geométrico 3D da peça (por exemplo, em um sistema CAD);
- A obtenção do modelo geométrico 3D num formato específico para MA;
- O planejamento do processo para a fabricação por camada (fatiamento e definição de estruturas de suporte e estratégias de deposição de material);
- A fabricação da peça no equipamento de MA;
- O pós-processamento, que pode variar bastante de acordo com a tecnologia (pode envolver limpeza, etapas adicionais de processamento e acabamento com processos tradicionais de usinagem por remoção).

Todos os métodos MA possuem várias técnicas de impressão com características únicas. Algumas das técnicas são econômicas, altamente precisas e fáceis de utilizar. Atualmente, muitas tecnologias MA estão disponíveis no mercado como: Sinterização Seletiva a Laser (SLS), Estereolitografia (SLA), Fusão Seletiva a Laser (SLM) e Modelagem por Fusão e Deposição (FDM) (RAJAN *et al.*, 2022; SUBRAMANIYAN *et al.*, 2020). A técnica FDM é destacada no subtópico 2.1.1 por ser a metodologia empregada no estudo, enquanto outras técnicas são brevemente apresentadas a seguir, abrangendo:

- Sinterização Seletiva a Laser (SLS): é uma tecnologia de impressão 3D baseada na acumulação de camada por camada de pós poliméricos termoplásticos sinterizados seletivamente a laser, resultando em objetos 3D complexos. A SLS forma objetos 3D por meio da energia do laser, que aquece seletivamente as partículas do pó, conduzindo à fusão. As partículas fundidas solidificam posteriormente para formar uma estrutura 3D. O sistema SLS compreende três componentes principais: uma plataforma de espalhamento, uma cama do pó e um sistema de laser (WU *et al.*, 2023; CHAROO, *et al.*, 2020). A Figura 1 mostra um esquema do processo SLS.

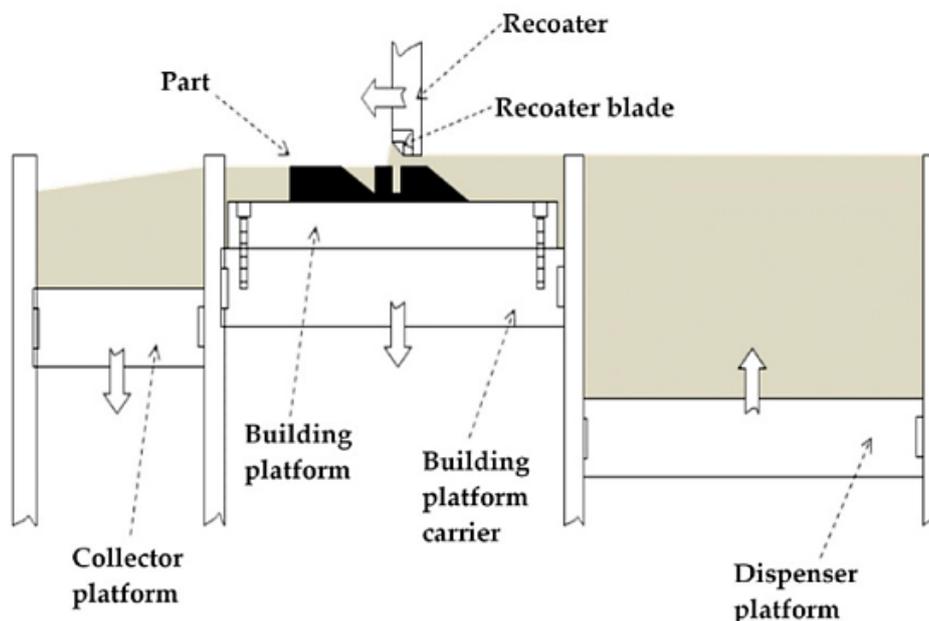
Figura 1 - Esquema do processo SLS



Fonte: Tabriz *et al* (2023)

- Estereolitografia (SLA): usa um feixe de laser UV controlado por computador para fotopolimerização. Um único feixe de laser concentra-se no recipiente de resina líquida para curar seletivamente camada por camada, produzindo um objeto 3D. O uso do feixe de laser permite a fabricação de objetos com alta precisão e acabamento superficial liso (LAKKALA *et al.*, 2023).
- Fusão Seletiva a Laser (SLM): A técnica SLM envolve a sinterização seletiva de pós metálicos aplicando camada por camada com feixe de laser até a obtenção do produto final (PRZEKORA, *et al.*, 2022). Depois de completar uma camada, a plataforma de construção é abaixada em uma camada de espessura, e uma nova camada de pó é colocada, nivelada e derretida. O processo é repetido até que uma peça completa seja construída (TREVISAN, *et al.*, 2017). A Figura 2 apresenta esquematicamente o processo SLM.

Figura 2 - Esquema do processo de Fusão Seletiva a Laser (SLM)



Fonte: Trevisan, *et al* (2017)

### 2.1.1 Modelagem Por Fusão e Deposição

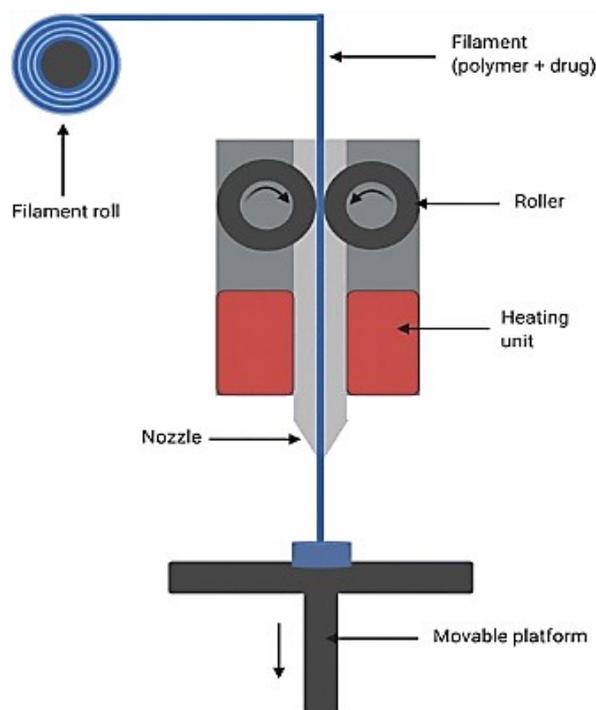
Desde a comercialização da tecnologia de impressão 3D de Modelagem por Fusão e Deposição (FDM) pela *Stratasys*, a técnica tornou-se o método de impressão mais comum e de elevado crescimento, respondendo por mais de 50 % do mercado de impressão 3D. Nos dias atuais, a extrusão de filamentos continua sendo a principal tecnologia FDM comercial (TIAN *et al.*, 2023).

À medida que a técnica FDM torna-se um método de fabricação revolucionária, as exigências de várias indústrias começam a aumentar para poder atender as demandas de mercado. Fabricantes de impressoras como: *Stratasys*, *Ultimaker*, *Markforged*, *XYZ printing*, *Zortax*, *German RepRap* e *Dagoma*, estão constantemente empenhados em melhorar as impressoras, enquanto empresas de *software* como: *Autodesk*, *Siemens PLM software* e *Dassault Systems* estão desenvolvendo novos *softwares* CAD para serem compatíveis com as novas impressoras (WICKRAMASINGHE; DO; TRAN, 2020).

A tecnologia de modelagem por fusão e deposição (FDM), é uma técnica de fabricação que utiliza polímeros (filamentos) como matéria-prima. Nesta técnica, o filamento normalmente é aquecido até seu estado fundido e então é extrudado através do bocal da máquina (impressora 3D). A cabeça do bocal pode mover-se em três graus de

liberdade para depositar o polímero extrudado na mesa de construção conforme as instruções do *G-Code*. O filamento é alimentado continuamente através da extrusora e do bocal da máquina por meio dos dois rolos girando em direções opostas. O material é depositado na mesa de construção até alcançar a forma e o tamanho do produto final. (MWEMA *et al.*, 2020). A Figura 3 mostra um esquema de modelagem por fusão e deposição.

Figura 3 - Esquema de Modelagem por Fusão e Deposição (FDM)



Fonte: Vaz; Kumar (2021)

No processo FDM, todo o modelo é dividido em várias camadas que posteriormente são impressas uma a uma. Os termoplásticos (filamentos) são usados como material de partida. No bocal da impressora, os filamentos são aquecidos e então depositados na mesa de construção. Devido à fusão e à deposição do material sobre o leito, há limitações de matérias-primas que podem ser utilizadas nesta técnica, polímeros como o PLA e o ABS são normalmente utilizados devido apresentarem propriedades térmicas satisfatórias (GOHAR *et al.*, 2023; SUBRAMANIYAN *et al.*, 2020).

Dentre as tecnologias MA, a técnica FDM é conhecida por sua simplicidade e baixo custo, o que a torna única entre os mais diversos métodos de impressão 3D. As condições exigidas durante o processo são moderadas, pois o polímero utilizado apresenta um baixo

ponto de fusão e não produz uma diversificada gama de substâncias nocivas, o que, permite a impressão em nível de mesa (TIAN *et al.*, 2023).

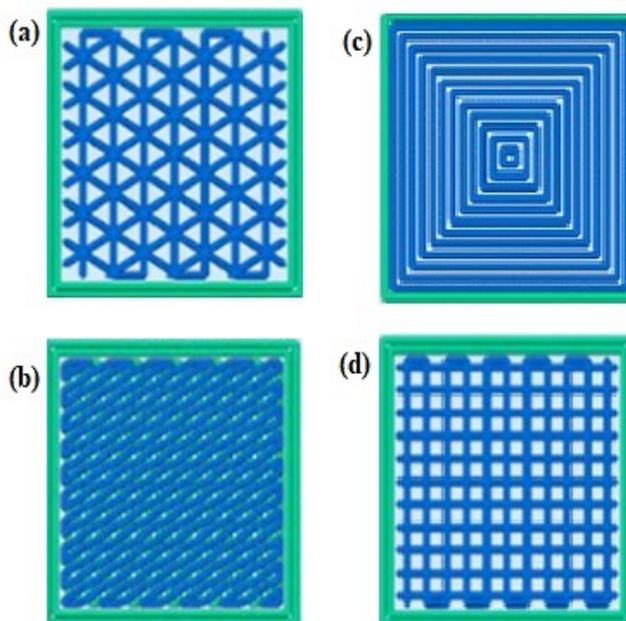
A capacidade da FDM de permitir a prototipagem rápida e fabricação sob demanda são as principais vantagens que a técnica traz sobre a fabricação tradicional. Além disso, as técnicas de fabricação aditiva, como a FDM, estão na vanguarda para permitir a fabricação redistribuída, o que é fundamental para reduzir a pegada de carbono e proporcionar abordagens de fabricações inteligentes (CANO-VICENT *et al.*, 2021).

## 2.2 Padrão de preenchimento

O padrão de preenchimento é a forma como a estrutura interna será impressa. Variando desde linhas simples a formas geométricas mais complexas, os padrões de preenchimento podem afetar a resistência, o peso, o tempo de impressão e até a flexibilidade de uma peça. Em diversos *softwares* fatiadores existem muitos padrões de preenchimento. Por exemplo, o fatiador *Cura*, contém 14 diferentes padrões de preenchimento, enquanto o *PrusaSlicer* 17 e o *Simplify3D* 6. O padrão de preenchimento controla o movimento do bocal ao longo da direção XY no preenchimento da área da camada (DAVE *et al.*, 2019; O'CONNELL, 2022; TANVEER *et al.*, 2022).

A seleção de um padrão de preenchimento adequado é um passo importante na produção de peças por meio da impressão 3D. Dentre os diversos padrões estão: retilíneos, grades, triângulos, estrelas, cúbicos, concêntricos, favos de mel, favos de mel 3D, curva Hilbert, dentre outros (AKHOUNDI; BEHRAVESH, 2019). A Figura 4 mostra diferentes padrões de preenchimento existentes no campo da impressão 3D.

Figura 4 - Padrões de preenchimento: (a) triângulos, (b) hexágono, (c) concêntrico e (d) grade



Fonte: Adaptado de Akhondi; Behraves (2019)

O padrão de preenchimento influi no desempenho mecânico das peças impressas em 3D, com isso, os mesmos podem ser utilizados com o objetivo de aprimorar tais propriedades. Além disso, o padrão escolhido não deve levar em consideração apenas o desempenho, mas também o tempo de impressão e o custo de material (MORADI *et al.*, 2021; CABREIRA; SANTANA, 2020).

O padrão de preenchimento determina como o filamento interage enquanto está sujeito ao carregamento mecânico, o que, conseqüentemente, irá refletir sobre suas propriedades. Os padrões de preenchimentos mais comuns são estruturas do tipo: hexagonais, circulares, triangulares e lineares, o desenvolvimento e a investigação de novas estruturas, como: esféricas, rômbricas, octaedros truncados e giróides, dentre outras, abre espaço na pesquisa sobre o desempenho desses preenchimentos e suas propriedades mecânicas (SYRLYBAYEV *et al* 2021; GANESHKUMAR *et al.*, 2022). A Tabela 1 apresenta resumidamente alguns padrões de preenchimento e suas respectivas características.

Tabela 1 - Padrões de preenchimentos dos tipos: favo de mel, grade, triângulos, concêntricos e suas respectivas características

<b>Padrões de preenchimento</b>	<b>Características</b>
<b>Hexagonal</b>	Esse padrão produz uma estrutura em favo de mel. É bom para impressões semirrápidas que exigem força moderada e não consomem muito material.
<b>Grade</b>	Contém linhas bidimensionais a cada camada, com o dobro de espaço. Fornece força bidimensional, mas ainda é um pouco forte. Consome uma quantidade média de material e leva um tempo mediano para ser concluído.
<b>Triângulos</b>	Fornece resistência apenas em duas dimensões, mas ainda funciona para impressões que precisam ser fortes.
<b>Concêntrico</b>	O padrão de preenchimento concêntrico é uma estrutura interna composta por linhas concêntricas que correspondem ao contorno de uma peça (ou seja, seus perímetros). Esse padrão é rápido de imprimir, bom para peças flexíveis e consome significativamente menos material do que a maioria dos padrões de preenchimento.

Fonte: O'Connell (2022)

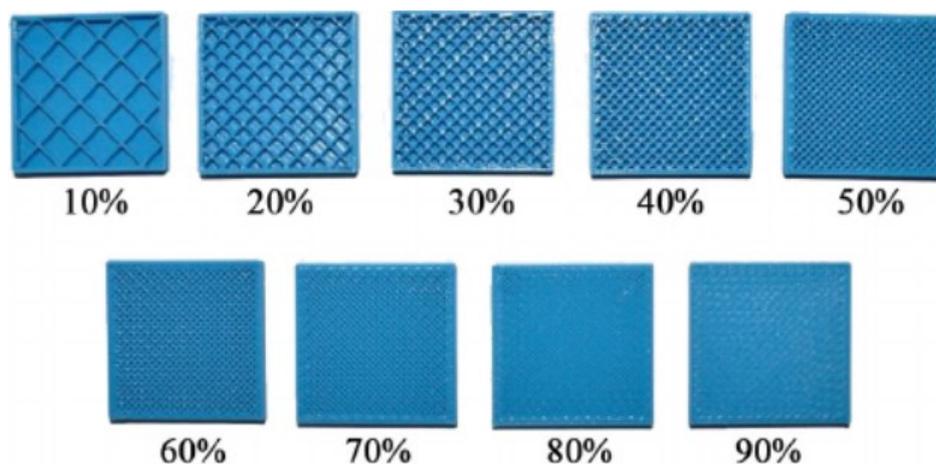
### 2.2.1 Densidade de preenchimento

A quantidade de filamento impresso em um item é conhecida como densidade de preenchimento e tem um impacto direto na resistência, no peso e no tempo de impressão. Este parâmetro determina a solidez interior do modelo. Em princípio, as camadas externas da peça (casca) são impressas sólidas e as seções internas são impressas parcialmente preenchidas, dependendo da aplicação (DOSHI *et al.*, 2022; AKHOUNDI; BEHRAVESH, 2019).

Conforme Abeykoon; Sri-Amphorn e Fernando (2020) maiores proporções de densidade de preenchimento podem afetar a resistência das peças impressas em 3D. Os autores destacam que as alterações na densidade de preenchimento podem levar a alterações nas estruturas meso e macro das peças impressas, o aumento na densidade de preenchimento pode resultar em um aumento nas propriedades mecânicas de tração de polímeros impressos em 3D, como por exemplo, o PLA.

A configuração da densidade de preenchimento é fornecida na forma de porcentagens como: 25%, 50%, 75% ou 100% (TANVEER *et al.*, 2022). A Figura 5 mostra as porcentagens de densidade de preenchimento.

Figura 5 - Diferentes porcentagens de densidade de preenchimento: 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% e 90%



Fonte: Hanon; Marczis; Zsidai (2021)

A densidade de preenchimento aumenta as propriedades do PLA, como: módulo de tração de (861,78 MPa) para uma densidade de preenchimento 25%, até (1538,05 MPa) para uma densidade de preenchimento de 100%. Conseqüentemente, há o aumento de

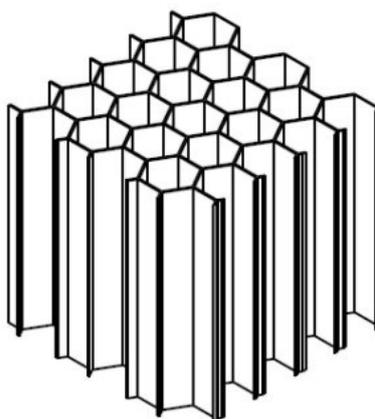
material consumido, onde amostras com 25% têm massas de 8,91 g, enquanto amostras com 100% de densidade de preenchimento têm massas de 14,94 g, respectivamente (ABEYKOON; SRI-AMPHORN; FERNANDO, 2020).

Para densidades de preenchimento pequenas, cria-se um espaço de ar (também conhecido como mesoestrutura) entre as camadas, o que resulta em variação na resistência do componente. As mesoestruturas criam aberturas entre as estruturas impressas que agem como propagadores de trincas sob carregamento de tração enquanto absorvedores de carregamento em compressão. O aumento da densidade leva a produtos mais fortes e consequentemente mais pesados (TANVEER *et al.*, 2022; LALEGANI DEZAKI *et al.*, 2021).

### 2.3 Forma *honeycomb*

A estrutura em colmeia é uma estrutura natural ou artificial, que apresenta uma geometria em forma de favo de mel (Figura 6). Conforme seu formato, pode ser utilizada para minimizar a quantidade de material empregado que visa atingir uma massa leve e de custo relativamente baixo, que são empregados na fabricação de produtos, por exemplo, em fuselagens de aviões (LUBIS, *et al.*, 2022).

Figura 6 - Esquema de estrutura em favo de mel



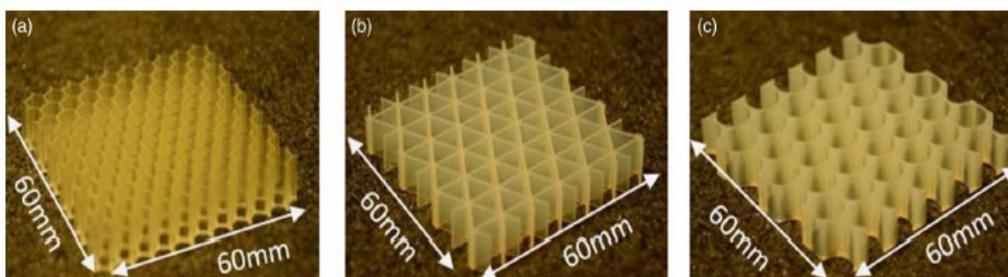
Fonte: Baciú *et al* (2022)

*Honeycomb* é uma matriz bidimensional de polígonos que se compactam para preencher um plano. O nome favo de mel é derivado de sua semelhança parcial com as células hexagonais de ceras em favos de mel nas quais as abelhas armazenam seu mel.

Essas estruturas apresentam geometrias de uma célula de favo de mel para atingir peso mínimo e resistência máxima. O que, fornece um material com a menor densidade e propriedades de compressão e cisalhamento relativamente altas. Devido ao excelente desempenho mecânico, os favos de mel são frequentemente empregados na indústria aeronáutica como núcleo de painéis sanduíche e na indústria automotiva como eficientes atenuadores de impacto. Nos favos de mel artificiais, a estrutura do favo de mel tem tamanhos e formas diferentes, como: quadrado, triângulo e hexágono (TRIPATHI; BEHERA, 2021).

Yap e Yeong (2015) estudaram o comportamento de compressão de 3 projetos básicos de estruturas de favo de mel impressos em 3D pela técnica jato de tinta, nos seguintes formatos: hexagonal, triangular e circular. A Figura 7 mostra as estruturas impressas em 3D. Ao analisar as respostas mecânicas de compressão das estruturas, os autores constataram que o formato circular apresentou maior resistência à compressão que as demais. Os autores destacam que a resistência aumenta com o número de lados na forma da célula poligonal. Todavia, em relação à taxa de recuperação, a estrutura triangular destaca-se em relação às demais estruturas.

Figura 7 - Estruturas de favo de mel impressas: (a) favo de mel hexagonal; (b) favo de mel triangular; e (c) favo de mel circular



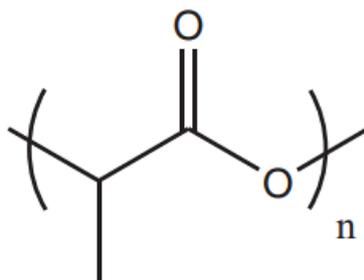
Fonte: Yap; Yeong (2015)

## 2.4 Poli (ácido lático) - PLA

O (Poli (Ácido Lático)) - PLA é um polímero obtido por meio da polimerização do ácido lático. O ácido lático é derivado de matérias-primas como o milho e a mandioca, oriundo de fontes renováveis e suficientemente abundantes. O processo de produção do ácido lático é livre de poluição e o produto pode ser biodegradado para posterior circulação

na natureza. Por esse motivo, é um material polimérico verde ideal (YANG, *et al.*, 2020). A Figura 8 mostra a estrutura química PLA.

Figura 8 - Estrutura química do PLA



Fonte: Taherimehr *et al* (2021)

O poli (ácido lático) – PLA apresenta boa processabilidade e propriedades mecânicas, durabilidade e transparência em comparação com os demais polímeros biodegradáveis. O mesmo tem sido amplamente utilizado como produtos de embalagens de curta vida útil, como embalagens de alimentos e itens de uso único (JEM; TAN, 2020).

Além disso, é um polímero termoplástico comumente utilizado para a fabricação de filamentos para o processo Modelagem por Fusão e Deposição - FDM. Ele possui uma temperatura de impressão menor que Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS), por esse motivo, não necessita de mesa aquecida para impressão, não é tóxico, e por ser um material biodegradável, torna-se mais ecologicamente correto que os demais filamentos utilizados em impressoras 3D (RECH *et al.*, 2021; BESKO; BILYK; SIEBEN, 2017).

O filamento de PLA é uma boa escolha para a prototipagem rápida de baixo custo. Os filamentos de PLA têm sido utilizados na indústria automotiva para ferramentas de impressão, gabaritos e acessórios. As peças de PLA impressas em 3D que são utilizadas em aplicações reais devem ser duráveis e apresentar boas resistências (SINGH; GOYAL; KUMAR, 2022).

As amostras de PLA impressas em 3D apresentam resistências mecânicas superiores, maiores tensões máximas e elevada rigidez em comparação a amostras impressas de outros polímeros, como por exemplo o PETG. Entretanto, para algumas aplicações, o uso do PLA ainda é restrito, devido ao seu baixo desempenho térmico, e baixa temperatura de transição vítrea (55 e 60 °C) (SANTANA, *et al.*, 2018; CAMARGO *et al.*, 2019).

Santana *et al* (2018) estudaram as propriedades mecânicas de tração de PLA e PETG impressos em 3D e, obtiveram como melhor desempenho as amostras impressas de

PLA, com uma tensão máxima de  $53,32 \pm 0,33$  MPa, contra  $49,78 \pm 0,37$  MPa para o PETG. A Tabela 2 resume as principais propriedades físicas e mecânicas do filamento de PLA utilizado na impressão 3D.

Tabela 2 - Propriedades físicas e mecânicas do filamento de PLA

Propriedades	Valores
Ponto de fusão	150 a 160 °C
Densidade	1,210 - 1,430 g/cm <sup>-3</sup>
Fórmula química	(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
Cristalinidade	37%
Módulo de tração	2,7-16 GPa

Fonte: Moradi *et al* (2021)

## 2.5 Nanotubos de carbono

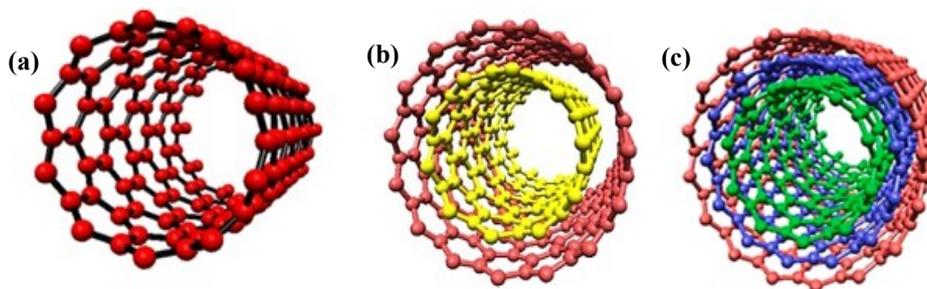
Os nanotubos de carbono formam uma estrutura tubular cilíndrica oca. Nessa estrutura os átomos de carbono são conectados por ligações do tipo sp<sup>2</sup>. De acordo com suas propriedades, os NTCs são bons candidatos para diferentes aplicações. Os Nanotubos de Carbono são extremamente fortes, leves e resistentes, e, em alguns casos, apresentam resistência 50 vezes maior que a do aço. Isso faz com que eles possam ser torcidos ou dobrados sem que ocorra rompimento em sua estrutura. As estruturas únicas dos nanotubos de carbono resultam em excelentes propriedades, como: baixa densidade (1,3-1,4 g/cm<sup>3</sup>), área específica de superfície (407 m<sup>2</sup>/g), módulo de Young (1 TPa) e resistência à tração de 200 GPa (MOHAMED; MOHAMED, 2020; ROSA *et al.*, 2020; BARREJÓN; PRATO, 2022; WERNIK; MEGUID, 2014).

Ao contrário do grafeno, e de outros materiais 2D que podem ser produzidos via esfoliação mecânica ou líquida, os nanotubos de carbono são geralmente sintetizados via Deposição Química de Vapor, utilizando hidrocarbonetos e metais catalisadores precursores, a fim de superar a grande curvatura do tubo e a energia de deformação associada por precipitação de carbono a partir de nanopartículas de catalisadores. Em altas temperaturas, (geralmente, 700-1100 °C) leva a formação de NTCs de paredes simples, duplas ou múltiplas de alta qualidade, com melhores propriedades mecânicas, elétricas, dentre outras propriedades, bem como, estabilidade, originária da rede gráfica cristalina com menos defeitos (WU *et al.*, 2021).

As características excepcionais dos nanotubos de carbono o fazem um reforço ideal para uma variedade de materiais, incluindo polímeros, metais/ligas e cerâmicas. Os compósitos baseados em nanotubos vêm sendo considerados uma alternativa a materiais inteligentes. Além disso, a adição de NTCs em uma matriz de PLA, por exemplo, pode facilitar o processo de cristalização do PLA e melhorar o grau de cristalinidade. Acredita-se que as propriedades únicas de NTCs abriram uma nova era no mundo dos materiais, especialmente no campo de polímeros condutores e nanocompósitos baseados em NTCs (ATES; EKER; EKER, 2017; DE BORTOLI *et al.*, 2022; MOHD NURAZZI *et al.*, 2021).

Os nanotubos de carbono são classificados em três grupos, sendo: Nanotubos de Carbono de Paredes Simples - NTCPs, Nanotubos de Carbono de Paredes Duplas - NTCPDs e Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas - NTCPMs. Os NTCPs consistem em uma única camada de folha de grafeno com diâmetro de 1-2 nm. Os NTCPDs são constituídos por dois NTCs onde, distinguem-se um do outro pelo fato de que o tubo externo envolve o tubo interno. O tubo externo tem um diâmetro de 2 a 4 nm e o tubo interno apresenta um diâmetro de 1 a 3 nm. Já os Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas – NTCPMs são compostos por nanotubos de carbono de paredes únicas concêntricas. Nos NTCPMs as camadas encontram-se separadas por uma pequena distância, devido às forças de *Van Der Waals* (RATHINAVEL; PRIYADHARSHINI; PANDA, 2021; THOSTENSON; REN; CHOU, 2001; MOHAMED; MOHAMED, 2020). A Figura 9, mostra, de forma esquemática as estruturas dos nanotubos de carbono: (a) Nanotubos de Carbono de Paredes Simples - NTCPs, (b) Nanotubos de Carbono de Paredes Duplas - NTCPDs e (c) Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas - NTCPMs, respectivamente.

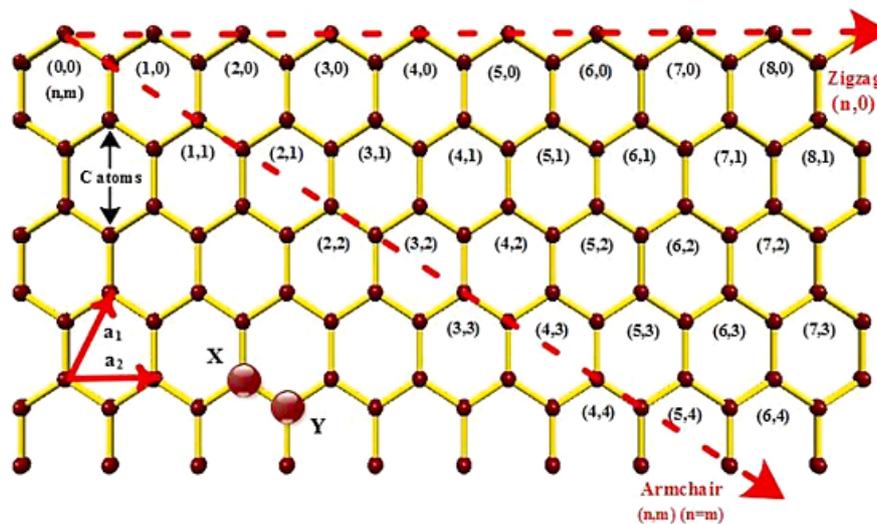
Figura 9 - (a) Nanotubos de paredes simples, (b) duplas e (c) múltiplas



Fonte: Rathinavel; Priyadharshini; Panda (2021)

Os NTCs nada mais são que uma versão modificada da folha de grafeno, portanto, para entender a sua estrutura, deve-se primeiro conhecer a estrutura do grafeno. A folha do grafeno, mostrada na Figura 10 é a uma folha de um plano do grafite. A estrutura do grafeno é formada por dois vetores de base:  $a_1$  e  $a_2$ , mostrados na Figura 10. O vetor de base  $a_1 = a(\sqrt{3}, 0)$  e  $a_2 = a(\sqrt{3}/2, 3/2)$  são avaliados como  $|a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a$ , em que "a" é o comprimento da ligação C-C com valor de 0,142 nm. A célula unitária do grafeno tem dois átomos (X e Y) que também são mostrados na Figura 10. Quando os centros dos dois hexágonos são ligados com adições vetoriais são chamados de vetor quiral. A quiralidade é a principal característica para conhecer as propriedades elétricas dos NTCs. Ela é expressa por dois números inteiros, n e m, que dependem da numeração dos números inteiros e da relação entre eles, e muitas estruturas são formadas. Para  $m = 0$ , a estrutura dos NTCs será em *zigzag*. Enquanto  $n = m$ , os nanotubos mostrarão estruturas *armchair* e o restante apresentaram estruturas *chiral* (RATHINAVEL PRIYADHARSHINI; PANDA, 2021).

Figura 10 - Folha de grafeno em um plano a partir de grafite com quiralidade (n, m)



Fonte: Rathinavel; Priyadharshini; Panda (2021)

Conforme Khariche e Lokavarapu (2023) o vetor quiral é expresso pela equação 1.

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (1)$$

Os autores destacam que na equação acima  $a_1$  e  $a_2$  são os dois vetores de base. E, n e m indicam o número de vetores de unidade  $a_1$  e  $a_2$  em duas direções.

A quiralidade dos nanotubos têm impacto significativo em suas propriedades, em especial nas propriedades eletrônicas. Para um dado nanotubo  $(n, m)$ , se  $(2n + m)$  for um múltiplo de 3, então o nanotubo será metálico, caso contrário o nanotubo será um semicondutor. Cada NTCPMs contém uma multicamada de grafeno e cada camada pode apresentar diferentes quiralidades, o que, conseqüentemente acarreta em propriedades físicas mais complexas do que as do NTCPs (MA *et al.*, 2010).

### 2.5.1 Funcionalização de nanotubos de carbono

Os Nanotubos de Carbono (NTCs) formam aglomerados devido às interações de *Van der Waals*, o que dificulta sua dispersão na matriz polimérica. Com isso, um dos grandes desafios no desenvolvimento de compósitos poliméricos nanoestruturados é justamente alcançar uma dispersão satisfatória da carga na matriz, visando maximizar as propriedades do produto final. Nesse contexto, o processo de funcionalização parece ser uma alternativa eficaz para evitar a aglomeração dos NTCs, aprimorando a adesão interfacial entre a matriz e o reforço (RIBEIRO *et al.*, 2017).

O principal objetivo da funcionalização dos Nanotubos de Carbono consiste não apenas em aprimorar suas propriedades físicas, tais como solubilidade e dispersão, mas também contribuir para o aumento do biodesempenho (ZARE *et al.*, 2021).

Existem diversos métodos de funcionalização de Nanotubos de Carbono. Dentre eles, a funcionalização química é uma abordagem promissora que amplia o campo de aplicação dos Nanotubos de Carbono, permitindo o desenvolvimento de novos nanomateriais. Esses materiais são criados incorporando valor agregado à estrutura por meio de diversas estratégias, possibilitando a obtenção de propriedades específicas (DUBEY *et al.*, 2021; SALAH *et al.*, 2021).

Assim como em diversas áreas, observam-se avanços recentes no desenvolvimento de abordagens contemporâneas confiáveis para a funcionalização de Nanotubos de Carbono. Exemplos incluem: troca de íons, interação de coordenação e polimerização por abertura de anel, proporcionando estímulo adicional para ampliar as possibilidades de aplicação dos NTCs. Entre todas as estratégias de funcionalização, a Funcionalização Covalente (FC) e a Funcionalização Não Covalente (FNC) são duas abordagens frequentemente empregadas (ONYANCHA *et al.*, 2021).

## 2.6 Nanocompósitos

Os nanocompósitos são materiais que apresentam pelo menos uma fase com dimensão em escala nanométrica. São constituídos por dois ou mais materiais com propriedades químicas e físicas distintas, as quais são separadas por interfaces e apresentam desempenhos de alto nível, além de propriedades incomuns e singularidade nas possibilidades de projeto. A interação/ligação interfacial, a composição e os defeitos estruturais precisam ser analisados detalhadamente para garantir um excelente desempenho do produto (SHAMEEM *et al.*, 2021; AL RASHID *et al.*, 2021).

Os nanocompósitos apresentam constituinte de maior quantidade denominado matriz, e agentes de reforço, os quais atuam melhorando as propriedades. Os materiais nanocompósitos surgem como alternativas para superar as limitações na estequiometria e no controle composicional elementar de compósitos micro e monolíticos (SHAMEEM *et al.*, 2021).

Os materiais nanocompósitos dividem-se em três grupos, de acordo com o material que constituem sua matriz, sendo, nanocompósitos de matrizes: cerâmicas, poliméricas e metálicas (OMANOVIĆ *et al.*, 2020).

Nanocompósitos poliméricos são classes avançadas de materiais que apresentam desempenhos superiores devido à interação benéfica entre o polímero (matriz) e os nanomateriais (reforços). Apresentam uma vasta gama de superioridade se comparado a materiais convencionais devido à sua maior relação resistência/peso, propriedades do produto facilmente personalizáveis, processos flexíveis de fabricação e propriedades de elevada resistência à corrosão (KHODAKARAMI; BAGHERI, 2021; AL RASHID *et al.*, 2021).

Nessa classe de material, a caracterização é crucial, para o entendimento de suas propriedades básicas, sejam elas químicas ou físicas. Além disso, a escolha das rotas de preparo de nanocompósito polimérico, bem como os métodos utilizados são de extrema importância para determinar suas respectivas características (IBRAHIM *et al.*, 2021; STRELOW; JAURIS, 2020).

É possível fabricar nanocompósitos poliméricos em formatos e tamanhos desejados, o que possibilita controlar suas propriedades como área de superfície, comportamento magnético, propriedades ópticas e atividade catalítica. Além disso, o baixo custo, o peso leve, contribuem ainda mais para seus respectivos potenciais de

aplicações sejam elas ambientais ou industriais (DARWISH; MOSTAFA; AL-HARBI, 2022).

As nanopartículas podem melhorar significativamente as propriedades de polímeros, e, por esse motivo, atraíram o interesse de muitos pesquisadores. Os nanocompósitos poliméricos de alta resistência e baixo peso são produzidos pela adição de nanotubos de carbono no interior de suas matrizes. Esses nanocompósitos são utilizados em pás de turbinas eólicas, assim como em outros equipamentos (BOROUMAND; SEYEDKASHI; POL, 2023; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2021).

Em nanocompósitos de matrizes poliméricas destaca-se ainda, que, ao adicionar nanotubo de carbono, há o aumento da deformação plástica, o que, conseqüentemente, resulta em uma melhoria na tenacidade a fratura do material (SMAIL *et al.*, 2022).

Yang *et al* (2019) estudaram nanocompósitos de PLA/NTCs e concluíram que a concentração de NTCs influem significativamente nas propriedades mecânicas, a adição de 6% de NTCs resultou em um aumento de 64,12% na resistência à tração e 29,29% na resistência à flexão em comparação ao PLA puro.

Vu *et al* (2020) investigaram o comportamento de dureza de nanocompósitos de PLA/NTCs. Para o PLA puro, o módulo de elasticidade e a dureza foram  $2,31 \pm 0,05$  GPa e  $198 \pm 0,01$  MPa, enquanto para o PLA com 0,05% m/m de NTCs, foram  $2,51 \pm 0,07$  GPa e  $231 \pm 0,01$  MPa. A 0,1% em peso, tanto o módulo quanto a dureza aumentaram para  $3,11 \pm 0,13$  GPa e  $260,3 \pm 0,01$  MPa. Já para 1% m/m de NTCs a dureza diminuiu para  $228 \pm 0,01$  MPa e o módulo de elasticidade foi de  $2,1 \pm 0,03$  GPa. Os autores destacam que tal redução em ambas as propriedades mecânicas pode ser atribuída a aglomeração de NTCs na matriz polimérica.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais e procedimentos aplicados

O material utilizado como fase matriz no presente estudo foi o Poli (Ácido Lático), e como agentes de reforços foram empregados Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas, funcionalizados com Ácido Carboxílico (COOH). Os filamentos de PLA foram adquiridos da empresa 3D FILA, enquanto os Nanotubos de Carbono foram adquiridos da empresa NanoView Nanotecnologia. A Tabela 3, a seguir, apresenta as especificações dos materiais utilizados.

Tabela 3 - Especificações dos materiais utilizado

Especificações	PLA	Nanotubos de Carbono
Diâmetro	1,75 mm	
Temperatura de impressão	180-230 °C	
Temperatura de mesa	25-60 °C	
Cor	Branco	
Diâmetro externo		10-30 nm
Comprimento		1-10 µm
Grau de pureza		> 95%

Fonte: Autoria Própria (2024)

A Figura 11 apresenta, em: (a) o filamento de PLA utilizado como fase matriz e (b) o Nanotubo de Carbono utilizado como reforço.

Figura 11 - (a) Filamento de PLA e (b) Nanotubos de Carbono

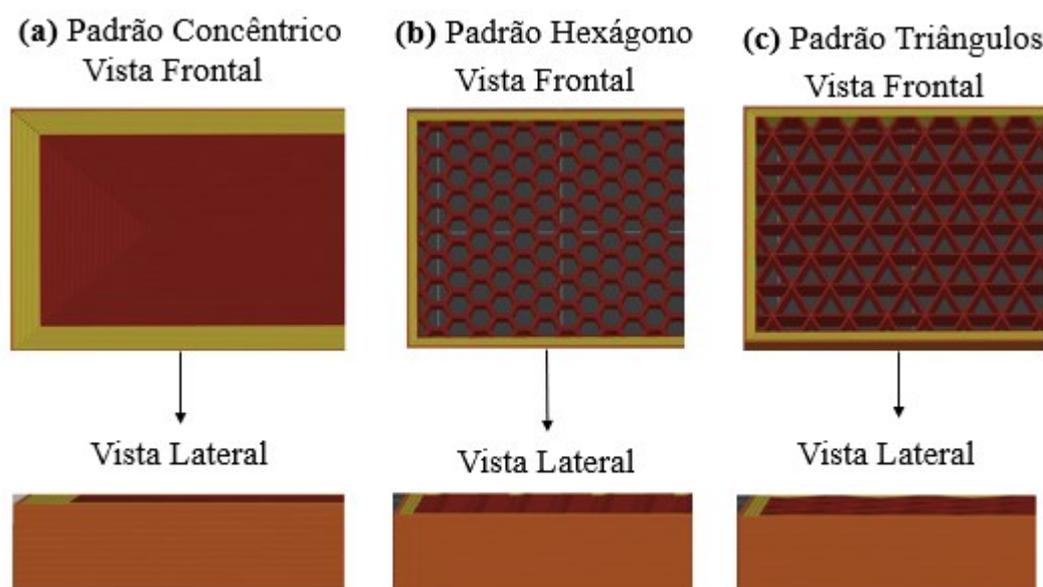


Fonte: Autoria Própria (2024)

As amostras *in natura* e nanoestruturadas foram confeccionadas no Laboratório de Nanoestruturação 3D - LabNano3D. Os corpos de prova foram confeccionados por meio da Manufatura Aditiva, pela técnica de Modelagem por Fusão e Deposição - FDM. Primeiramente, os corpos de prova foram modelados conforme as respectivas geometrias para cada ensaio (tração, compressão e impacto Charpy), no *software* para modelagem 3D, Inventor Profissional 2023 da Autodesk, versão estudante.

Após a modelagem, os corpos de prova foram fatiados no *software Prusa Slicer*, versão 2.5.0. Nessa etapa, foram adotadas as seguintes especificações: diâmetro do bico da impressora: 0,2 mm, porcentagem/densidade de preenchimento e padrão de preenchimento. Ao todo, foram investigados três padrões (concêntrico, hexagonal e triangular), com 90% de porcentagem de preenchimento para cada padrão investigado. A Figura 12 mostra as vistas frontais e laterais dos respectivos padrões de preenchimento definidos no *software Prusa Slicer*, e utilizados no presente estudo.

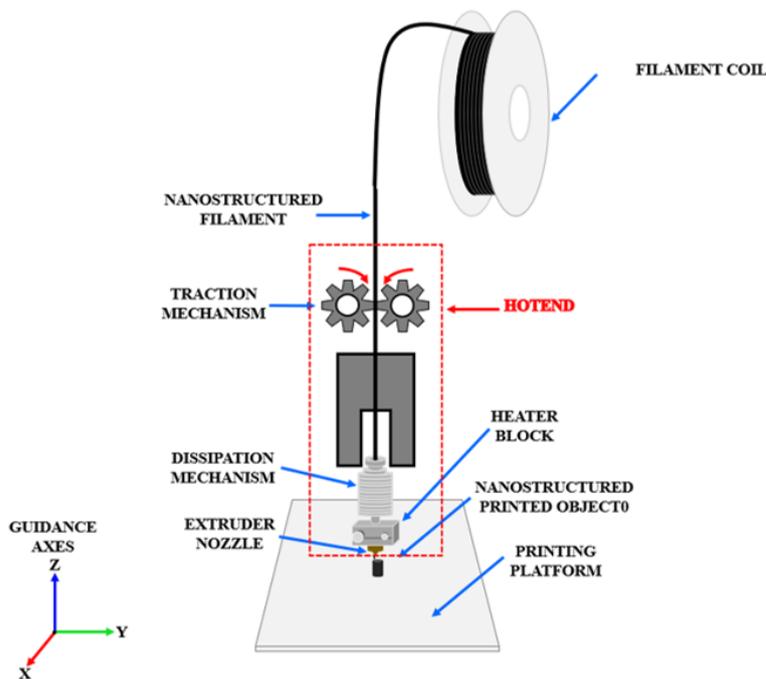
Figura 12 - Esquema dos padrões de preenchimentos: (a) concêntrico, (b) hexágono e (c) triângulos, respectivamente



Fonte: Autoria Própria (2024)

Após o fatiamento, os arquivos foram transformados na versão *G-Code*. E, inseridos nas impressoras 3D, modelo Stella Lite, para começar a etapa de produção. A Figura 13, mostra um esquema de impressão 3D baseado no processo FDM.

Figura 13 - Esquema de Impressão 3D baseado em FDM



Fonte: Adaptado de Oliveira (2023)

### 3.1.1 Etapa de nanoestruturação

Nessa etapa, inicialmente procedeu-se à redução do tamanho do filamento de PLA, utilizando uma tesoura metálica. O filamento foi meticulosamente seccionado em pequenas dimensões. Posteriormente, o mesmo foi submetido à estufa, onde permaneceu por um período de 3 horas, visando a eliminação da umidade presente no material.

Subsequentemente, o PLA foi transferido para um sistema de manipulação sob atmosfera controlada (*Glove Box*), onde sua massa foi aferida e cuidadosamente distribuída em dois béqueres. Em seguida, procedeu-se à preparação da mistura com uma solução de Nanotubos de Carbono funcionalizados com ácido carboxílico (NTCs-COOH). Foram adicionadas duas frações de NTCs-COOH, correspondendo às porcentagens de 1% m/m e 2% m/m (em relação ao PLA). Após a adição, os componentes foram homogeneizados utilizando uma espátula de laboratório, com a finalidade de garantir uma dispersão uniforme na matriz polimérica.

As misturas resultantes, denominadas PLA/1% NTCs-COOH e PLA/2% NTCs-COOH, foram novamente submetidas à estufa, com o intuito de remover a umidade presente. Este procedimento foi repetido iterativamente até a remoção total da umidade

presente na mistura. A Figura 14, mostra em (a) o PLA antes da adição de NTCs-COOH, (b) o PLA com adição de 1% de NTCs-COOH e (c) o PLA 2% de NTCs-COOH, respectivamente.

Figura 14 - (a) PLA antes da adição de NTCs-COOH, (b) PLA com adição de 1% de NTCs-COOH e (c) PLA com 2% de NTCs-COOH



Fonte: Autoria Própria (2024)

Após a etapa de remoção de umidade, as misturas de PLA/NTCs foram inseridas na extrusora da marca Filmaq3D CV, dando início ao processo de fabricação dos filamentos nanoestruturados. Durante essa etapa, os filamentos foram extrudados a uma temperatura de 157 °C, sendo submetidos a esse processo duas vezes consecutivas. Essa repetição visa assegurar uma dispersão eficaz dos Nanotubos de Carbono por toda a matriz polimérica, contribuindo para a obtenção de uma estrutura homogênea e nanoestruturada. A Figura 15, mostra um modelo de extrusora utilizado para a obtenção do filamento.

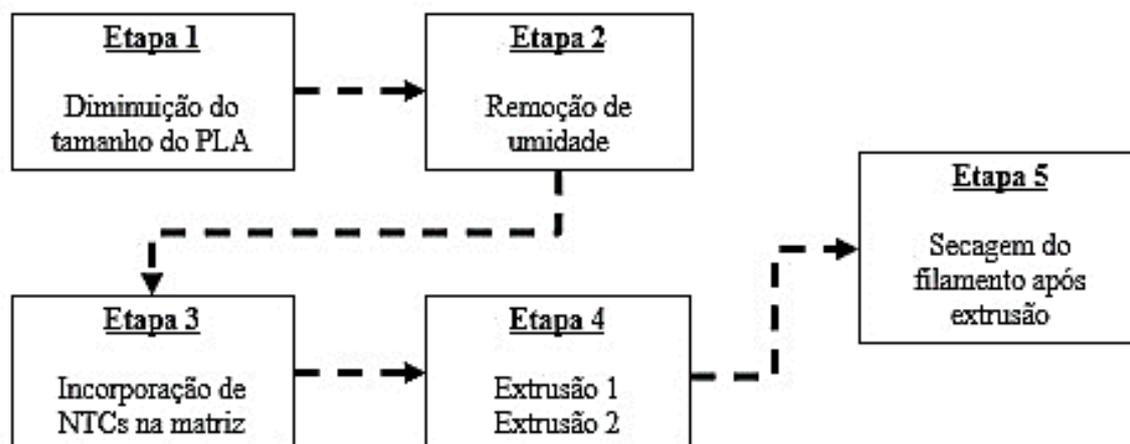
Figura 15 - Extrusora



Fonte: Filmaq3D (2023)

A Figura 16, apresenta um fluxograma das etapas empregadas durante o processo de confecção dos filamentos nanoestruturados.

Figura 16 - Etapas de confecção do filamento nanoestruturado

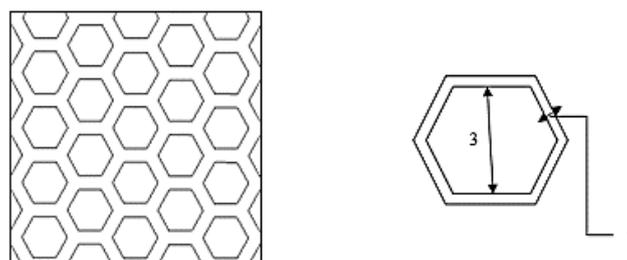


Fonte: Autoria Própria (2024)

### 3.1.2 Confecção das amostras sólidas e *honeycomb*

Nesta etapa, primeiramente, realizou-se as modelagens tridimensionais - 3D das amostras sólidas. Após, foram modeladas as amostras do tipo *honeycomb*. Tanto às amostras sólidas, quanto às amostras *honeycomb* foram confeccionadas seguindo as geometrias de cada ensaio mecânico. As amostras do tipo *honeycomb* adotaram um núcleo alveolar de acordo com as dimensões definidas por Soltani *et al* (2020), as respectivas dimensões do favo de mel são apresentadas na Figura 17. Destaca-se que todas as dimensões encontram-se em milímetros (mm).

Figura 17 - Dimensões da forma *honeycomb*

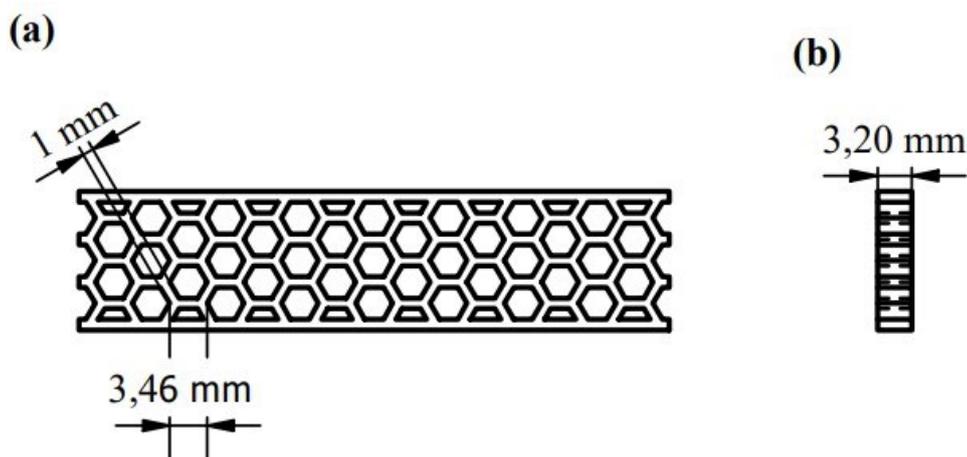


Fonte: elaborada a partir de dimensões definidas por Soltani *et al* (2020)

### 3.1.3 Determinação das áreas das amostras *honeycomb* para os ensaios mecânicos

Para as amostras do tipo *honeycomb*, as dimensões foram definidas no programa de modelagem 3D, Inventor Professional 2023. Para a caracterização, foram consideradas apenas as regiões preenchidas, desconsiderando os vazios. O programa de modelagem tridimensional fornece essas informações. A Figura 18 (a) apresenta as dimensões dos hexágonos distribuídos dentro da geometria do corpo de prova para ensaio de tração, considerando apenas o comprimento útil, e, na Figura 18 (b) é apresentada sua respectiva espessura.

Figura 18 - Dimensões dos hexágonos dentro da geometria do corpo de prova de tração: (a) dimensões dos hexágonos (mm) e (b) espessura (mm)



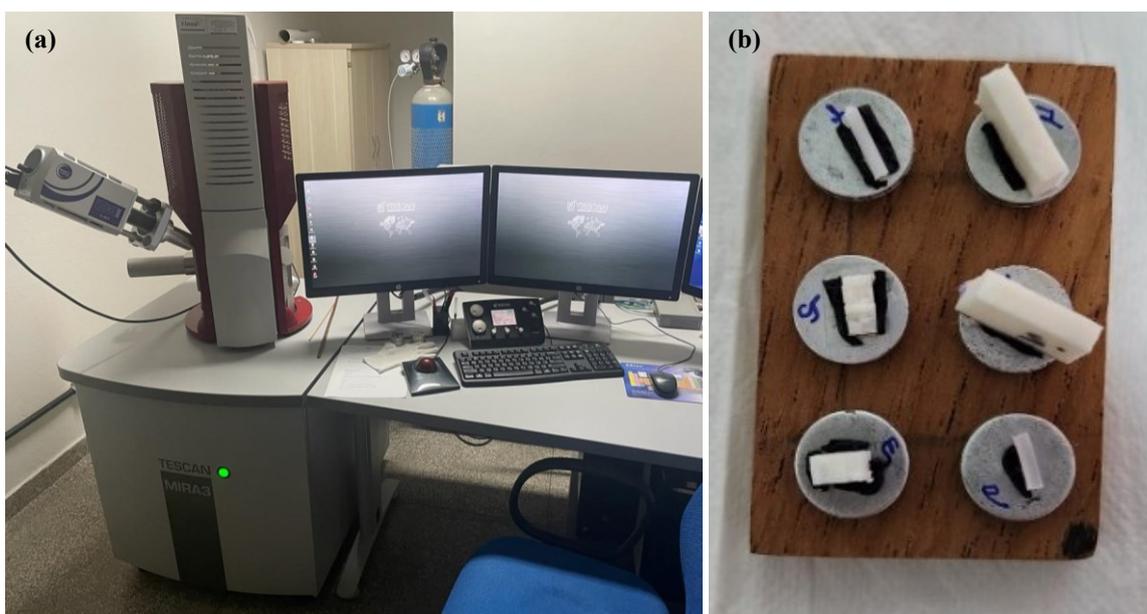
Fonte: Autoria Própria (2024)

## 3.2 Caracterização Morfológica por MEV

A caracterização morfológica foi realizada nos filamentos e nas amostras impressas em 3D antes e após a caracterização mecânica de compressão. As amostras foram selecionadas e, posteriormente, submetidas à metalização com uma camada de ouro (Au), com espessura aproximada de 10 a 15 nm, utilizando uma corrente de 20 mA e uma pressão de  $2 \times 10^{-1}$  mbar por um período de 150 segundos. Em seguida, as amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura-MEV, marca TESCAN, modelo MIRA3, no laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, do Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG). As caracterizações morfológicas foram realizadas com o equipamento operando

no modo de detecção de Elétrons Secundários – SE, em uma voltagem de aceleração de 5,0 kV. A Figura 19 apresenta, em (a), o equipamento utilizado para caracterização morfológica e, em (b), as amostras selecionadas.

Figura 19 - (a) Equipamento e (b) amostras selecionadas e preparadas no porta amostras para caracterização morfológica



Fonte: Autoria Própria (2024)

### 3.3 Caracterização por Difração de Raios - X

A caracterização por Difração de Raios - X do PLA, dos Nanotubos de Carbono e dos nanocompósitos (PLA/1%NTCs e PLA/2%NTCs) foi realizada no Laboratório de Caracterização Mineral - LMC, do PPGG - UFPA. Devido, a matriz e os nanocompósitos serem amostras sólidas, as mesmas foram adaptadas e, então inseridas no porta amostras para serem analisadas. A análise foi realizada em um difratômetro da PaNalytical, utilizando tubos de Raio - X cerâmicos de ânodo de Co ( $k\alpha_1=1,78901 \text{ \AA}$ ). A Figura 20 mostra o equipamento de Raios - X utilizado.

Figura 20 - Difratorômetro de Raio - X



Fonte: Autoria Própria (2024)

### 3.4 Caracterização por Espectroscopia Raman

A caracterização por Espectroscopia Raman da matriz (PLA), do reforço (NTCs) e dos nanocompósitos foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões - LEVAP, do programa de Pós-Graduação em Física - PPGF, da Universidade Federal do Pará - UFPA. O equipamento utilizado foi o Espectrômetro da marca HORIBA, modelo LabRAM HR EVOLUTION. A Figura 21 mostra: (a) o equipamento utilizado, e em (b) as amostras selecionadas para a análise.

Figura 21 - (a) Espectrômetro HORIBA e (b) amostras



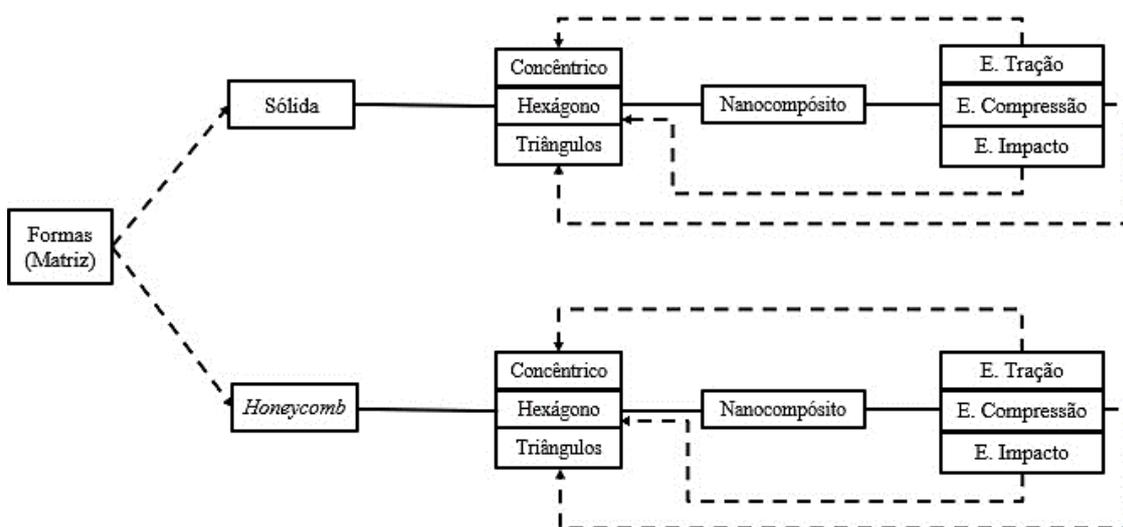
Fonte: Autoria Própria (2024)

A caracterização foi realizada em temperatura ambiente, com linha de laser de 514 nm e 633 nm, lente de 20 x, tempo de acumulação 90 s em 5 acumulações, com uma potência que chega na amostra: 50 % = 1,44 mW. E, região espectral de 40-3800  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.5 Caracterização mecânica

As caracterizações mecânicas por meio dos ensaios de tração, compressão e impacto Charpy foram realizadas no material objeto de estudo deste trabalho. Nas amostras de PLA (matriz), as investigações abrangeram análises de parâmetros como: a forma (sólida e *honeycomb*) e os padrões de preenchimento (concêntrico, hexágonos e triângulos). Porém, para os nanocompósitos, foram considerados os padrões que apresentaram melhores desempenhos em cada tipo específico de ensaio. Com exceção da forma sólida analisada em impacto Charpy, onde os padrões de preenchimento não diferem significativamente entre si no desempenho. A Figura 22 apresenta o fluxograma que demonstra as etapas adotadas na fabricação das amostras destinadas às análises mecânicas.

Figura 22 - Fluxograma das etapas adotadas para a fabricação dos materiais



Fonte: Autoria Própria (2024)

#### 3.5.1 Ensaio de tração

Para o ensaio de tração, foram confeccionados um total de 6 (seis) corpos de prova para cada série impressa em 3D. As amostras adotaram as geometrias do corpo de prova do tipo I estabelecido na norma ASTM D638 - 22. Essa geometria já foi empregada na

confeção de amostras para análise mecânica de tração, por: Singh; Goyal; Kumar (2022); Khosravani *et al* (2020). As dimensões encontram-se na Tabela 4.

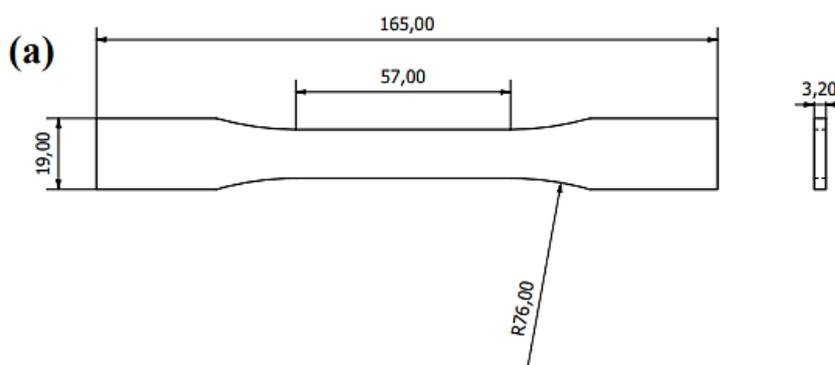
Tabela 4 - Dimensões dos corpos de prova para ensaio de tração

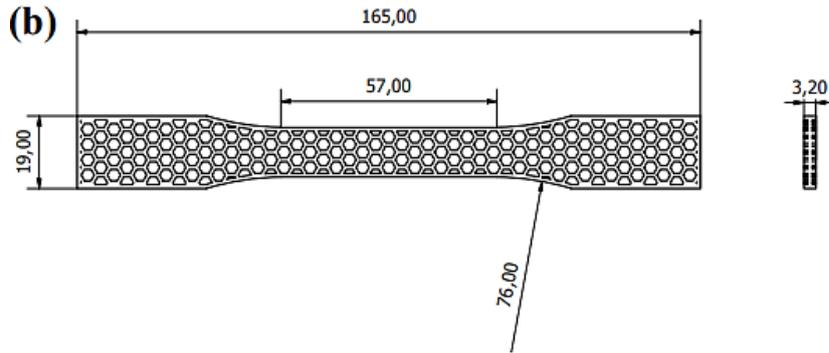
	<b>Dimensões em mm</b>
W-Largura da secção estreita	13 (0,50)
L-Comprimento da seção estreita	57 (2,25)
WO-Largura total	19 (0,75)
LO-Comprimento total	165 (6,5)
G-Comprimento do medidor	50 (2,00)
D-Distância entre as garras	115 (4,5)
R-Raio do filete	76 (3,00)

Fonte: ASTM D638 (2022)

A Figura 23 mostra em detalhes as respectivas dimensões dos corpos de prova para o ensaio de tração, onde apresenta em (a) as dimensões para o corpo de prova sólido, e em (b) as dimensões para o corpo de prova na forma *honeycomb*.

Figura 23 - Dimensões detalhada dos corpos de prova de tração

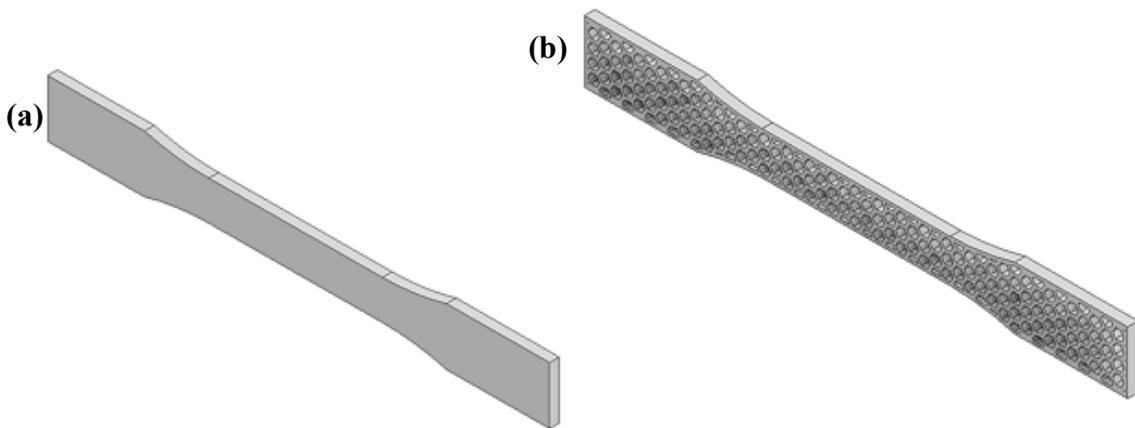




Fonte: Adaptada de ASTM D638 (2022)

O ensaio de tração foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais situado no Campus Universitário da UFPA em Ananindeua - Pa. Utilizou-se uma máquina universal de ensaios, marca INTERMETRIC linha iM, com sistema de aquisição de dados, célula de carga de 5 kN e velocidade de carregamento de 2 mm/min. A Figura 24 apresenta as vistas em perspectivas dos corpos de prova modelados.

Figura 24 - Vistas em perspectivas dos corpos de prova modelados, em: (a) corpo de prova sólido e em (b) corpo de prova com forma *honeycomb*



Fonte: Adaptada de ASTM D638 (2022)

### 3.5.2 Ensaio de compressão

Os corpos de prova para os ensaios de compressão foram modelados seguindo as geometrias da norma ASTM D695 - 15, já utilizadas por Kananathan *et al* (2022) para confecção de amostras sólidas impressas em 3D para análise mecânica de compressão. As

amostras adotaram a forma de um cilindro reto, de acordo com as dimensões mostradas na Tabela 5.

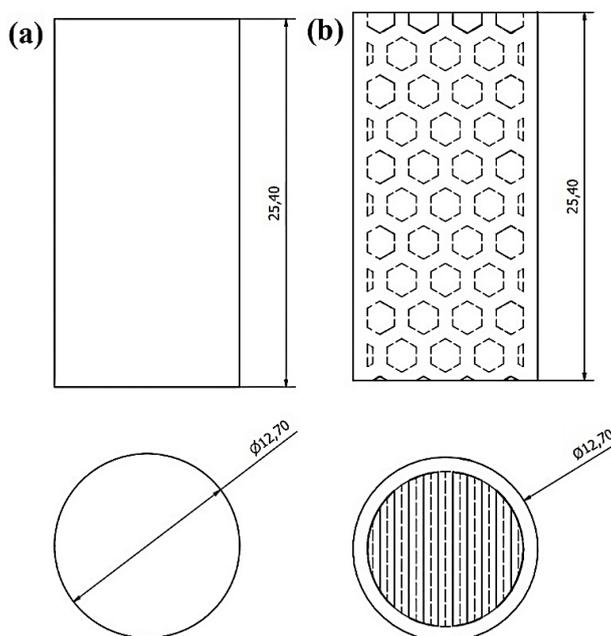
Tabela 5 - Dimensões dos corpos de prova para ensaio de compressão

Dimensões em mm	
Diâmetro	12,7
Comprimento	25,4

Fonte: Elaborada a partir da ASTM D695 (2015)

A Figura 25 mostra as respectivas dimensões dos corpos de prova de compressão, onde, em (a) mostra os corpos de prova sólidos e em (b) os corpos de prova na forma *honeycomb*.

Figura 25 - Dimensões dos corpos de prova para ensaio de compressão (a) sólido e (b) *honeycomb*

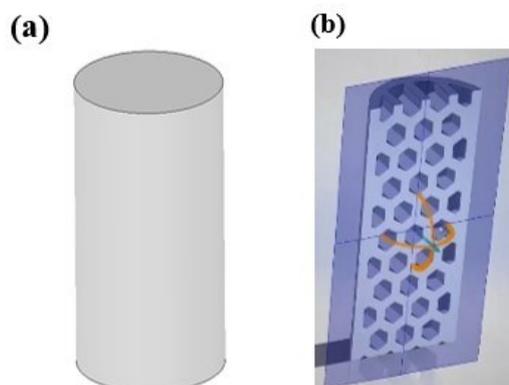


Fonte: Adaptada de ASTM D695 (2015)

O ensaio mecânico de compressão foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais, localizado no Campus Universitário de Ananindeua - Pa/UFPA. Utilizou-se uma máquina universal de ensaios da marca INTERMETRIC, modelo iM, equipada com

sistema de aquisição de dados, célula de carga de 50 kN e velocidade de teste de  $1,3 \pm 0,3$  mm/min. A Figura 26 apresenta as vistas em perspectivas dos corpos de prova modelados tridimensionalmente para o ensaio de compressão.

Figura 26 - Vistas em perspectivas dos corpos de prova modelados para ensaio de compressão: (a) é mostrado o corpo de prova sólido e em (b) é mostrado o corpo de prova com forma do tipo *honeycomb*



Fonte: Adaptada de ASTM D695 (2015)

### 3.5.3 Ensaio de impacto Charpy

Os corpos de prova para o ensaio de impacto Charpy seguiram as geometrias da norma ASTM D6110 - 18, já utilizada por Vidakis *et al* (2021) e Tanveer; Haleem; Suhaib (2019), em amostras sólidas impressas em 3D, para análises de impacto Charpy. No presente estudo, foram confeccionados 6 (seis) corpos de provas para cada série, na Tabela 6, são apresentadas as respectivas dimensões dos corpos de prova.

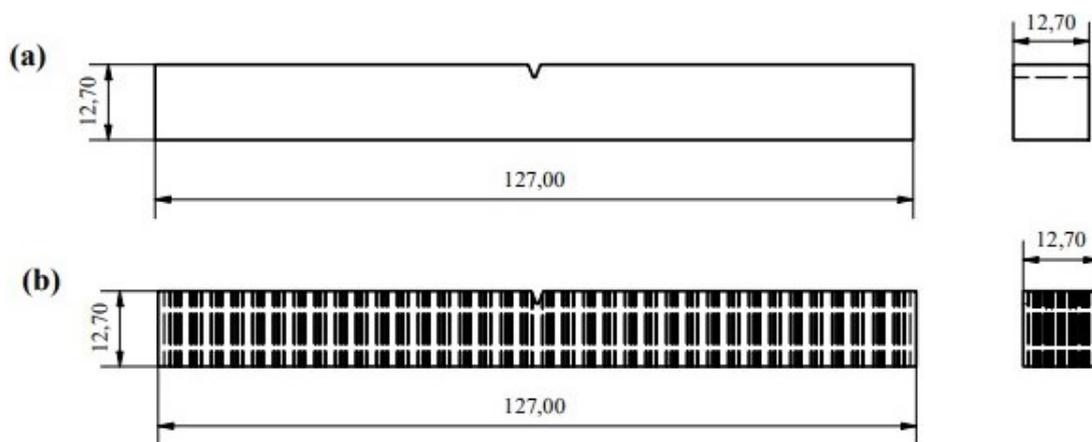
Tabela 6 - Dimensões dos corpos de prova para ensaio impacto Charpy

	<b>Dimensões em mm</b>
A	$10,16 \pm 0,05$
B	63,5 máx/61,0 mín
C	127 máx/124,5 mín
D	$0,25R \pm 0,05$
E	$12,70 \pm 0,15$

Fonte: ASTM D6110 (2018)

Na Figura 27 é mostrado as geometrias para o ensaio de impacto Charpy, onde mostra em (a) a forma sólida e em (b) a *honeycomb*.

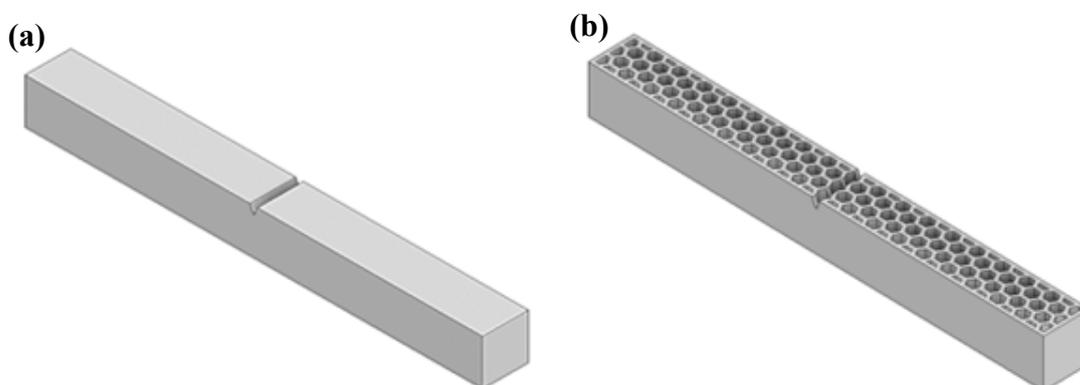
Figura 27 - Dimensões dos corpos de prova para ensaio de impacto Charpy: (a) sólido e (b) *honeycomb*



Fonte: Adaptada de ASTM D6110 (2018)

O ensaio de impacto Charpy foi realizado no laboratório de Ecocompósitos, localizado no Laboratório de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Pará, campus Guamá. Para a realização do ensaio, utilizou-se uma máquina de ensaio de impacto da marca Gunt Hamburg, modelo WP 410. A Figura 28 apresenta as vistas em perspectivas dos corpos de prova modelados para confecção, onde em (a) apresenta o corpo de prova na forma sólida e (b) o corpo de prova da forma *honeycomb*.

Figura 28 - Vistas em perspectivas dos corpos de prova de impacto Charpy: (a) corpo de prova sólido, (b) corpo de prova na forma *honeycomb*



Fonte: Adaptada de ASTM D6110 (2018)

## CAPÍTULO 4

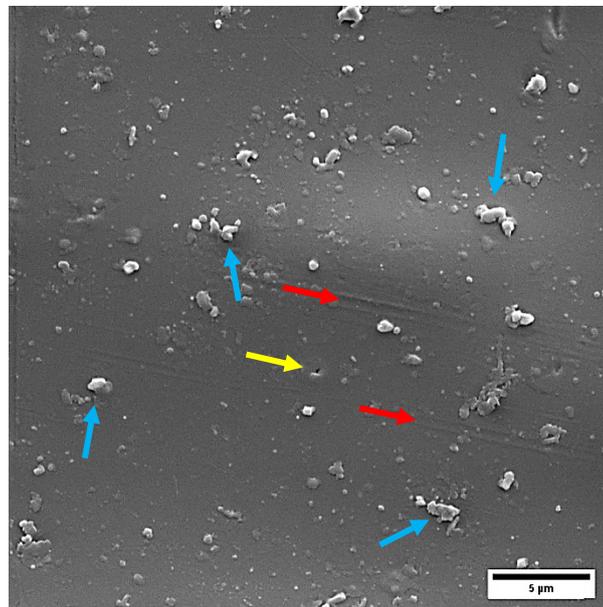
### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

O filamento de PLA e os nanocompósitos (PLA/1%NTCs e PLA/2%NTCs) foram caracterizados morfológicamente, por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura, e os resultados são apresentados nas Figuras 29, 30 e 31.

Na Figura 29 é apresentada a morfologia referente ao PLA antes da incorporação de NTCPMs-COOH. Ao analisar a figura, é possível observar a presença de aglomerados na superfície do PLA (setas azuis). Além disso, observa-se a presença de poro (seta amarela). Observar-se também a existência de estruturas alinhadas (setas vermelhas). Esse alinhamento na estrutura do PLA já foi observado por Zhou *et al* (2021), e, segundo os autores, indica que o PLA pode formar uma microestrutura orientada durante o processo de fabricação por extrusão.

Figura 29 - Morfologia do PLA

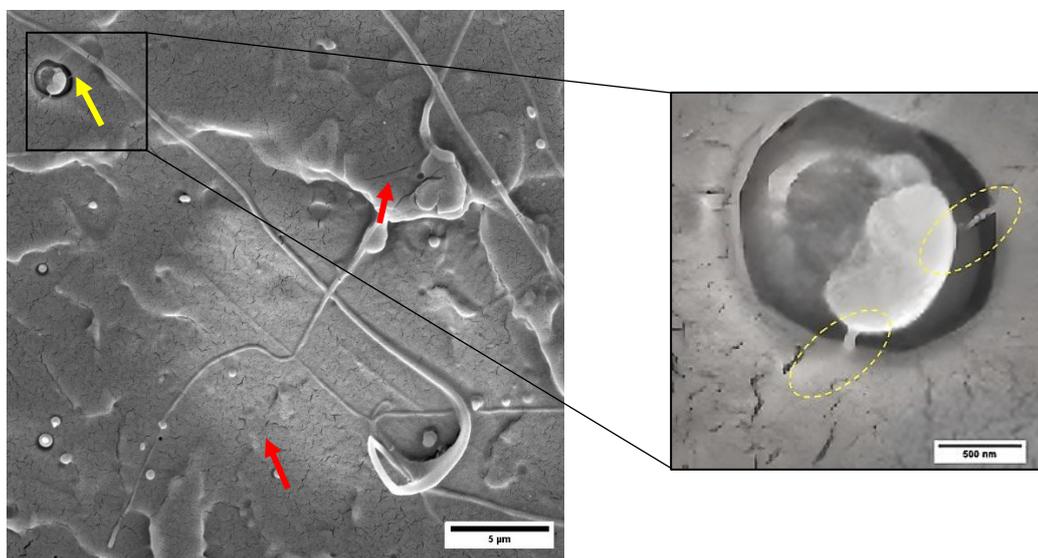


Fonte: Autoria Própria (2024)

A Figura 30 apresenta a morfologia do nanocompósito contendo 1% de Nanotubos de Carbono (NTCs), onde são observadas trincas (setas vermelhas). Nota-se também a

dificuldade em visualizar os NTCs, porém, é possível identificar a presença de um Nanotubo de Carbono (seta amarela). A dificuldade de visualização dos NTCs pode ser atribuída a dispersão pela funcionalização com grupos COOH. Além disso, a dispersão pelo método de confecção por extrusão, conforme já observado por Zhou *et al* (2021), também pode influenciar nesse aspecto. A boa dispersão de NTCs é importante, pois, conforme De Bortoli *et al* (2022) a formação de aglomerados de NTCs em matriz de PLA podem resultar em interrupções do fluxo durante o processo de Impressão 3D, bem como, resultar em baixas homogeneidades, com regiões de diferentes de viscosidades.

Figura 30 - Morfologia do nanocompósito PLA/1% NTCs

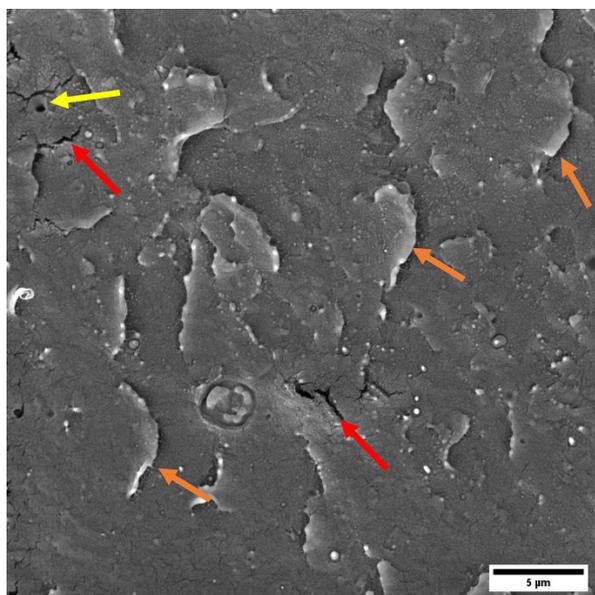


Fonte: Autoria Própria (2024)

Na Figura 31 é apresentada a micrografia do nanocompósito com a adição de 2% de Nanotubos de Carbono na matriz. Na figura, observa-se a presença de poro (seta amarela), trincas (setas vermelhas) distribuídas ao longo da superfície analisada. Além disso, observa-se a existência de aglomerados (setas laranjas), na superfície da amostra. Destaca-se que, na micrografia, não é possível observar a presença de NTCPMs-COOH, o que pode ser atribuído segundo Pinto *et al* (2017), a qualidade da mistura do polímero com a nanocarga, onde, os NTCs podem encontrar-se perfeitamente incorporados na matriz. Observa-se também, que ambos os nanocompósitos apresentam irregularidades nas superfícies se comparados ao PLA, o que pode ser justificado, conforme Deepak *et al* (2023), devido a existência da possibilidade do aumento da viscosidade do material fundido

após a adição dos NTCs, que pode resultar em bloqueios na extrusora e inconsistências no filamento.

Figura 31 - Morfologia do nancompósito PLA/2%NTCs



Fonte: Autoria Própria (2024)

#### 4.2 Caracterização por Difração de Raios - X

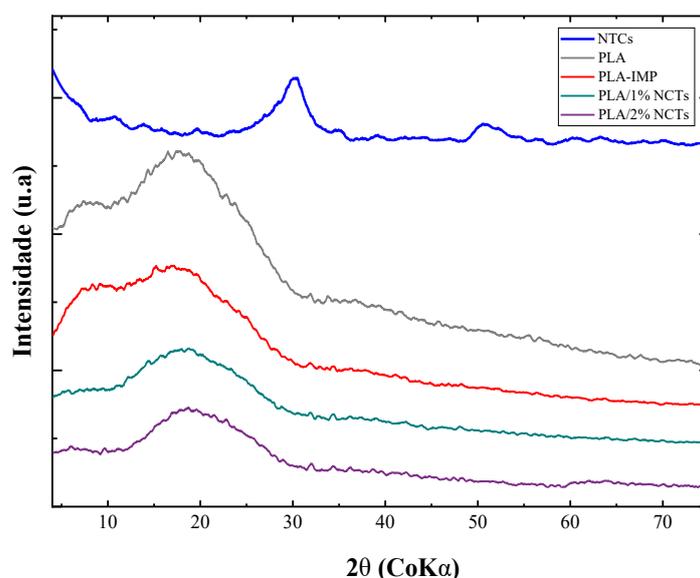
Os Nanotubos de Carbono (NTCs), o PLA e os nanocompósitos (PLA/1%NTCs e PLA/2%NTCs) foram caracterizados por meio da técnica de Difração de Raios-X, e os resultados obtidos são apresentados no difratograma da Figura 32.

Os resultados mostram que os Nanotubos de Carbono apresentam dois picos de difração em  $2\theta$ :  $30,01^\circ$ , e  $2\theta$ :  $50,03^\circ$ . Os quais, são próximos aos determinados por Kotsilkova *et al* (2020), os autores atribuem o primeiro ao pico de reflexão basal, correspondendo ao espaçamento entre as paredes gráficas e, o segundo, a rede cristalina gráfica dos NTCs. Quanto ao PLA, tanto antes quanto após a Impressão 3D, os resultados mostram ausência de cristalinidade, demonstrando desse modo, a natureza amorfa do polímero. Tal comportamento já foi observado em estudos anteriores feitos por Zhou *et al* (2021), Terzopoulou *et al* (2019) e Cao *et al* (2022).

No que diz respeito aos nanocompósitos, PLA/1%NTCs e PLA/2%NTCs, os resultados mostram um comportamento predominantemente amorfo, sem as difrações características dos NTCs. O desaparecimento dos picos de difração dos NTCs nos nanocompósitos pode ser atribuído, segundo Kotsilkova *et al* (2020), à baixa

dimensionalidade dos aglomerados NTCPMs e à boa dispersão dos mesmos na matriz, resultante da funcionalização dos nanotubos de carbono (NTCs-COOH).

Figura 32 - Difratoograma de Raio-X do PLA antes e após a Impressão 3D, dos NTCs e dos nanocompósitos



Fonte: Autoria Própria (2024)

### 4.3 Caracterização por Espectroscopia Raman

A Figura 33 apresenta os resultados obtidos por Espectroscopia Raman, os quais foram ajustados por deconvolução Lorentzianas, para os NTCs, PLA e para os nanocompósitos (PLA/1%NTCs e PLA/2%NTCs). As regiões de interesse foram determinadas com base nos principais modos vibracionais dos NTCs: o primeiro, de 1200 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , e o segundo, de 2600 a 3050  $\text{cm}^{-1}$ .

Conforme pode ser observado na Figura 33 (a) e 33 (b), os espectros Raman dos nanocompósitos apresentam-se como sobreposições dos modos vibracionais associados ao PLA e aos Nanotubos de Carbono, mostrados na Figura 33 (c) e 33 (d). Para os Nanotubos de Carbono, a banda D, a qual é ativada pela presença de desordem nos sistemas carbonos, conforme indicado por Bokobza e Zhang (2012), foi deconvolvida em três subbandas, sendo duas intituladas como  $D_L$  e uma como  $D_R$ , em 1305, 1347 e 1360  $\text{cm}^{-1}$ . Segundo Dos Reis *et al* (2018), a subbanda  $D_{LO}$  em 1402  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se associada a fônons ópticos longitudinais, enquanto a  $D_{middle}$  em 1492  $\text{cm}^{-1}$  tem sido atribuída como indicador do grau

de carbono amorfo. A banda G, a qual é atribuída ao plano de vibração da ligação C-C, como apontado por Bokobza e Zhang (2012), foi deconvoluída em três subbandas,  $G_{out}$ ,  $G_{inn}$  e  $D'$ , respectivamente, em 1580, 1605 e 1620  $cm^{-1}$ . Segundo Dos Reis *et al* (2018), a banda G corresponde a um modo Raman de primeira ordem, ao passo que tanto as bandas D quanto 2D são processos Raman de segunda ordem e dependem da energia do laser.

Para o PLA, as bandas mais destacadas, associadas às vibrações de deformações simétricas e assimétricas de  $CH_3$  foram identificadas. Essas bandas já foram observadas por Cuiffo *et al* (2017) e Suzuki *et al* (2013). A banda simétrica de  $CH_3$  foi deconvoluída em duas subbandas em 1448 e 1460  $cm^{-1}$ , já, a banda associada às vibrações de deformação assimétrica do  $CH_3$  foi identificada em 1387  $cm^{-1}$ .

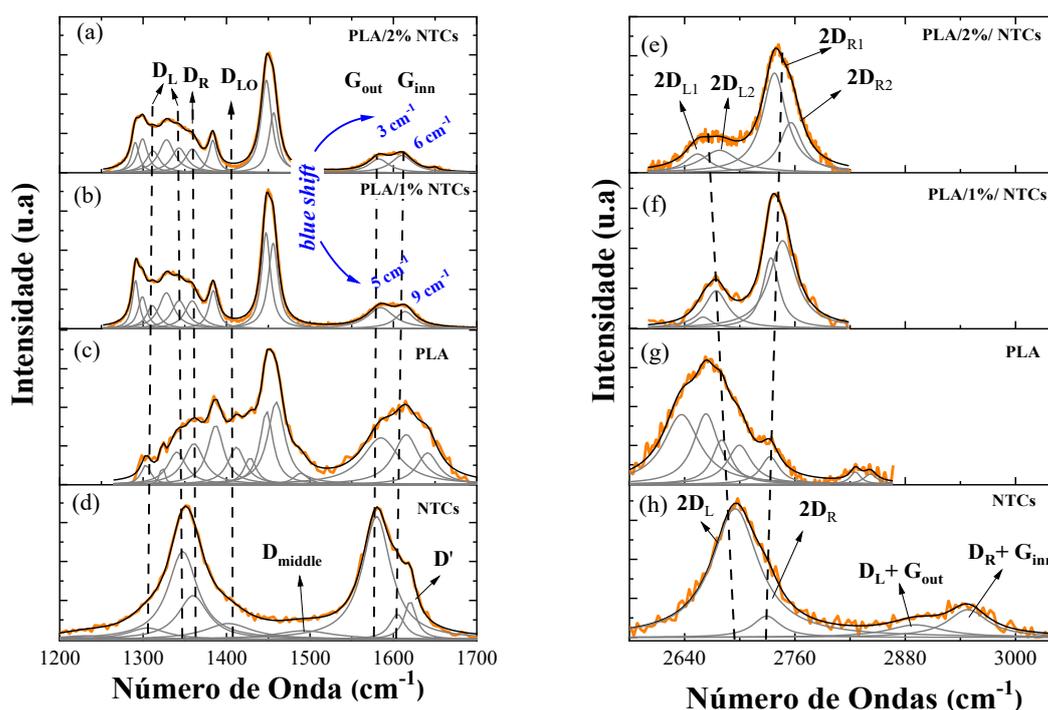
Nos espectros de ambos os nanocompósitos, o sinal do PLA apareceu com maior intensidade, cobrindo parte do sinal dos NTCs. Embora a banda D não seja claramente visível, suas subbandas foram identificadas em 1311, 1343 e 1359  $cm^{-1}$ . No entanto, é difícil obter essas informações a partir desses modos de deslocamentos, pois os mesmos apresentam baixa intensidade e encontram-se na mesma região dos modos do PLA. Da mesma forma, as bandas  $D_{LO}$ ,  $D_{middle}$  e  $D'$  desapareceram, mas esse desaparecimento pode ser atribuído à baixa intensidade do sinal em comparação com o espectro do PLA. Como destaque, as subbandas  $G_{out}$  e  $G_{inn}$  foram identificadas, em 1585 e 1614  $cm^{-1}$  para PLA/1%NTCs e em 1583 e 1610  $cm^{-1}$  para PLA/2%NTCs, mostrando um significativo *blueshift*, conforme mostrado nas Figuras 33 (a) e 33 (b). Apesar do desaparecimento das bandas  $D_{LO}$ ,  $D_{middle}$  e  $D'$ , o surgimento das subbandas  $G_{out}$  e  $G_{inn}$  presentes nos nanocompósitos comprovam que há a presença de NTCs nos mesmos.

Nas Figuras de 33 (e) a 33 (h), são apresentados os espectros em frequências mais altas dos nanocompósitos (PLA/1% NTCs e PLA/2%NTCs), do filamento de PLA e dos NTCs, respectivamente. O espectro do PLA diverge dos resultados encontrados por Cuiffo *et al* (2017) e Suzuki *et al* (2013). Por outro lado, foram identificados os modos vibracionais de segunda ordem dos NTCs, visto que a banda 2D foi deconvoluída nas subbandas  $2D_L$  e  $2D_R$  e a banda D+G nas subbandas  $D_L+G_{out}$  e  $D_R+G_{inn}$ , respectivamente em 2695, 2729, 2891 e 2948  $cm^{-1}$ , as subbandas deconvoluídas da banda 2D ficaram próximas da banda 2D, determinada por Batakliiev *et al* (2021).

Para os nanocompósitos, a banda D+G não foi identificada, e os espectros resultantes são atribuídos à banda 2D dos NTCs. Para o nanocompósito PLA/1%NTCs, as subbandas  $2D_{L1}$  e  $2D_{L2}$  foram identificadas em 2660 e 2674  $cm^{-1}$ , enquanto para PLA/2%NTCs essas subbandas apareceram em 2654 e 2678  $cm^{-1}$ . Da mesma forma, as

subbandas  $2D_{R1}$  e  $2D_{R2}$  foram identificadas em  $2734$  e  $2747$   $\text{cm}^{-1}$  para PLA/1%NTCs  $\text{cm}^{-1}$  e em  $2738$  e  $2756$   $\text{cm}^{-1}$  para PLA/2%NTCs. Segundo Rebelo *et al* (2016) a banda 2D é a segunda ordem da banda D, sendo resultante de um processo vibracional de rede de dois fônons, mas ao contrário da banda D, não é ativada pela proximidade de defeitos.

Figura 33 - Deconvoluções dos Espectros Raman: (a) e (e) nanocompósito PLA/2%NTCs, (b) e (f) nanocompósito PLA/1%NTCs, (c) e (g) PLA e (d) e (h) Nanotubos de Carbono



Fonte: Autoria Própria (2024)

## 4.4 Caracterização mecânica

### 4.4.1 Ensaio de tração

#### 4.4.1.1 Amostras sólidas

As propriedades mecânicas de tração das amostras sólidas de PLA, impressas em 3D com variações de padrões de preenchimento (concêntrico, hexagonal e triangular) e mesmas densidades de preenchimento de 90%, respectivamente, são apresentadas na Tabela 7 a seguir.

Tabela 7 - Resultados obtidos no ensaio de tração das amostras sólidas impressas em 3D com diferentes padrões de preenchimento

<b>Tipos de amostras (Padrões de Preenchimentos)</b>	<b>Densidade de preenchimento</b>	<b>Resist. Tração Média (MPa) (Desv. Padrão)</b>	<b>M. Elás. Aparente (GPa)</b>
Concêntrico	90%	40,75 ± 1,73	0,77
Hexágono	90%	30,39 ± 7,08	0,35
Triângulos	90%	11,63 ± 0,44	0,31

Fonte: Autoria Própria (2024)

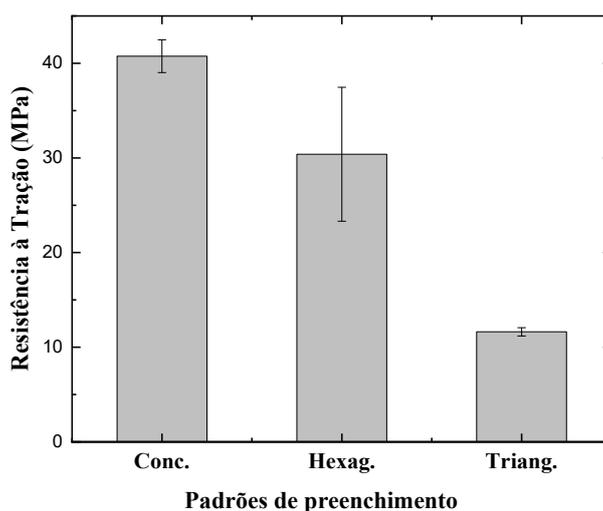
Os resultados do ensaio de tração mostram que há uma variação na resistência das peças impressas conforme muda o padrão de preenchimento. De acordo com os resultados, é possível observar que a forma sólida com padrão de preenchimento concêntrico demonstra um maior limite médio de resistência à tração, seguido pelo padrão de preenchimento hexagonal. Além disso, é possível observar que o padrão de preenchimento que apresentou menor desempenho mecânico foi o padrão triangular.

Jaşim; Abbas; Huayier (2022) investigaram o comportamento de resistência à tração de peças impressas de PLA variando os seguintes padrões de preenchimento: grade, linhas, triângulos, tri-hexágono, cúbico, giróide, zig-zag, concêntrico, octeto e subdivisão cúbica. Eles concluíram, que dentre todos os padrões de preenchimento investigados, o concêntrico apresentou melhor resistência à tração, com 32,174 MPa. O padrão de preenchimento concêntrico demonstrou melhor limite de resistência à tração em comparação a outros padrões, nos estudos realizados por Pandzic; Hodzic e Milovanovic (2019); Singh; Goyal; Kumar (2022) e Kananathan *et al* (2022).

O melhor desempenho de resistência à tração apresentado pelo padrão concêntrico pode ser atribuído, segundo Dobos; Hannon; Oldal (2022) à direção de deposição das camadas que esse padrão permite, uma vez que, no mesmo, a maioria das camadas são orientadas longitudinalmente na direção em que os espécimes estão sendo tensionadas. Os autores destacam que, para outros padrões que não apresentam disposições de camadas longitudinais com a direção da tensão, pode ocorrer torque entre as camadas, resultando em tensões maiores nas conexões, o que pode resultar em fraturas mesmo em baixas aplicações de tensões.

A Figura 34 apresenta os comparativos dos materiais sólidos (padrões: triangular, hexagonal e concêntrico) quanto às suas resistências à tração. Ao analisar a figura, pode-se notar que o material impresso que apresentou melhor limite médio de resistência à tração foi a amostra de PLA com padrão de preenchimento concêntrico. Na figura é possível observar também que o padrão de preenchimento que apresentou menor desempenho foi o padrão triangular. Além disso, em relação aos desvios padrões, nota-se que os corpos de prova com padrões de preenchimento do tipo hexágonos apresentam maiores diferenças, as quais podem encontrar-se associadas, segundo Oliveira *et al* (2019), com a não uniformidade dos dados. Em suma, essa diferença encontra-se associada à não uniformidade das resistências à tração dos corpos de prova.

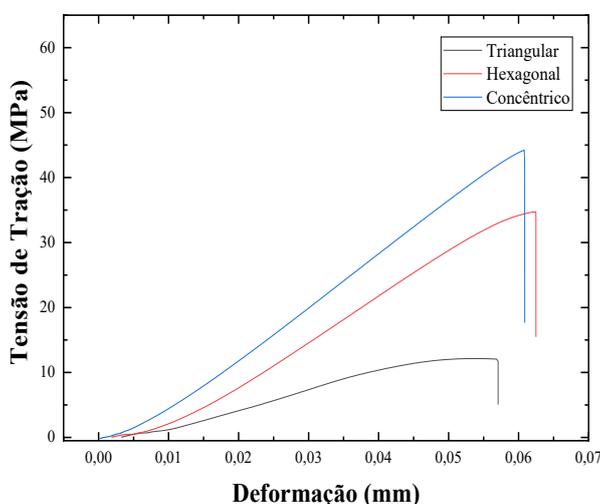
Figura 34 - Resultados comparativos de resistência à tração da amostra sólida com variações de padrões de preenchimento



Fonte: Autoria Própria (2024)

A Figura 35 mostra o comportamento de Tensão (MPa) x Deformação (mm) das amostras impressas de PLA com variação de padrão de preenchimento (triangular, hexagonal e concêntrico). Na figura, é apresentado o comportamento do PLA sob análises de tração, destacando sua linearidade no gráfico, característica típica de materiais frágeis, os quais demonstram apenas comportamento elástico, conforme observado por Navarro (2018).

Figura 35 - Comportamento Tensão (MPa) x Deformação (mm) das amostras sólidas com variação de padrões de preenchimento



Fonte: Autoria Própria (2024)

#### 4.4.1.2 Amostras *honeycomb*

As amostras em forma *honeycomb* com variações de padrões de preenchimentos (concêntricos, hexagonais e triangulares) foram analisadas quanto a sua resistência mecânica através do ensaio de tração e os resultados encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados obtidos no ensaio de tração da forma *honeycomb* com variação de padrões de preenchimento

<b>Tipos de amostras (Padrões de Preenchimentos)</b>	<b>Densidade de preenchimento</b>	<b>Resist. Tração Média (MPa) (Desv. Padrão)</b>	<b>M. Elás. Aparente (GPa)</b>
Forma <i>honeycomb</i> / p. concêntrico	90 %	9,76 ± 1,12	0,15
Forma <i>honeycomb</i> / p. hexágono	90 %	8,11 ± 1,74	0,13
Forma <i>honeycomb</i> / p. triângulos	90 %	8,37 ± 0,59	0,14

Fonte: Autoria Própria (2024)

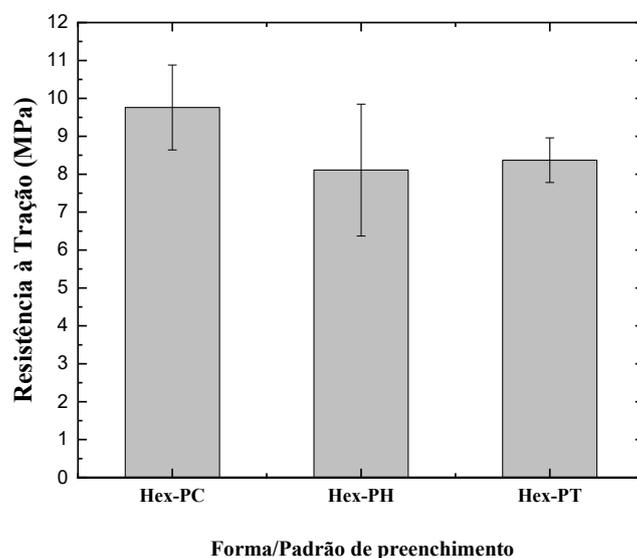
Os resultados dos ensaios de tração para a forma *honeycomb* demonstram que os padrões de preenchimentos apresentaram influências no comportamento mecânico das peças impressas, como pode ser observado na Tabela 8, o melhor desempenho mecânico foi apresentado para a forma *honeycomb* com padrão de preenchimento concêntrico. Tal comportamento já foi observado nas amostras sólidas caracterizadas mecanicamente. No estado da arte, para amostras do tipo *honeycomb*, mediante a análise de tração, há poucos relatos.

O estudo de Khosravani *et al* (2020) ao analisarem estruturas triangulares e hexagonais de ABS e ASA encontraram como melhor limite de resistência à tração a amostra do *honeycomb* ASA, com um valor médio de 5,82 MPa. Os autores destacam que as falhas das amostras foram iniciadas pelo aumento da deformação que promove a diminuição da rigidez do material.

Os resultados das amostras *honeycomb* analisadas neste estudo demonstraram limites de resistência à tração inferiores em relação às amostras sólidas. O que, pode ser justificado devido uma menor quantidade de PLA presente. As peças do tipo *honeycomb* demonstraram uma maior economia de material, bem como um menor tempo de confecção que as amostras do tipo sólidas.

A Figura 36 mostra uma comparação entre os resultados das amostras *honeycomb* com variações de padrões de preenchimentos: concêntrico, hexágono e triangular, mediante a seus respectivos comportamentos de resistência média à tração. Ao observar a figura, é possível notar que a amostra em favos de mel que apresentou melhor limite médio de resistência à tração foi a que continha o padrão de preenchimento concêntrico, com um limite médio de resistência à tração de 9,76 MPa. Além disso, é possível observar na figura, que ao contrário dos resultados apresentados na amostra sólida, o padrão de preenchimento triangular apresentou resistência à tração média superior ao padrão de preenchimento com geometria hexagonal.

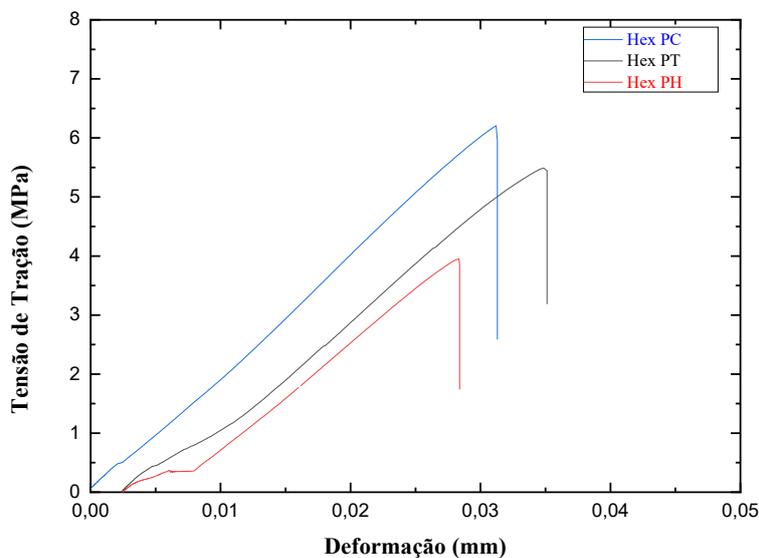
Figura 36 - Resultados comparativos de resistência à tração da forma *honeycomb* com variações de padrões de preenchimento



Fonte: Autoria Própria (2024)

A Figura 37 mostra o comportamento de Tensão (MPa) x Deformação (mm) das amostras de PLA impressas em 3D na forma *honeycomb*, com diferentes padrões de preenchimento, apresentando, desse modo, o comportamento do polímero estudado quando submetido ao ensaio mecânico de tração.

Figura 37 - Comportamento Tensão (MPa) x Deformação (mm) da forma *honeycomb* com diferentes padrões de preenchimento



Fonte: Autoria Própria (2024)

#### 4.4.1.3 Nanocompósitos: amostras sólidas

Os nanocompósitos de PLA reforçados com nanotubos de carbono (NTCs) foram submetidos à análise de propriedades mecânicas por meio do ensaio de tração, e os resultados são apresentados na Tabela 9, a seguir.

Tabela 9 - Resultados do ensaio de tração dos nanocompósitos sólidos

<b>Tipos de amostras/ Nanocompósitos</b>	<b>Densidade de preenchimento</b>	<b>Resist. Tração Média (MPa) (Desv. Padrão)</b>	<b>M. Elás. Aparente (GPa)</b>
PLA/Concêntrico	90%	40,75 ± 1,73	0,77
PLA/1% NTCs	90%	22,38 ± 3,88	0,11
PLA/2% NTCs	90%	13,85 ± 0,83	0,28

Fonte: Autoria Própria (2024)

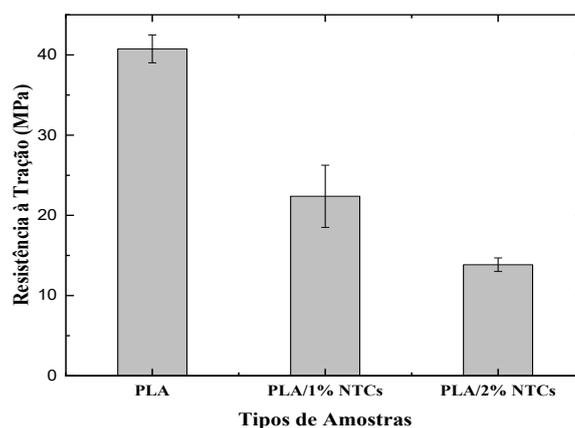
Os resultados do ensaio de tração apresentados na Tabela 9, mostram que ambos os nanocompósitos apresentam desempenhos de resistência à tração inferiores em comparação a matriz. O nanocompósito (PLA/1% NTCs) apresenta uma diminuição na resistência à tração de 45,08%, enquanto o nanocompósito (PLA/2% NTCs) apresenta uma diminuição de 66,01% em relação a matriz, esses resultados demonstram que os Nanotubos de Carbono não acrescentaram melhorias nas propriedades mecânicas de tração dos nanocompósitos.

No trabalho realizado por Zhou *et al* (2021); Yang *et al* (2019) e De Bortoli *et al* (2022) ao investigarem as propriedades mecânicas de tração de PLA com Nanotubos de Carbono (NTCs), obtiveram resultados superiores em comparação com a matriz. O que não foi observado no presente estudo. Os resultados inferiores de resistência mecânica à tração observadas podem estar associadas Segundo Sezer e Eren (2019) a adesão inadequada entre os componentes, o que pode afetar negativamente o desempenho do nanocompósito.

Além disso, pode ser atribuído a possíveis deficiências durante a etapa de fabricação, como: formação de poros, ou até mesmo exposição das amostras à umidade em decorrência do longo processo de fabricação.

Na Figura 38 é mostrado os resultados comparativos da matriz e dos nanocompósitos (PLA/1% NTCs) e (PLA/2% NTCs), onde, é possível observar a redução na resistência à tração dos nanocompósitos em relação a matriz.

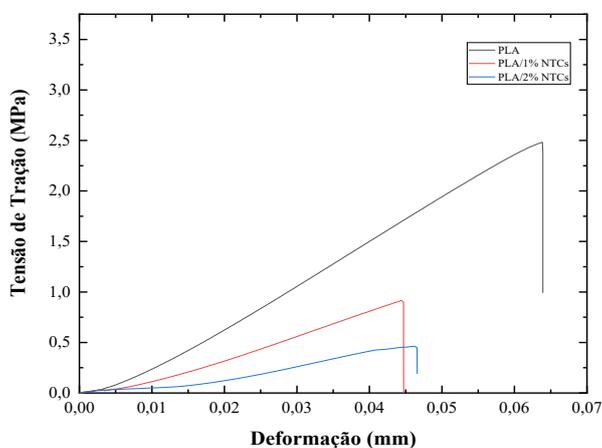
Figura 38 - Resultados comparativos de resistência à tração da matriz e dos nanocompósitos sólidos



Fonte: Autoria Própria (2024)

A Figura 39 mostra o comportamento de Tensão (MPa) X Deformação (mm) tanto da matriz quanto dos nanocompósitos investigados sob solicitações mecânicas de tração. Observa-se que os nanocompósitos exibem comportamentos lineares, similares aos da matriz, que já foram previamente destacados como típicos de materiais frágeis.

Figura 39 - Comportamento Tensão (MPa) x Deformação (mm) da matriz e dos nanocompósitos mediante a solicitações mecânica de tração



Fonte: Autoria Própria (2024)

#### 4.4.1.4 Nanocompósitos: amostras *honeycomb*

As amostras em forma *honeycomb* nanoestruturadas foram analisadas quanto a sua resistência mecânica através do ensaio de tração e os resultados encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados do ensaio de tração dos nanocompósitos na forma *honeycomb*

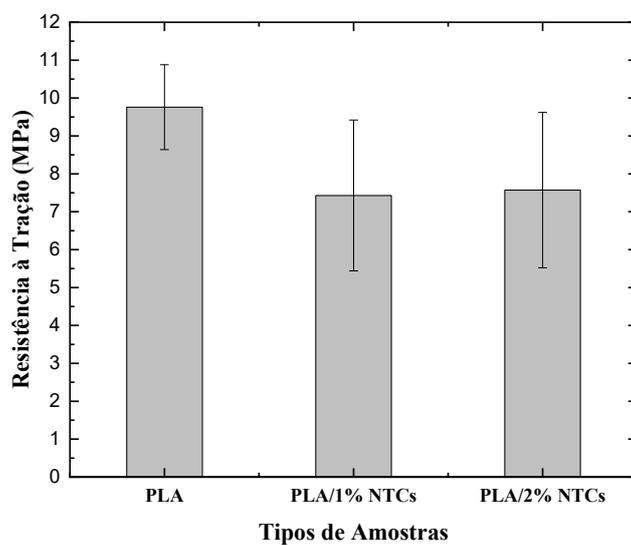
<b>Tipos de amostras/ Nanocompósitos</b>	<b>Densidade de preenchimento</b>	<b>Resist. Tração Média (MPa) (Desv. Padrão)</b>	<b>M. Elás. Aparente (GPa)</b>
<i>Hon./Concêntrico</i>	90%	9,76 ± 1,12	0,15
<i>Hon./1% NTCs</i>	90%	7,43 ± 1,99	0,11
<i>Hon./2% NTCs</i>	90%	7,57 ± 2,05	0,13

Fonte: Autoria Própria (2024)

Os resultados do ensaio mecânico de tração na forma *honeycomb* nanoestrutura demonstraram resistência mecânica inferior à matriz, da mesma forma como ocorreu na forma sólida. Para analisar os fatores que contribuíram com a redução de resistência mecânica de tração, seria necessário investigações mais aprofundadas, como por exemplo, por Microscopia Eletrônica de Varredura, para investigar os possíveis mecanismos que contribuíram de forma negativa na resistência à tração, todavia, não foi possível realizar tal investigação.

Na Figura 40 são mostrados os resultados comparativos dos nanocompósitos na forma *honeycomb* e da matriz de PLA, onde, é possível observar uma redução na resistência à tração de 23,87% da forma *honeycomb* (PLA/1%NTCs) em relação a matriz e de 22,43% para a forma *honeycomb* (PLA/2%NTCs).

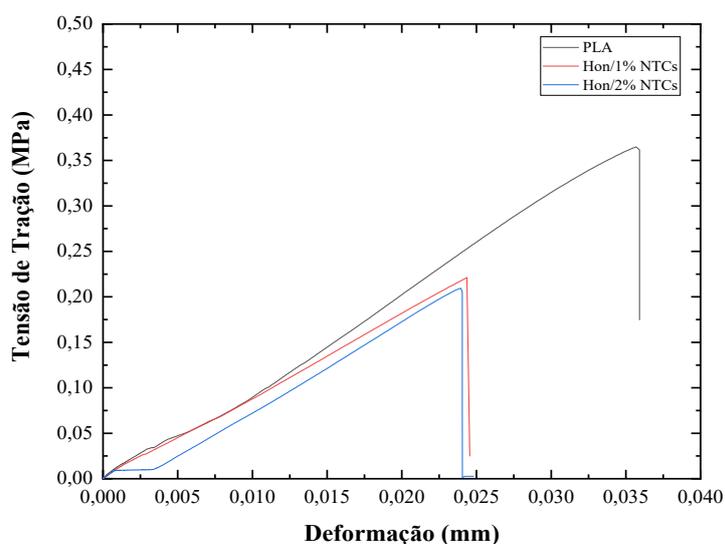
Figura 40 - Resultados comparativos de resistência à tração da forma *honeycomb* antes e após a nanoestruturação



Fonte: Autoria Própria (2024)

Na Figura 41, é apresentado o comportamento de Tensão (MPa) X Deformação (mm) da forma *honeycomb* antes e após a nanoestruturação, quando submetida à análise de tração. Observa-se um comportamento linear, semelhante ao demonstrado pela matriz.

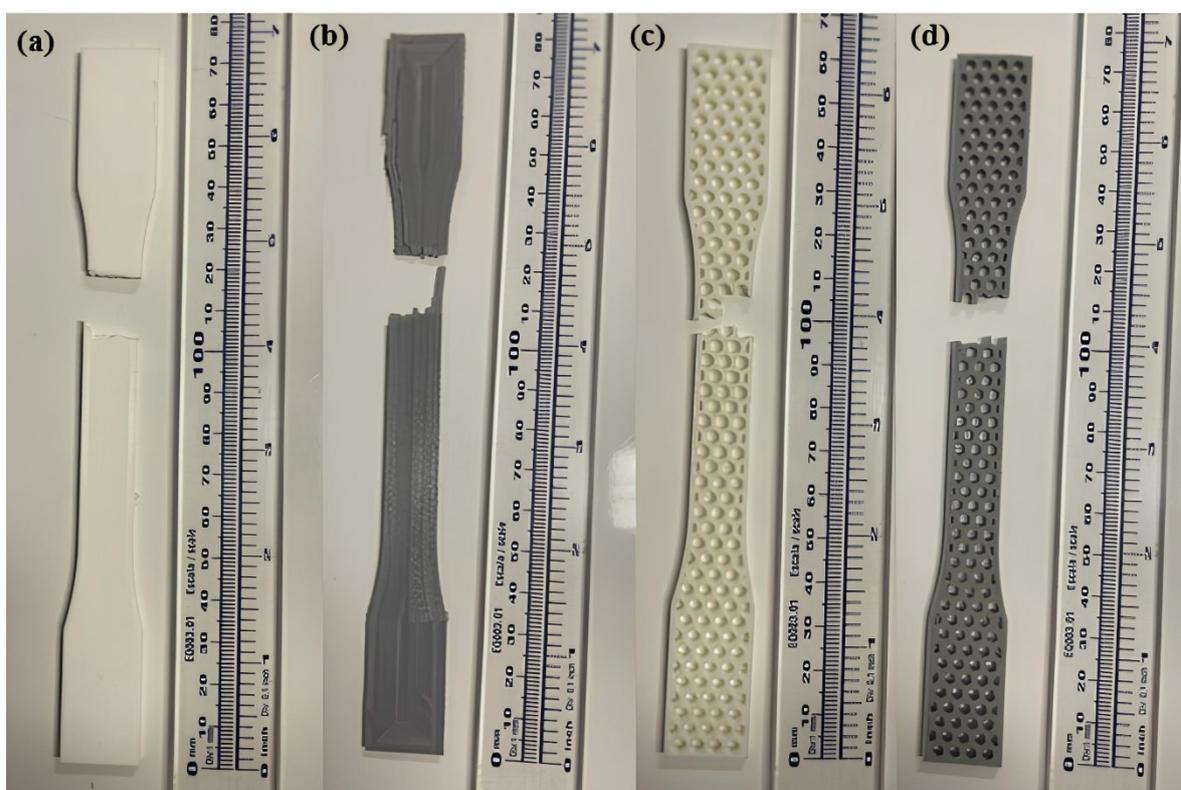
Figura 41 - Comportamento de Tensão (MPa) X Deformação (mm) da forma *honeycomb* antes e após a adição de NTCs



Fonte: Autoria Própria (2024)

Na Figura 42 são apresentadas as amostras fraturadas após o ensaio mecânico de tração, mostrando em (a) a amostra sólida sem NTCs, (b) amostras sólidas com NTCs, (c) amostras *honeycomb* sem NTCs e (d) amostras *honeycomb* com NTCs, respectivamente. As fraturas apresentadas na Figura 41 (a) e 41 (b) podem ser associadas, segundo Khosravani *et al* (2022), a modos de falhas repentinas, associadas a comportamentos frágeis. Enquanto as fraturas na Figura 41 (c) e 41 (d) são semelhantes às fraturas das formas *honeycomb* de ASA e ABS estudadas por Khosravani *et al* (2020)

Figura 42 - Amostras fraturadas: (a) sólida sem NTC, (b) sólida com NTCs, (c) *honeycomb* sem NTCs e (d) *honeycomb* com NTCs



Fonte: Autoria Própria (2024)

#### 4.4.2 Ensaio de compressão

##### 4.4.2.1 Amostras sólidas

A resistência das amostras sólidas de PLA impressos em 3D com variação de padrão de preenchimento (concêntrico, hexagonal e triangular) nas densidades de preenchimento 90%, foram analisadas por meio do ensaio mecânico de compressão

e os resultados encontram-se na Tabela 11 a seguir.

Tabela 11 - Comportamento de resistência à compressão média das peças impressas com diferentes padrões de preenchimento

<b>Tipos de amostras/ (Padrões de Preenchimentos)</b>	<b>Densidade de preenchimento</b>	<b>Resist. Comp. Média (MPa) (Desv. Padrão)</b>	<b>M. Elás. Aparente (GPa)</b>
PLA/Concêntrico	90%	45,9 ± 6,5	1,14
PLA/Hexágono	90%	48,5 ± 6,6	1,13
PLA/Triângulos	90%	52,8 ± 4,2	1,35

Fonte: Autoria Própria (2024)

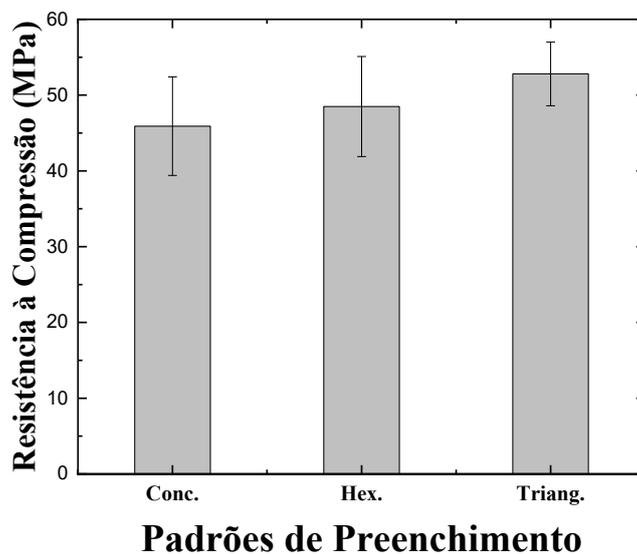
Os resultados do ensaio de compressão mostram que há uma variação na resistência das peças impressas conforme muda o padrão de preenchimento. De acordo com os resultados, é possível observar que a amostra sólida com padrão de preenchimento no formato triângulos teve um maior limite médio de resistência à compressão, seguido pelo padrão de preenchimento no formato de hexágonos. Além disso, é possível observar que o padrão de preenchimento que apresentou menor desempenho mecânico foi o padrão concêntrico.

Tal comportamento já foi observado no estudo realizado por Parab; Zaveri (2020) ao realizar investigações em peças impressas de PLA variando padrões de preenchimento, onde, obtiveram melhores desempenhos de compressão para as amostras em formato triângulos em comparação ao preenchimento do tipo linha. Subeshan *et al* (2018) destacam que as propriedades compressivas de materiais impressos em 3D (PLA, por exemplo) dependem das formas de preenchimentos e das porcentagens de preenchimentos, esses fatores afetam as propriedades mecânicas das peças. O estudo indicou que as propriedades mecânicas dos materiais impressos em 3D poderiam ser maximizadas usando os diferentes formatos de preenchimento e porcentagens no processo de impressão 3D.

A Figura 43 ilustra os comparativos dos materiais sólidos (padrões: triangular, hexagonal e concêntrico) quanto às suas resistências à compressão. Ao analisar a figura, pode-se notar que o material impresso que apresentou melhor limite médio de resistência à compressão foi a amostra de PLA com padrão de preenchimento triângulos, com um aumento de 15,03 % em relação ao padrão concêntrico e de 8,8% em comparação ao padrão

de preenchimento hexágonos. Na figura é possível observar também que o padrão de preenchimento que apresentou menor desempenho foi o padrão concêntrico

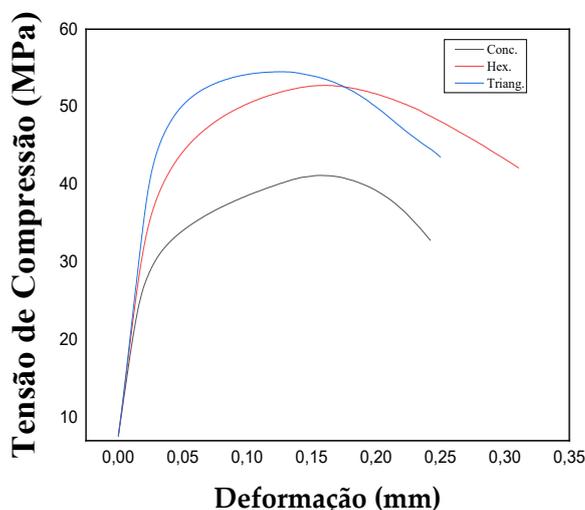
Figura 43 - Análise comparativa da resistência à compressão de amostras de PLA impressas em 3D com variações de padrões de preenchimentos



Fonte: Autoria Própria (2024)

Já, na Figura 44, é mostrado o comportamento de Tensão (MPa) x Deformação (mm) do PLA com diferentes padrões de preenchimento (concêntrico, hexágonos e triângulos) sob carregamento mecânico de compressão, onde, é possível observar o comportamento do material quando submetidos a análises mecânica de compressão.

Figura 44 - Comportamento de Tensão (MPa) X Deformação (mm) do PLA com diferentes padrões de preenchimentos quando submetidos a análise mecânica de compressão



Fonte: Autoria Própria (2024)

#### 4.4.2.2 Amostras *honeycomb*

Na Tabela 12, são apresentados os resultados do ensaio de compressão das amostras de favo de mel, considerando variações nos padrões de preenchimento (concêntrico, hexagonal e triangular).

Tabela 12 - Comportamento médio de resistência à compressão da forma *honeycomb* com diferentes padrões de preenchimento

<b>Tipos de amostras/ (Padrões de Preenchimentos)</b>	<b>Densidade de preenchimento</b>	<b>Resist. Comp. Média (MPa) (Desv. Padrão)</b>	<b>M. Elás. Aparente (GPa)</b>
<i>Honeycomb</i> /Concêntrico	90%	20,6 ± 1,9	0,50
<i>Honeycomb</i> /Hexágono	90%	19,6 ± 4,6	0,37
<i>Honeycomb</i> /Triângulos	90%	20,8 ± 2,2	0,41

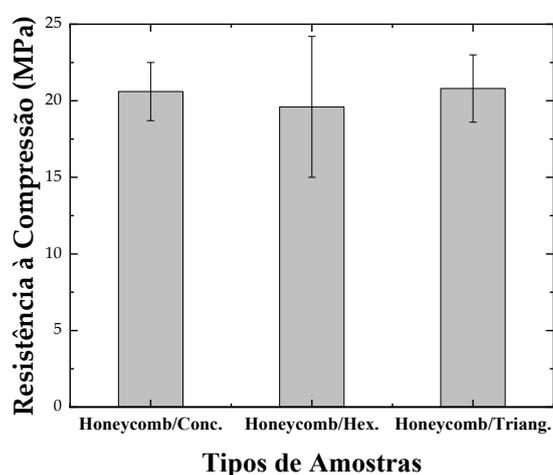
Fonte: Autoria Própria (2024)

Os resultados obtidos no teste de compressão das amostras de favo de mel, considerando variações nos padrões de preenchimento (concêntrico, hexágonos e

triângulos), evidenciam que as estruturas apresentam resistências médias à compressão aproximadas. Destaca-se, entretanto, que a configuração em *honeycomb*/triângulos demonstra um desempenho compressivo médio superior em comparação com os demais padrões analisados.

A Figura 45 ilustra, a resistência à compressão média, onde, é possível observar que a amostra que apresentou melhor desempenho mecânico foi a com padrão de preenchimento triangular, com um aumento percentual de 0,97% em relação ao padrão concêntrico e de 6,12% em comparação ao padrão hexagonal.

Figura 45 - Análise comparativa da resistência à compressão das amostras *honeycomb* com diferentes padrões de preenchimento

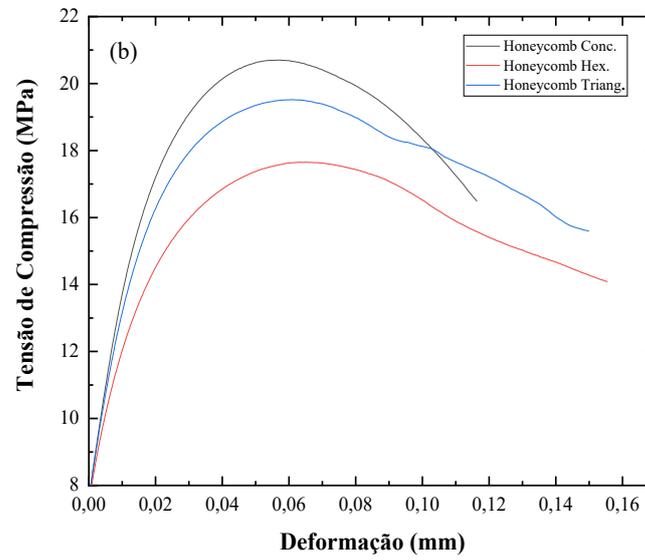
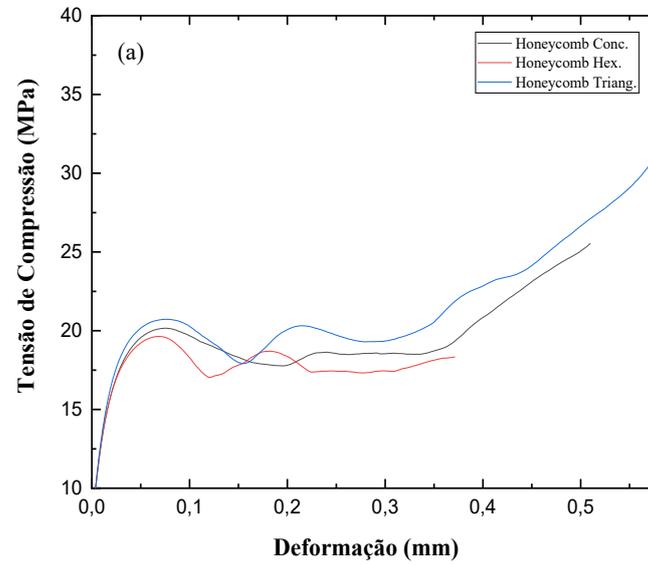


Fonte: Autoria Própria (2024)

No que se refere ao comportamento mecânico, especificamente à relação entre Tensão (MPa) X Deformação (mm), as amostras *honeycomb* com diferentes padrões de preenchimento apresentaram comportamentos semelhantes aos da estrutura treliçada estudada por Saleh *et al* (2022). Conforme o estudo desses autores, foram identificadas três regiões distintas: elástica, platô e densificação, como ilustrado na Figura 46 (a).

Conforme Joseph *et al* (2021) as três regiões do gráfico encontram-se associadas a três modos de falhas diferentes em cada estágio de compactação. Inicialmente, o material é submetido à flexão elástica, representada pela porção quase linear até a força máxima de esmagamento. Seguido pela flambagem elástica e subsequente a densificação das células durante os estágios finais do carregamento. Todavia, no presente estudo, as investigações concentraram-se apenas nas regiões dentro das deformações elásticas, conforme mostrado na Figura 46 (b).

Figura 46 - (a) Comportamento de Tensão (MPa) x Deformação (mm) das amostras *honeycomb* com diferentes padrões de preenchimento considerando todas as três regiões distintas (elástica, platô e densificação) e (b) comportamento Tensão (MPa) x Deformação (mm) considerando apenas a região elástica



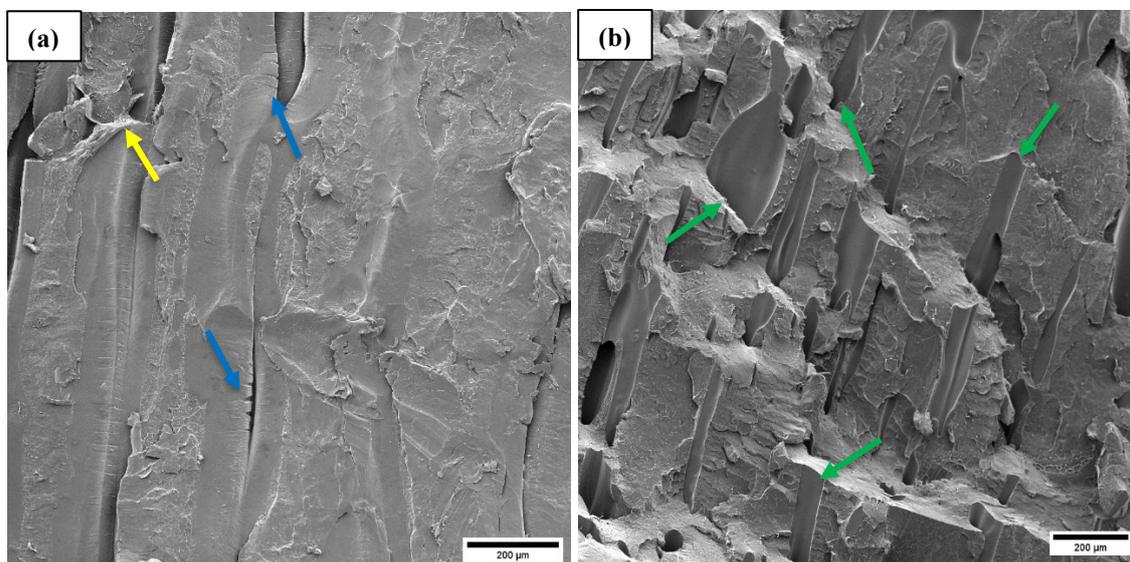
Fonte: Autoria Própria (2024)

#### 4.4.2.3 Análises por MEV: amostras sólida e *honeycomb* com variações de padrões de preenchimento

As amostras sólidas e as *honeycomb* de PLA com variações nos padrões de preenchimento foram analisadas por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, e os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 47, 48 e 49, a seguir.

Os resultados da análise por Microscopia Eletrônica de Varredura apresentados na Figura 47 mostram em (a) a micrografia correspondente a amostra sólida com padrão de preenchimento do tipo concêntrico, destacando trincas (setas azuis) na estrutura, e, observa-se também a presença de descolamento (seta amarela), que podem ser atribuídos tanto ao processo de fabricação quanto às deformações durante a análise mecânica por compressão. Na Figura 47 (b), é apresentada a micrografia da estrutura na forma *honeycomb*, onde, mostra a presença de vazios (setas verdes) em toda a estrutura, os quais podem ser associados às configurações internas dos hexágonos dessa estrutura.

Figura 47 - (a) Micrografia da forma sólida e (b) *honeycomb* com padrão de Preenchimento do tipo concêntrico



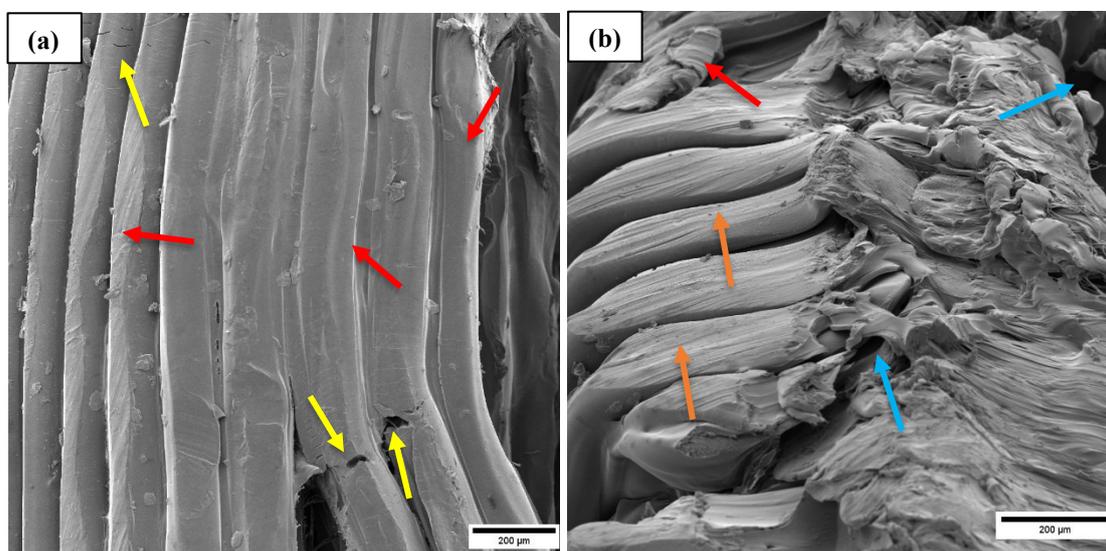
Fonte: Autoria Própria (2024)

Na Figura 48, são apresentadas em 48 (a) a micrografia correspondente ao corpo de prova sólido com padrão de preenchimento do tipo hexágonos, e na Figura 48 (b) da forma *honeycomb* de mesmo padrão de preenchimento.

Observa-se na Figura 48 (a) a presença de trincas na estrutura (setas amarelas), o que pode ser atribuído, segundo já mencionado, à análise mecânica. Além disso, observam-se camadas depositadas (setas vermelhas), que podem ser atribuídas às etapas de deposição do material durante o processo de fabricação por FDM.

Na Figura 48 (b), é apresentada a micrografia referente a forma *honeycomb* com padrão de preenchimento hexágonos, onde, observa-se: descolamento da estrutura (seta vermelha), camadas depositadas (setas laranjas), e a presença de vazios (setas azuis).

Figura 48 - (a) Micrografia da forma sólida e (b) *honeycomb* com padrão de Preenchimento do tipo hexágonos



Fonte: Autoria Própria (2024)

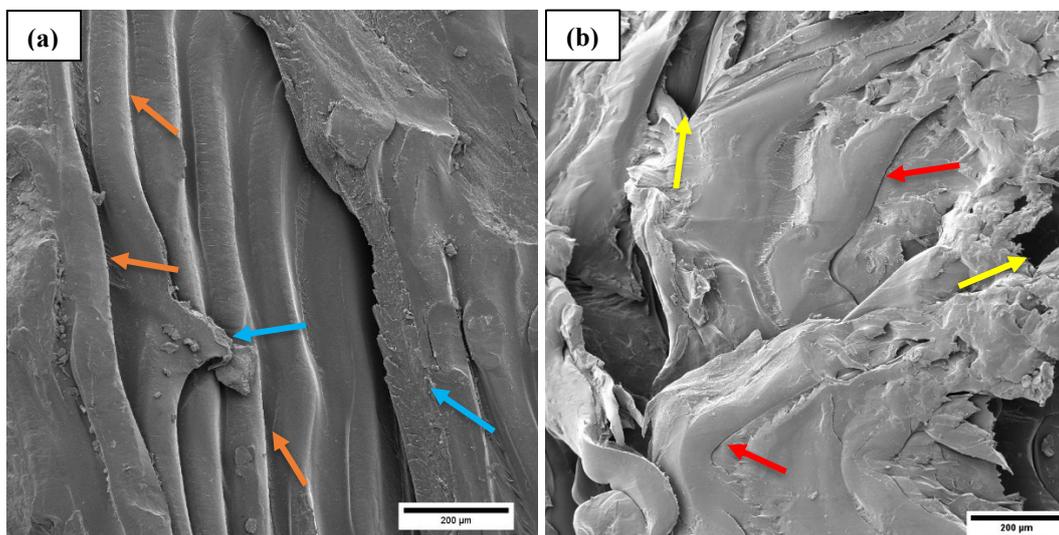
Na Figura 49 são apresentadas as micrografias correspondentes: (a) forma sólida e (b) forma *honeycomb* com padrão de preenchimento do tipo triângulos.

Na micrografia da amostra sólida com padrão de preenchimento triangular, conforme apresentado na Figura 49 (a), é observado a presença de camadas depositadas (setas laranjas), sendo esses elementos já observados nas demais estruturas sólidas analisadas neste estudo. Adicionalmente, observa-se fraturas na estrutura (setas azuis), as quais podem ser atribuídas a análise mecânica, que, conseqüentemente, pode resultar em rompimento da estrutura.

Na Figura 49 (b) é apresentada a micrografia da forma *honeycomb* com padrão de preenchimento do tipo triângulos, onde é possível observar camadas depositadas (setas

vermelhas). E, a presença de vazios (setas amarelas), que podem ser associados à configuração em formato *honeycomb* da estrutura.

Figura 49 - (a) Micrografia da forma sólida e (b) forma *honeycomb* com padrão de Preenchimento do tipo triângulos



Fonte: Autoria Própria (2024)

#### 4.4.2.4 Nanocompósitos: amostras sólidas

A avaliação da resistência mecânica dos nanocompósitos de PLA e NTCs foi conduzida mediante a realização de ensaios de compressão, e os resultados correspondentes encontram-se apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Comportamento médio de resistência à compressão dos nanocompósitos

<b>Tipos de amostras/ Nanocompósitos</b>	<b>Densidade de preenchimento</b>	<b>Resist. Comp. Média (MPa) (Desv. Padrão)</b>	<b>M. Elás. Aparente (GPa)</b>
PLA/Triângulos	90%	52,8 ± 4,2	1,35
PLA/Tri. + 1% NTCs	90%	61,7 ± 12,1	0,96
PLA/Tri. + 2% NTCs	90%	73,5 ± 15,0	2,42

Fonte: Autoria Própria (2024)

Os resultados evidenciam que o acréscimo de Nanotubos de Carbono na matriz proporciona uma aprimoração na resistência à compressão dos nanocompósitos. É

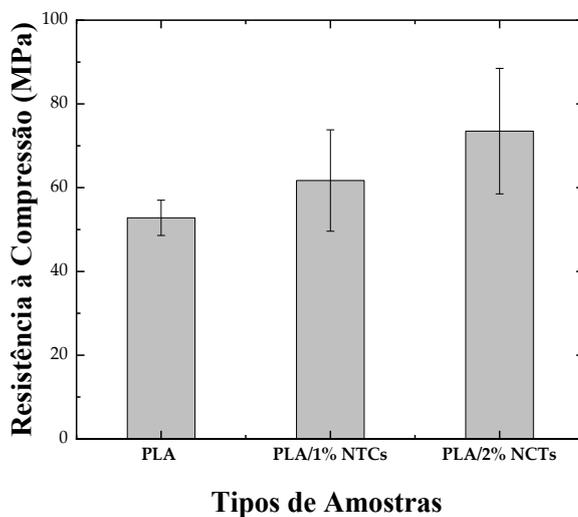
perceptível um aumento de 19,12% na resistência à compressão do nanocompósito, contendo 2% de NTCs em comparação com o nanocompósito que possui 1% de NTCs em sua composição. Ambos os nanocompósitos apresentaram resistência superior à matriz com padrão de preenchimento triângulos.

O nanocompósito com 1% de NTCs em sua composição apresenta um aumento na resistência mecânica de compressão de 16,8% em comparação a matriz. Além disso, para o nanocompósito com 2%, o aumento é ainda mais significativo, atingindo 39,2% em relação à matriz.

Ao contrário do que foi observado no estudo realizado por Vidakis *et al* (2019), no qual a análise da influência da incorporação de nanopartículas de grafeno na matriz de PLA não resultou em um aumento nas resistências à compressão em comparação com a matriz de PLA, este estudo demonstra uma contribuição significativa dos nanotubos de carbono (NTCs) para o desempenho mecânico em compressão. Destaca-se que, até o momento, não existem registros na literatura referentes a nanocompósitos PLA/NTCs nas condições específicas avaliadas neste estudo.

Os resultados referentes à resistência à compressão média são apresentados na Figura 50, a qual mostra a comparação entre a matriz (configurada no padrão de preenchimento triângulos) e os nanocompósitos (PLA/1%NTCs e PLA/2%NTCs). Na figura, observa-se de maneira evidente que os nanocompósitos demonstram resistências à compressão substancialmente superiores quando contrastados com a matriz.

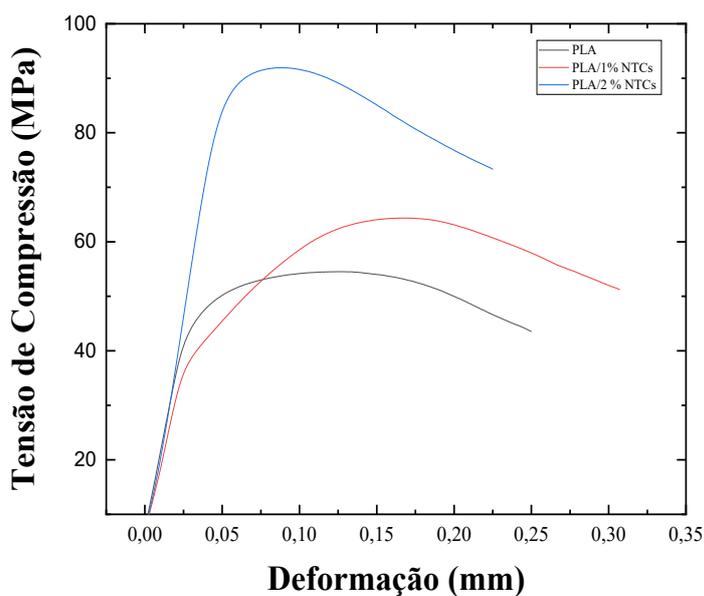
Figura 50 - Análise comparativa da resistência à compressão da matriz de PLA e dos Nanocompósitos de PLA/NTCs



Fonte: Autoria Própria (2024)

A Figura 51 apresenta graficamente o comportamento Tensão (MPa) X Deformação (mm) do polímero PLA e dos nanocompósitos de PLA/NTCs em concentrações de 1% e 2%, respectivamente.

Figura 51 - Comportamento de Tensão (MPa) X Deformação (mm) do PLA e dos Nanocompósitos sob análise de compressão



Fonte: Autoria Própria (2024)

#### 4.4.2.5 Nanocompósitos: amostras *honeycomb*

Os resultados do teste de compressão das amostras nanoestruturadas de favo de mel, contendo nanotubos de carbono (NTCs) em concentrações de 1% e 2%, e a matriz (padrão de preenchimento triângulos) estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Resistência à compressão média da matriz e dos nanocompósitos *honeycomb*

<b>Tipos de amostras/ Nanocompósitos</b>	<b>Densidade de preenchimento</b>	<b>Resist. Comp. Média (MPa) (Desv. Padrão)</b>	<b>M. Elás. Aparente (GPa)</b>
PLA <i>hon.</i> /Triângulos	90%	20,8 ± 2,2	0,41
PLA <i>hon.</i> / 1% NTCs	90%	33,2 ± 2,2	0,86
PLA <i>hon.</i> / 2% NTCs	90%	20,9 ± 4,4	0,36

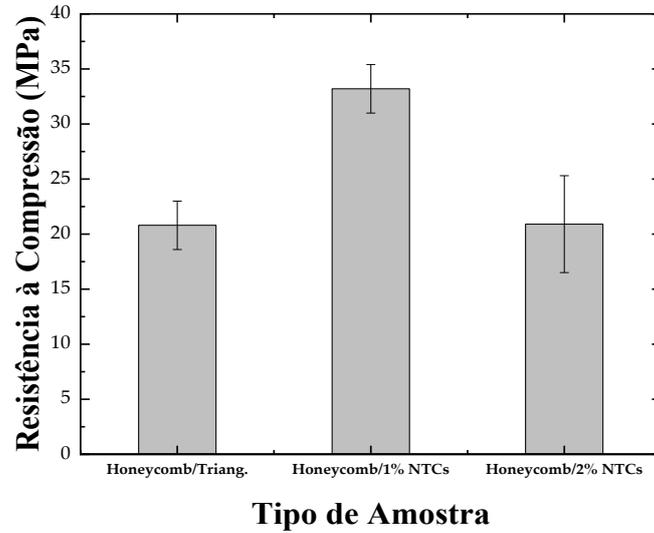
Fonte: Autoria Própria (2024)

Os resultados evidenciam um aumento de 59,6% na resistência compressiva para a amostra de nanocompósito (PLA/1% NTCs) em comparação com a amostra sem a adição de NTCs. No entanto, ao contrário do que ocorre nas amostras sólidas, onde observa-se um aumento na resistência compressiva média com o aumento do percentual de NTCs na matriz, nota-se uma redução na resistência à medida que aumenta o percentual de NTCs na matriz, ou seja, há uma redução na resistência à compressão do nanocompósito com 2% de NTCs na matriz em relação ao nanocompósito com 1% de NTCs na matriz, bem como não há aumento de resistência à compressão do nanocompósito com 2% de NTCs se comparado a matriz.

Ressalta-se que, até o presente momento, não há relatos na literatura referente a estudos de estruturas do tipo *honeycomb* nanoestruturadas PLA/NTCs nas condições particulares examinadas nesta pesquisa.

A Figura 52 mostra a resistência à compressão média das amostras do nanocompósito na forma *honeycomb* quanto a suas resistências mecânicas.

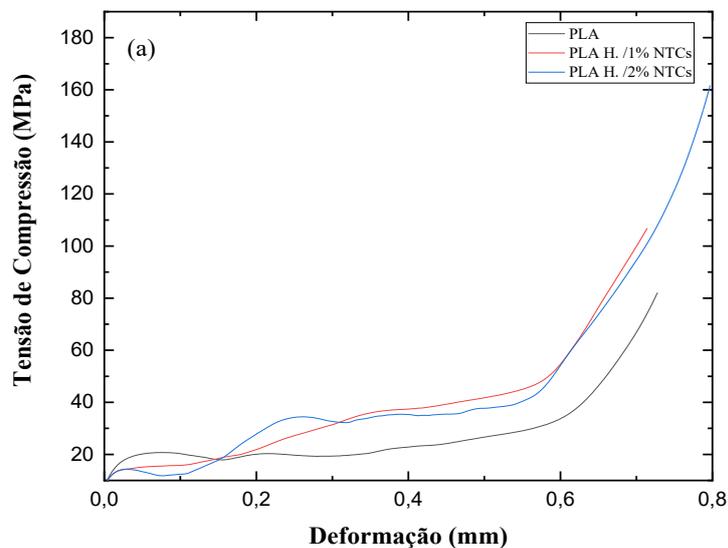
Figura 52 - Análise comparativa de resistência à compressão da forma *honeycomb*/NTCs

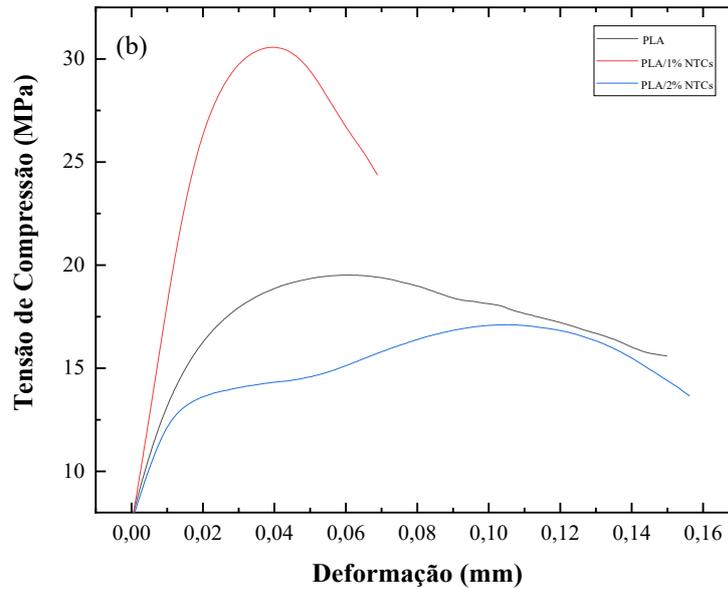


Fonte: Autoria Própria (2024)

Na Figura 53 (a) é mostrado o comportamento Tensão (MPa) X Deformação (mm) da forma *honeycomb* reforçada com NTCs nas três regiões distintas (elástica, platô e densificação), porém, do mesmo modo como investigado na forma *honeycomb* com diferentes padrões de preenchimento, para os nanocompósitos, as investigações concentraram-se apenas na região elástica, a qual é apresentada na Figura 53 (b).

Figura 53 - (a) Comportamento de Tensão (MPa) x Deformação (mm) da matriz e da forma *honeycomb* nanoestruturados com as três regiões distintas (elástica, platô e densificação) e (b) comportamento Tensão (MPa) X Deformação (mm) apenas na região elástica





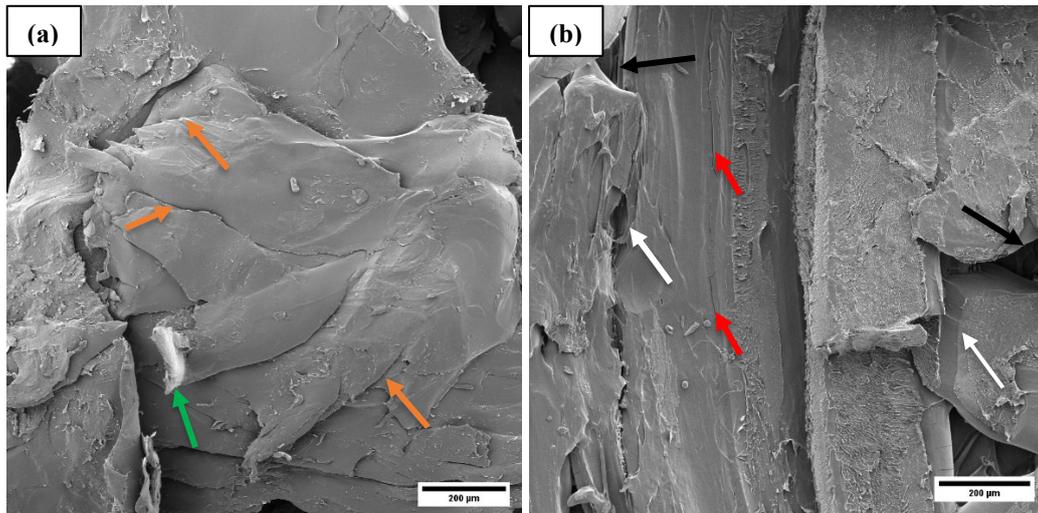
Fonte: Autoria Própria (2024)

#### 4.4.2.6 Análise por MEV: amostras sólidas e *honeycomb* nanoestruturadas

As amostras sólidas (PLA/1% NTCs) e (PLA/2% NTCs), submetidas ao ensaio mecânico de compressão, foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, e os resultados são apresentados na Figura 54. Na Figura 54 (a), é apresentada a micrografia referente ao nanocompósito de PLA/1% NTCs. E, na Figura 54 (b) é apresentada a micrografia do nanocompósito de PLA/2% NTCs.

Na Figura 54 (a) observa-se a presença de rompimento da estrutura (seta verde), além disso, é possível observar as camadas depositadas umas sobre as outras (setas laranjas). Na Figura 54 (b) observa-se vazios (setas pretas) na estrutura, além de trincas (setas vermelhas) e descolamentos (setas brancas). Os elementos presentes nas morfologias dos nanocompósitos sólidos são similares aos apresentados nas amostras de PLA sem adição de Nanotubos de Carbono.

Figura 54 - Micrografias dos nanocompósitos sólidos: (a) (PLA/1% NTCs e (b) PLA/2%NTCs)

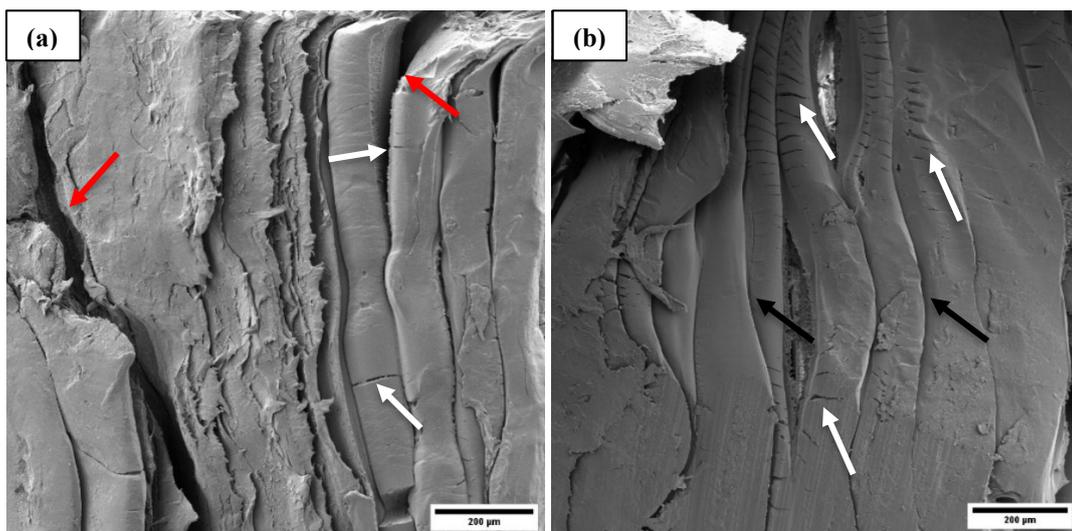


Fonte: Autoria Própria (2024)

Na Figura 55 são apresentadas as micrografias da forma *honeycomb* nanoestruturada, onde, na Figura 55 (a) têm-se a micrografia referente ao nanocompósito (PLA/1% NTCs) e na Figura 55 (b) a micrografia do nanocompósito (PLA/2% NTCs).

Na Figura 55 (a), observa-se a presença de descolamentos das estruturas (setas vermelhas) e trincas (setas brancas). Já na Figura 55 (b), observa-se a presença de trincas (setas brancas) por toda a estrutura, além de camadas depositadas (setas pretas).

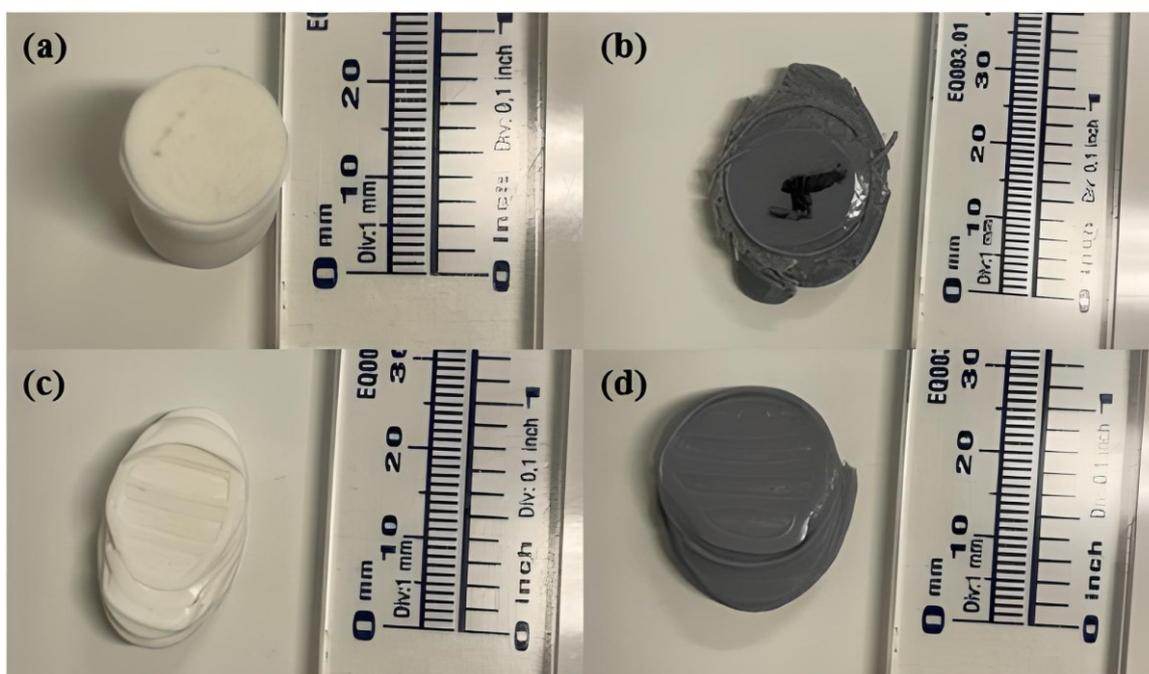
Figura 55 - Nanocompósito forma *honeycomb*: (a) (PLA/1%NTC) e (b) PLA/2%NTCs)



Fonte: Autoria Própria (2024)

A Figura 56 apresenta os corpos de prova após a análise mecânica por compressão, ilustrando em: (a) a amostra sólida da matriz, (b) a amostra sólida do nanocompósito, (c) a amostra *honeycomb* da matriz e em (d) a amostra *honeycomb* do nanocompósito. Na figura, observa-se um aumento no diâmetro dos corpos de prova, o qual pode ser atribuído, segundo Abeykoon, Sri-Amphorn e Fernando (2020), às alterações de formato resultantes da aplicação de tensões compressivas.

Figura 56 - Amostras após a análise mecânica por compressão: (a) amostra sólida da matriz, (b) amostra sólida do nanocompósito, (c) amostra *honeycomb* da matriz e (d) amostra *honeycomb* do nanocompósito



Fonte: Autoria Própria (2024)

#### 4.4.3 Ensaio de impacto Charpy

##### 4.4.3.1 Amostras sólidas

Na Tabela 15, são apresentados os resultados obtidos no ensaio de impacto Charpy nas amostras sólidas de PLA com diferentes padrões de preenchimentos (Concêntrico, Hexágonos e Triangulares).

Tabela 15 - Resistência ao impacto Charpy do PLA impresso em 3D com diferentes padrões de preenchimento

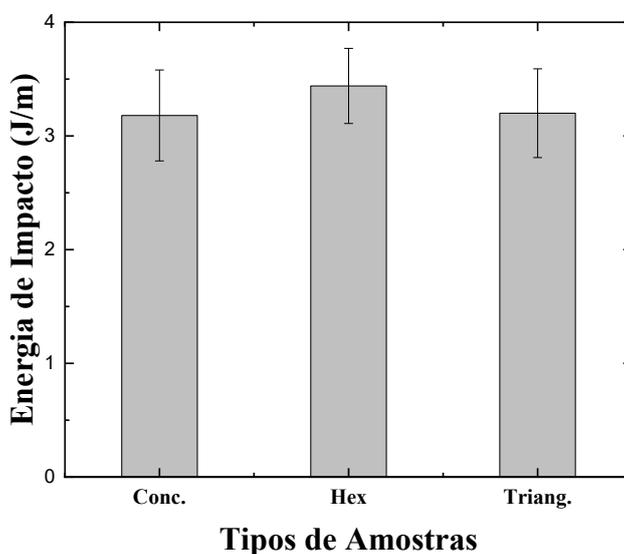
<b>Tipos de amostras (Padrões de Preenchimentos)</b>	<b>Densidade de Preenchimento</b>	<b>Resistência Média ao Impacto (J/m)</b>
Concêntrico	90 %	3,18 ± 0,40
Hexágonos	90 %	3,44 ± 0,33
Triangular	90 %	3,20 ± 0,39

Fonte: Autoria Própria (2024)

Ao analisar os resultados, verifica-se que não há uma relação direta entre os padrões de preenchimento e as propriedades de resistência ao impacto Charpy nas amostras de PLA analisadas. Assim, constata-se que os padrões de preenchimento não influenciaram significativamente na resistência ao impacto, uma vez que os três padrões apresentam resistências médias semelhantes. No estudo de Ivorra-Martinez *et al* (2019), ao investigarem três padrões de preenchimento: curva de Hilbert, retilíneo e hexágono, os autores observaram que o padrão hexágono apresentou melhor desempenho em comparação aos demais padrões analisados. No entanto, neste estudo, o padrão hexágono não demonstrou desempenho superior aos padrões triangular e concêntrico, respectivamente.

Destaca-se que as amostras analisadas neste estudo, foram fabricadas com 90% de densidade de preenchimento. E, no âmbito da Manufatura Aditiva, a densidade de preenchimento, segundo Tanveer; Heleem e Suhaib (2019), desempenha um papel vital na resistência ao impacto, pois, a resistência diminui ao variar a densidade de preenchimento. O gráfico apresentado na Figura 57 mostra a resistência média ao impacto Charpy do PLA com variações nos padrões de preenchimento. É possível observar que as amostras com os padrões de preenchimento concêntrico, hexágonos e triângulos exibem desempenhos semelhantes.

Figura 57 - Resistência ao impacto Charpy do PLA com diferentes padrões de preenchimento



Fonte: Autoria Própria (2024)

#### 4.4.3.2 Amostras *honeycomb*

A forma *honeycomb* foi submetida a análise por meio do impacto Charpy, e os resultados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Resistência ao impacto Charpy do PLA impresso em 3D com diferentes padrões de preenchimento

<b>Tipos de Amostras (Padrões de Preenchimentos)</b>	<b>Densidade de Preenchimento</b>	<b>Resistência Média ao Impacto (J/m)</b>
<i>Hon.</i> Concêntrico	90 %	1,93 ± 0,22
<i>Hon.</i> Hexágonos	90 %	2,88 ± 0,07
<i>Hon.</i> Triangular	90 %	2,75 ± 0,22

Fonte: Autoria Própria (2024)

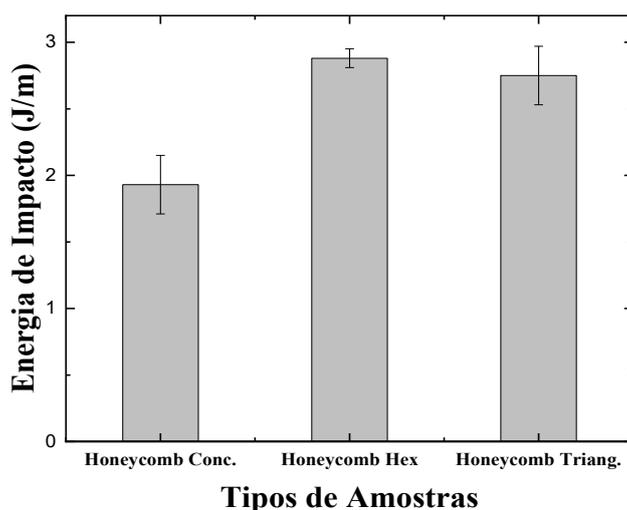
Os resultados do ensaio de impacto Charpy da estrutura na forma *honeycomb* indicam que a resistência ao impacto é influenciada pelo padrão de preenchimento. Conforme os resultados, a forma *honeycomb* com padrão de preenchimento hexágonos demonstra um desempenho superior em termos de resistência média ao impacto em comparação com outros padrões de preenchimento analisados. Destaca-se que até o

presente momento, não há relatos de investigações de formas *honeycomb* nas condições investigadas neste estudo.

Segundo Mohammadi *et al* (2023) as estruturas *honeycomb* são absorvedores de energia biomiméticos, inspirados na natureza, e conforme observado por Tripathi e Behera (2021), demonstram excelente capacidade de absorção de energia devido à sua alta capacidade de deformação. No entanto, ao comparar essas estruturas, com as estruturas sólidas analisadas neste estudo, nota-se uma redução na resistência ao impacto das amostras *honeycomb* em comparação com as amostras sólidas, possivelmente devido à menor quantidade de material presente na estrutura *honeycomb*, como evidenciado na Figura 59. Além disso, Silva *et al* (2021), destacam que, a resistência ao impacto encontra-se diretamente relacionada com a densidade da amostra, pois, para densidades maiores, conseqüentemente, apresentaram melhores desempenhos de impacto.

A Figura 58 compara a resistência média ao impacto Charpy da forma *honeycomb* com diferentes padrões de preenchimento (concêntrico, hexágonos e triângulos). Observa-se que a amostra com padrão de preenchimento hexágonos apresenta a melhor resistência média ao impacto, registrando um aumento de 49,22% em relação a configuração *honeycomb*/concêntrico e 4,72% em relação à configuração *honeycomb*/triângulos.

Figura 58 - Resistência ao impacto Charpy da forma *honeycomb* com variações de padrões de preenchimento

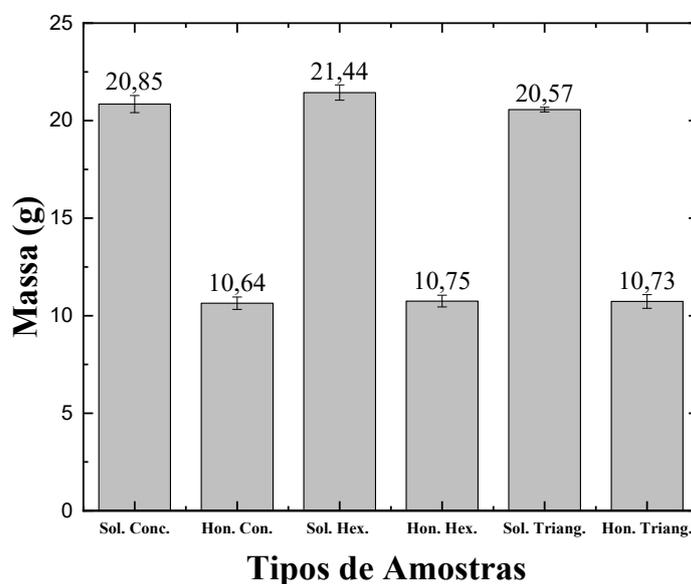


Fonte: Autoria Própria (2024)

Na Figura 59, é apresentada a quantidade de material necessária para fabricar tanto as amostras sólidas quanto as *honeycomb*. Como pode ser observado, na figura, as formas

*honeycomb* demonstram uma menor quantidade de material em comparação às amostras sólidas, o que, pode resultar em menores custos de materiais para sua fabricação.

Figura 59 - Quantidade em gramas de PLA para cada configuração de corpo de prova



Fonte: Autoria Própria (2024)

#### 4.4.3.3 Nanocompósitos: amostras sólidas

Os nanocompósitos (PLA/1%NTCs e PLA/2%NTCs) na geometria sólida foram analisados por meio do ensaio de impacto Charpy e os resultados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Resistência ao impacto Charpy dos nanocompósitos (PLA/1%NTCs e PLA/2%NTCs)

Tipos de amostras/ Nanocompósitos	Densidade de Preenchimento	Resistência Média ao Impacto (J/m)
PLA/Hex.	90 %	3,20 ± 0,39
PLA Hex./1%NTCs	90 %	3,78 ± 0,27
PLA Hex./2% NTCs	90 %	3,8 ± 0,39

Fonte: Autoria Própria (2024)

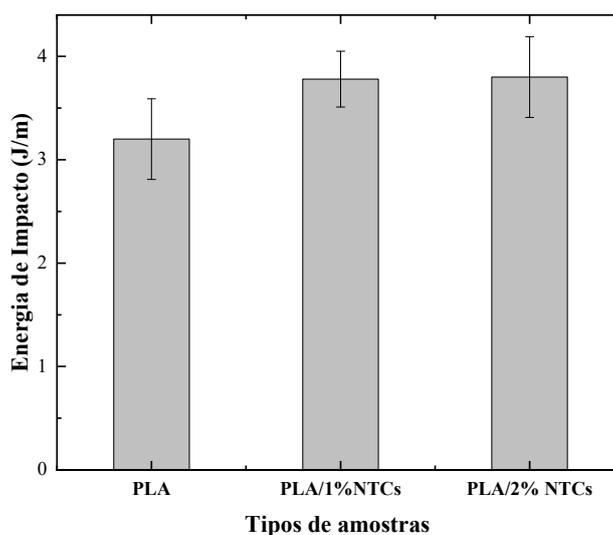
Os resultados do ensaio de impacto realizados nos nanocompósitos mostram um sutil aumento na resistência ao impacto Charpy com a adição de Nanotubos de Carbono

(NTCs) na matriz (PLA). Conforme pode ser visto na Tabela 17, o nanocompósito PLA/1%NTCs apresenta um aumento de 18,12% em relação à matriz, enquanto o nanocompósito PLA/2%NTCs demonstra um aumento de 18,75% em relação à matriz.

A adição de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NTCPMs) na matriz de PLA resultou em um aumento na resistência ao impacto, um comportamento já observado por Petousis *et al* (2023); Szatkowski *et al* (2021) e Vidakis *et al* (2021). Essa melhoria pode ser justificada, de acordo com Farajian, Alipanahi e Mahboubkhah (2022), pela alta tenacidade dos NTCs, que por si só melhoram a energia de impacto.

A Figura 60 apresenta os resultados comparativos dos nanocompósitos reforçados com nanotubos de carbono nas frações PLA/1%NTCs e PLA/2%NTCs em relação à matriz. É possível observar um aumento na resistência ao impacto com a adição de NTCs na matriz.

Figura 60 - Resistência ao impacto Charpy dos nanocompósitos



Fonte: Autoria Própria (2024)

#### 4.4.3.4 Nanocompósitos: amostras *honeycomb*

O nanocompósito na forma *honeycomb* nanoestruturada foi submetido a análise de resistência ao impacto, por meio do ensaio de impacto Charpy, e os resultados são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Resultados do ensaio de impacto Charpy das amostras *honeycomb* nanoestruturadas

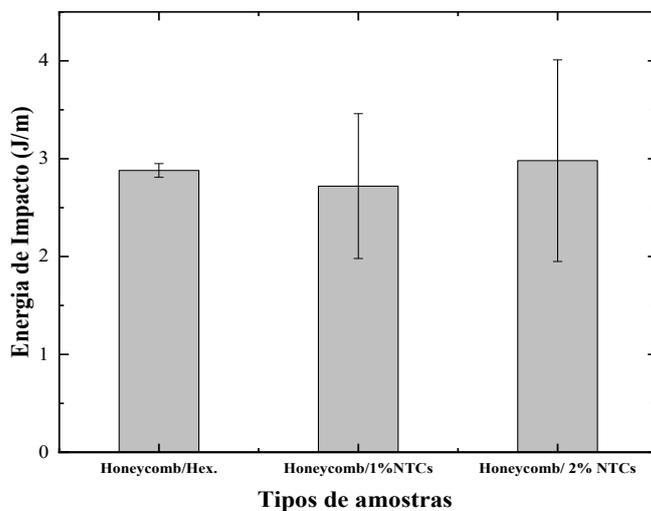
<b>Tipos de amostras/ Nanocompósitos</b>	<b>Densidade de Preenchimento</b>	<b>Resistência Média ao Impacto (J/m)</b>
PLA <i>hon.</i> /Hex.	90 %	2,88 ± 0,07
PLA <i>hon.</i> / Hex. + 1%NTCs	90 %	2,72 ± 0,74
PLA <i>hon.</i> / Hex. + 2% NTCs	90 %	2,98 ± 1,03

Fonte: Autoria Própria (2024)

Os resultados do ensaio de impacto Charpy mostram que para a forma *honeycomb*, o nanocompósito de PLA/1%NTCs demonstra uma redução de 5,5 % em suas propriedades se comparada a matriz. Já, o nanocompósito de PLA/2%NTCs demonstram um aumento de 3,47 % em relação à matriz polimérica de PLA.

Sztorch *et al* (2024) constataram que o ABS com nanosílica apresentava níveis de resistência ao impacto inferiores em comparação com o ABS puro, devido à menor homogeneidade e coesão das amostras contendo nanosílica. Esses mesmos fatores podem ter influenciado a interação entre o PLA e os NTCs no presente estudo, levando a uma redução nas propriedades do nanocompósito PLA/1%NTCs.

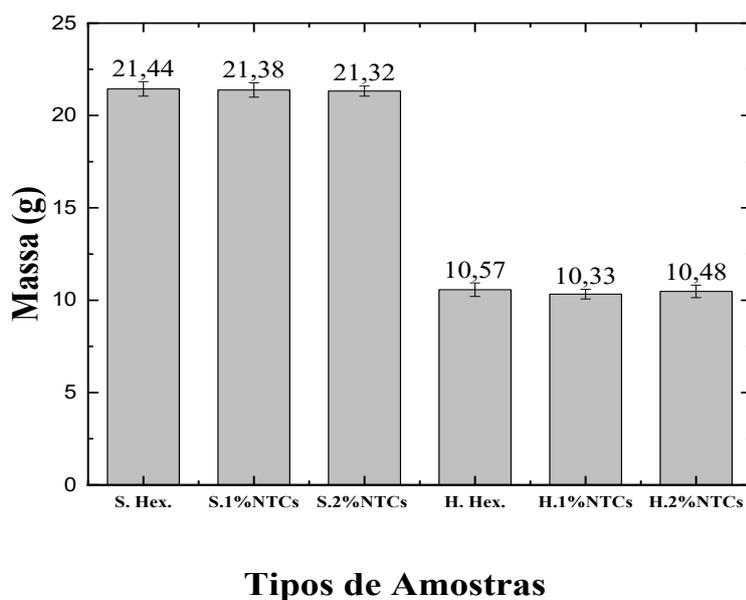
O aumento nas propriedades de impacto do nanocompósito PLA/2%NTCs pode ser atribuído à interação benéfica entre os mesmos, resultando em melhorias nas propriedades. A Figura 61 apresenta os resultados comparativos dos nanocompósitos na forma *honeycomb* nanoestruturada. Na figura é possível observar que o nanocompósito PLA/2%NTCs apresenta desempenho superior à matriz, enquanto o nanocompósito PLA/1%NTCs mostra um desempenho inferior.

Figura 61 - Resistência ao impacto Charpy da forma *honeycomb* nanoestruturada

Fonte: Autoria Própria (2024)

A quantidade de material necessária para a fabricação dos nanocompósitos nas formas sólidas e em *honeycomb* é apresentada na Figura 62, onde é possível observar que as massas (em gramas) das amostras são bem aproximadas, uma vez que foram confeccionadas com o mesmo padrão de preenchimento.

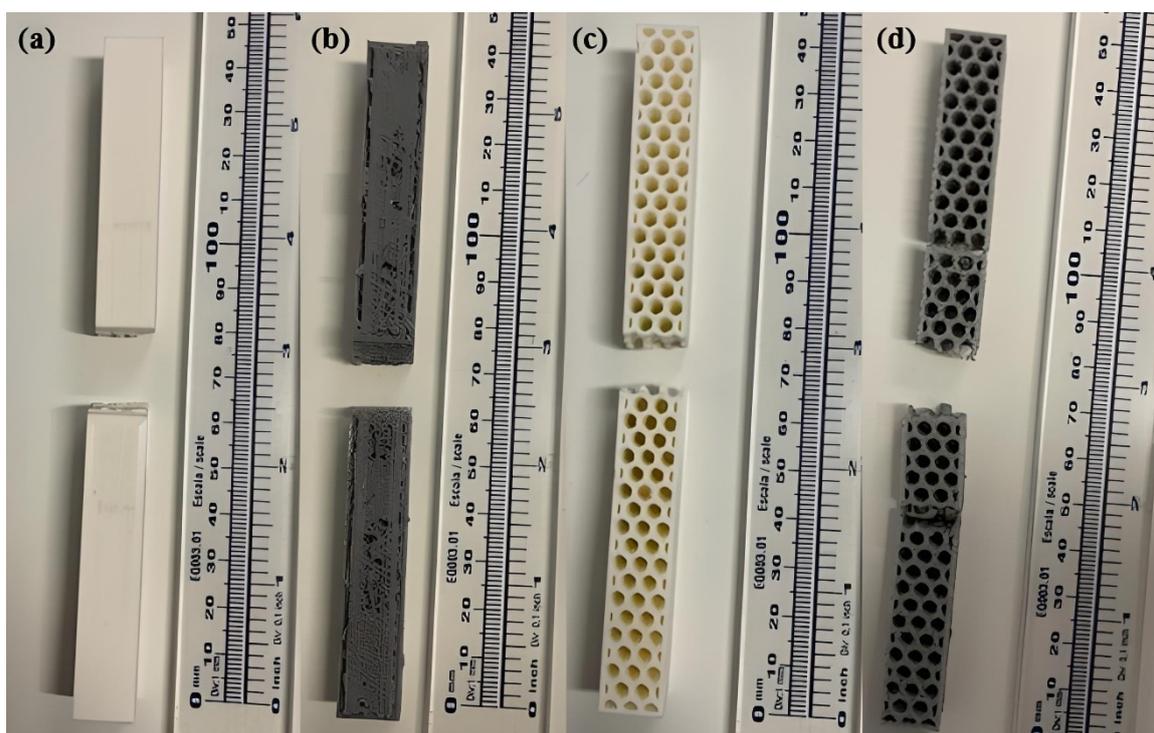
Figura 62 - Quantidade de material para confecção das amostras dos nanocompósitos



Fonte: Autoria Própria (2024)

A Figura 63 apresenta os corpos de prova após a análise de impacto Charpy, ilustrando em (a) a amostra sólida sem adição de NTCs, (b) a amostra sólida nanoestruturada, (c) a amostra *honeycomb* sem adição de NTCs e (d) a amostra *honeycomb* nanoestruturada. Conforme indicado por Ivorra-Martinez *et al* (2019), a ausência de indicativos de deformação plástica sugere um tipo de fratura frágil.

Figura 63 - Amostras após a análise de impacto Charpy: (a) sólida sem NTCs, (b) sólida nanoestruturada, (c) *honeycomb* sem NTCs e (d) *honeycomb* nanoestruturada



Fonte: Autoria Própria (2024)

## CAPÍTULO 5

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, o PLA, os NTCs e os nanocompósitos (PLA/1%NTCs e PLA/2%NTCs), foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, Difração de Raios - X (DRX), Espectroscopia Raman e ensaios mecânicos de tração, compressão e impacto Charpy e, os resultados obtidos mostram que:

- A caracterização do filamento de PLA por MEV ilustra: aglomerados, poro e estruturas alinhadas. Para o nanocompósito (PLA/1%NTCs): trincas, e Nanotubo de Carbono. E, para o nanocompósito (PLA/2%NTCs): poros e trincas e aglomerados;
- A análise por DRX dos NTCs mostram dois picos de difração em:  $2\theta$ :  $30,01^\circ$ , e  $2\theta$ :  $50,03^\circ$ , que podem ser associados ao espaçamento entre as paredes grafiticas e a rede cristalina grafitica dos NTCs. O PLA e os nanocompósitos demonstraram uma predominância da fase amorfa;
- A caracterização por Espectroscopia Raman ilustrou as bandas dos NTCs, PLA e dos nanocompósitos, que foram deconvoluídas em subbandas. Para os NTCs, foram observadas as seguintes subbandas:  $D_L$ ,  $D_R$ ,  $D_{LO}$ ,  $D_{middle}$ ,  $G_{out}$ ,  $G_{inn}$ ,  $D'$ ,  $2D_L$ ,  $2D_R$ ,  $D_L + G_{out}$  e  $D_R + G_{inn}$ . Enquanto para o PLA, as subbandas mais destacadas são associadas a vibrações de deformações simétricas e assimétricas de  $CH_3$ . Nos nanocompósitos, as subbandas manifestam como sobreposição dos modos vibracionais de seus constituintes (PLA e NTCs);
- No ensaio de tração, em ambas as formas, o padrão de preenchimento concêntrico demonstrou melhor desempenho. Para a forma sólida, apresentou um aumento de 34,09% em relação ao padrão hexágonos e de 250,3% em relação ao padrão triângulos. Na forma *honeycomb*, o aumento foi de 20,34% e 16,6% em relação aos padrões hexágono e triângulos, respectivamente. Os nanocompósitos em tração, apresentaram desempenhos inferiores a matriz;
- No ensaio de compressão, o padrão de preenchimento triângulos apresentou melhor desempenho em relação aos demais padrões investigados, para a forma sólida, o aumento foi de 15,03% em relação ao concêntrico e 8,8% em comparação ao hexágono. Enquanto, na forma *honeycomb* o aumento foi de 0,97% em relação ao concêntrico e de 6,12% em relação ao hexágono. Em

compressão, todos os nanocompósitos demonstraram desempenhos superiores a matriz, com destaque para o nanocompósito na forma sólida de PLA/2%NTCs, o qual apresentou o melhor desempenho, com um aumento de 39,2% em relação à matriz. E, na forma *honeycomb* o melhor desempenho foi atribuído ao nanocompósito PLA/1%NTCs, com um aumento de 59,6% em relação à matriz;

- Na análise por MEV do PLA e dos nanocompósitos após o ensaio de compressão, foram observados elementos como: trincas, descolamentos, vazios, rompimento da estrutura, deposições de camadas e fraturas;
- Na análise de impacto Charpy, para a forma sólida, observa-se que os padrões de preenchimento apresentam desempenhos semelhantes, sem diferenças significativas. Todavia, para a forma *honeycomb*, o padrão hexágono demonstra melhor desempenho, com um aumento de 49,22% em relação ao concêntrico e 4,72% em relação ao triângulo. Em impacto Charpy, ambos os nanocompósitos PLA/2%NTCs, demonstram desempenhos superiores a matriz, o nanocompósito na forma sólida apresentou aumento de 18,75 % em relação a matriz. E, na forma *honeycomb*, 3,47 % em relação à matriz.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar o comportamento mecânicos dos nanocompósitos estudados por meio de outros ensaios mecânicos, como: a flexão;
- Investigar as propriedades térmicas, por meio de análises como: Análise Termogravimétrica - TGA e Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC;
- Analisar todas as morfologias fraturadas por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV;
- Analisar por Microscopia Eletrônica de Transmissão os nanocompósitos, NTCs e a matriz;
- Confeccionar nanocompósitos com outras proporções de Nanotubos de Carbono na matriz;
- Definir uma aplicação para o material.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEYKOON, C.; SRI-AMPHORN, P.; FERNANDO, A. Optimization of fused deposition modeling parameters for improved PLA and ABS 3D printed structures. **International Journal of Lightweight Materials and Manufacture**, v. 3, n. 3, p. 284-297, 2020.
- ÁDÁM, B.; WELTSCH, Z. Thermal and Mechanical Assessment of PLA-SEBS and PLA-SEBS-CNT Biopolymer Blends for 3D Printing. **Applied Sciences**, v. 11, n. 13, p. 6218, 2021.
- AKHOUNDI, B.; BEHRAVESH, A. H. Effect of filling pattern on the tensile and flexural mechanical properties of FDM 3D printed products. **Experimental Mechanics**, v. 59, p. 883-897, 2019.
- AL RASHID, A. *et al.* Additive manufacturing of polymer nanocomposites: Needs and challenges in materials, processes, and applications. **Journal of Materials Research and Technology**. V. 14, p. 910-941, 2021.
- ASTM D6110-18. **Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics**. ASTM International, 2018.
- ASTM D638-22. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. ASTM International, 2022.
- ASTM D695-15. **Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics**. ASTM International, 2015.
- ATES, M.; EKER, A. A; EKER, B. Carbon nanotube-based nanocomposites and their applications. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 31, n. 18, p. 1977-1997, 2017.
- AWASTHI, P.; BANERJEE, S. S. Fused deposition modeling of thermoplastic elastomeric materials: Challenges and opportunities. **Additive Manufacturing**, v. 46, p. 102177, 2021.
- BACIU, F. *et al.* Experimental and Numerical Analysis of Chlorinated Polyethylene *Honeycomb* Mechanical Performance as Opposed to an Aluminum Alloy Design. **Materials**, v. 15, n. 22, p. 8034, 2022.
- BARREJÓN, M.; PRATO, M. Carbon nanotube membranes in water treatment applications. **Advanced Materials Interfaces**, v. 9, n. 1, p. 2101260, 2022.
- BATAKLIEV, T. *et al.* Physico-chemical characterization of PLA-based composites holding carbon nanofillers. **Applied Composite Materials**, v. 28, n. 4, p. 1175-1192, 2021.
- BESKO, M.; BILYK, C.; SIEBEN, P. G. Aspectos técnicos e nocivos dos principais filamentos usados em impressão 3D. **Gestão, Tecnologia e Inovação. Revista eletrônica dos Cursos de Engenharia**, v. 1, n. 3, p. 9-18, 2017.

BIAN, Yan-Hua *et al.* Exit morphology and mechanical property of FDM printed PLA: influence of hot melt extrusion process. **Advances in Manufacturing**, p. 1-19, 2022.

BOKOBZA, L.; ZHANG, J. Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 7, 2012.

BOROUMAND, F.; SEYEDKASHI, SM H.; POL, M. H. Experimental study of mechanical properties and failure mechanisms of metal–composite laminates reinforced with multi-walled carbon nanotubes. **Thin-Walled Structures**, v. 183, p. 110377, 2023.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Tecnologia de Materiais: Uma Introdução**. 10<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC, 2021. 864 p.

CABREIRA, V; SANTANA, R. M. C. Effect of infill pattern in Fused Filament Fabrication (FFF) 3D Printing on materials performance. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, 2020.

CAMARGO, J. C. *et al.* Mechanical properties of PLA-graphene filament for FDM 3D printing. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 103, n. 5, p. 2423-2443, 2019.

CANO-VICENT, A. *et al.* Fused deposition modelling: Current status, methodology, applications and future prospects. **Additive Manufacturing**, v. 47, p. 102378, 2021.

CAO, M. *et al.* Investigation of Carbon Fiber on the Tensile Property of FDM-Produced PLA Specimen. **Polymers**, v. 14, n. 23, p. 5230, 2022.

CHAROO, N. A. *et al.* Selective laser sintering 3D printing—an overview of the technology and pharmaceutical applications. **Drug development and industrial pharmacy**, v. 46, n. 6, p. 869-877, 2020.

CUIFFO, M. A. *et al.* Impact of the fused deposition (FDM) printing process on polylactic acid (PLA) chemistry and structure. **Applied Sciences**, v. 7, n. 6, p. 579, 2017.

DARWISH, M. S. A.; MOSTAFA, M. H.; AL-HARBI, L. M. Polymeric Nanocomposites for Environmental and Industrial Applications. **International Journal of Molecular Sciences**. Vol. 23, n. 3, p. 1023, 2022.

DAVE, H. K. *et al.* Effect of infill pattern and infill density at varying part orientation on tensile properties of fused deposition modeling-printed poly-lactic acid part. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science**, v. 235, n. 10, pág. 1811-1827, 2019.

DE BORTOLI, L. S. *et al.* Functionalized carbon nanotubes for 3D-printed PLA-nanocomposites: Effects on thermal and mechanical properties. **Materials Today Communications**, v. 31, p. 103402, 2022.

DEEPAK, J. *et al.* Analysis of Thermal Behaviour of Carbon Nanotubes-Reinforced HDPE Composites Developed Using FDM Process. **Journal of The Institution of Engineers (India): Series D**, p. 1-13, 2023.

- DEY, A.; YODO, N. A systematic survey of FDM process parameter optimization and their influence on part characteristics. **Journal of Manufacturing and Materials Processing**, v. 3, n. 3, p. 64, 2019.
- DOBOS, J.; HANON, M. M.; OLDAL, I. Effect of infill density and pattern on the specific load capacity of FDM 3D-printed PLA multi-layer sandwich. **Journal of Polymer Engineering**, v. 42, n. 2, p. 118-128, 2022.
- DOSHI, M. *et al.* Printing parameters and materials affecting mechanical properties of FDM-3D printed Parts: Perspective and prospects. **Materials Today: Proceedings**, v. 50, p. 2269-2275, 2022.
- DOS REIS, M. A. L. *et al.* Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs nanocomposite processed by ball-milling. **AIP Advances**, v. 8, n. 1, 2018.
- DUBEY, R. *et al.* Functionalized carbon nanotubes: Synthesis, properties and applications in water purification, drug delivery, and material and biomedical sciences. **Nanoscale Advances**, v. 3, n. 20, p. 5722-5744, 2021.
- FARAJIAN, J.; ALIPANAHI, A.; MAHBOUBKHAH, M. Analyses of mechanical properties and morphological behavior of additively manufactured ABS polymer, ABS/PBT blend, and ABS/PBT/CNT **nanocomposite parts**. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 36, n. 6, p. 2390-2411, 2023.
- FARIAS, R. M.; VILARINHO, L. O. Simulações Computacionais dos Processos de Manufatura Aditiva de Metais: Um Review Introductório. **Soldagem & Inspeção**, v. 27, 2022.
- FILMAQ3D. **Extrusora Filmaq3D CV**. Disponível em: <https://filmaq3d.com/produto/extrusora-cv/>. Acesso em: 19 de dezembro de 2023.
- GANESHKUMAR, S. *et al.* Investigation of Tensile Properties of Different Infill Pattern Structures of 3D-Printed PLA Polymers: Analysis and Validation Using Finite Element Analysis in ANSYS. **Materials**, v. 15, n. 15, p. 5142, 2022.
- GOHAR, S. *et al.* Mechanical performance of *honeycomb* sandwich structures built by FDM printing technique. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 36, p. 182-200, 2023.
- GOPAL, M.; LEMU, H. G.; GUTEMA, E. M. Sustainable Additive Manufacturing and Environmental Implications: Literature Review. **Sustainability**, v. 15, n. 1, p. 504, 2023.
- HANON, M. M.; MARCZIS, R.; ZSIDAI, L. Influence of the 3D printing process settings on tensile strength of PLA and HT-PLA. **Periodica Polytechnica Mechanical Engineering**, v. 65, n. 1, p. 38-46, 2021.
- IBRAHIM, A. *et al.* Graphene-Based Nanocomposites: Synthesis, Mechanical Properties, and Characterizations. **Polymers**, v. 13, n. 17, p. 2869, 2021.
- IVORRA-MARTINEZ, J. *et al.* Effect of infill parameters on mechanical properties in additive manufacturing. **DYNA: Ingeniería e Industria**, v. 95, n. 4, p. 412-417, 2020.

JASIM, M. F.; ABBAS, T. F.; HUAYIER, A. F. The Effect of Infill Pattern on Tensile Strength of PLA Material in Fused Deposition Modeling (FDM) Process. **Engineering and Technology Journal**, v. 40, n. 12, pág. 1-8, 2022.

JEM, K. J.; TAN, B. The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid). **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v.3, n.2, p. 60-70, 2020.

JOSEPH, Athul; MAHESH, V.; MAHESH, V. Effect of loading rates on the in-plane compressive properties of additively manufactured ABS and PLA-based hexagonal *honeycomb* structures. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 36, n. 3, p. 1113-1134, 2023.

KANANATHAN, J.*et al.* Comprehensive investigation and prediction model for mechanical properties of coconut wood–polylactic acid composites filaments for FDM 3D printing. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 80, p. 75-100, 2022.

KLIPPSTEIN, H. *et al.* Additive manufacturing of porous structures for unmanned aerial vehicles applications. **Advanced Engineering Materials**, v. 20, n. 9, p. 1800290, 2018.

KHARCHE, G.; LOKAVARAPU, B. R. Static buckling analysis of single walled carbon nanotube. **Materials Today: Proceedings**, 2023.

KHODAKARAMI, M., BAGHERI, M. Recent advances in synthesis and application of polymer nanocomposites for water and wastewater treatment, **Journal of Cleaner Production**, Vol. 296, p. 126404, 2021.

KHOSRAVANI, M. R. *et al.* Structural performance of 3D-printed composites under various loads and environmental conditions. **Polymer testing**, v. 91, p. 106770, 2020.

KHOSRAVANI, M. R. *et al.* Characterization of 3D-printed PLA parts with different raster orientations and printing speeds. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1016, 2022.

KOTSILKOVA, R *et al.* Essential nanostructure parameters to govern reinforcement and functionality of poly (lactic) acid nanocomposites with graphene and carbon nanotubes for 3D printing application. **Polymers**, v. 12, n. 6, p. 1208, 2020.

KUMAR, M. B.; SATHIYA, P. Methods and materials for additive manufacturing: A critical review on advancements and challenges. **Thin-Walled Structures**, v. 159, p. 107228, 2021.

LALEGANI DEZAKI, M. *et al.* Influence of Infill Patterns Generated by CAD and FDM 3D Printer on Surface Roughness and Tensile Strength Properties. **Applied Sciences**, v. 11, n. 16, p. 7272, 2021.

LAKKALA, P. *et al.* Additive manufacturing technologies with emphasis on stereolithography 3D printing in pharmaceutical and medical applications: A review. **International Journal of Pharmaceutics: X**, p. 100159, 2023.

LEE, L. *et al.* 3-D printed spectacles: potential, challenges and the future. **Clinical and Experimental Optometry**, v. 103, n. 5, pág. 590-596, 2020.

LIU, G. *et al.* Additive manufacturing of structural materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 145, p. 100596, 2021.

LOPEZ DE ARMENTIA, S. *et al.* Advances in biodegradable 3D printed scaffolds with carbon-based nanomaterials for bone regeneration. **Materials**, v. 13, n. 22, p. 5083, 2020.

LUBIS, S.*et al.* Experimental Study of Pressure Deformation on *Honeycomb* Structures With Variations in Hexagonal Size Tested Static Study Of Pressure deformation Experiments On Beehive Structure With Hexagonal Size Variations Tested Static. **International Journal of Economic, Technology and Social Sciences**. v. 3, n.1 p. 74 - 82, 2022.

MA, Peng-Cheng *et al.* Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 10, p. 1345-1367, 2010.

MOHAMED, A. El-Moez A.; MOHAMED, M. A. Carbon nanotubes: Synthesis, characterization, and applications. In: **Carbon Nanomaterials for Agri-Food and Environmental Applications**. Elsevier, 2020. p. 21-32.

MOHAMMADI, H. *et al.* An insight from nature: *honeycomb* pattern in advanced structural design for impact energy absorption. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 22, p. 2862-2887, 2023.

MORADI, M. *et al.* Experimental investigation on mechanical characterization of 3D printed PLA produced by fused deposition modeling (FDM). **Materials Research Express**, v. 8, n. 3, p. 035304, 2021.

MOHD NURAZZI, N. *et al.* fabrication, functionalization, and application of carbon nanotube-reinforced polymer composite: an overview. **polymers**, v. 13, n. 7, p. 1047, 2021.

MWEMA, F. M. *et al.* Basics of fused deposition modelling (FDM). **Fused deposition modeling: strategies for quality enhancement**, p. 1-15, 2020.

NAVARRO, R. F. Comportamento plástico e os efeitos do Envelhecimento sobre a tensão de escoamento. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 170-176, 2018.

O'CONNELL, J. **3D Printing Infill: The Basics for Perfect Results**. Disponível em: <https://all3dp.com/2/infill-3d-printing-what-it-means-and-how-to-use-it/>. Acesso em: 26 de maio de 2023.

OLIVEIRA, C. G. *et al.* Desvio padrão e imprecisão de leitura: Paquímetro. **Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT-SERGIPE**, v. 5, n. 3, p. 27-27, 2019.

OLIVEIRA, D. S. C. **Código de resposta rápida nanoestruturado impresso em 3D**. 2023. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Campus Universitário de Ananindeua, Universidade Federal do Pará, Ananindeua, 2023.

OMANOVIĆ, E. O. *et al.* Nanocomposites: a brief review. **Health and Technology**, v. 10, n. 1, pág. 51-59, 2020.

ONYANCHA, R. B. *et al.* Facile synthesis and applications of carbon nanotubes in heavy-metal remediation and biomedical fields: a comprehensive review. **Journal of Molecular Structure**, v. 1238, p. 130462, 2021.

PANAITE, C. E. *et al.* Theoretical, Numerical and Experimental Assessment of Temperature Response in Polylactic Acid and Acrylonitrile Butadiene Styrene Used in Additive Manufacturing. **Polymers**, v. 14, n. 9, p. 1714, 2022.

PANDZIC, A.; HODZIC, D.; MILOVANOVIC, A. Effect of infill type and density on tensile properties of plamaterial for fdm process. **Annals of DAAAM & Proceedings**, v. 30, 2019.

PARAB, S.; ZAVERI, N. Investigating the influence of infill pattern on the compressive strength of fused deposition modelled PLA parts. In: **Proceedings of International Conference on Intelligent Manufacturing and Automation: ICIMA 2020**. Springer Singapore, 2020. p. 239-247.

PETOUSIS, M. *et al.* Multifunctional PLA/CNTs nanocomposites hybrid 3D printing integrating material extrusion and CO2 laser cutting. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 86, p. 237-252, 2023.

PINTO, V.C. *et al.* Dispersion and failure analysis of PLA, PLA/GNP and PLA/CNT-COOH biodegradable nanocomposites by SEM and DIC inspection. **Engineering failure analysis**, v. 71, p. 63-71, 2017.

PRZEKORA, A. *et al.* Mesh Ti6Al4V material manufactured by selective laser melting (SLM) as a promising intervertebral fusion cage. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 7, p. 3985, 2022.

RAJAN, K. *et al.* Fused deposition modeling: process, materials, parameters, properties, and applications. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 120, n. 3-4, pág. 1531-1570, 2022.

RATHINAVEL, S.; PRIYADHARSHINI, K.; PANDA, D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. **Materials Science and Engineering: B**, v. 268, p. 115095, 2021.

REBELO, S. L. H. *et al.* Progress in the Raman spectra analysis of covalently functionalized multiwalled carbon nanotubes: unraveling disorder in graphitic materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 18, p. 12784-12796, 2016.

RECH, F. *et al.* Formulação e caracterização de potenciais filamentos compósitos de PLA e talos de tabaco para aplicação em manufatura aditiva. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, 2021.

RIBEIRO, B. *et al.* Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review. **Polímeros**, v. 27, p. 247-255, 2017.

- ROSA, E. *et al.* Uma perspectiva sobre as propriedades e aplicações mecânicas das nanoestruturas. **Ciência e Natureza**, V. 42, Edição Especial, e24, 2020.
- SALAH, L. S. *et al.* Carbon nanotubes (CNTs) from synthesis to functionalized (CNTs) using conventional and new chemical approaches. **Journal of Nanomaterials**, v. 2021, p. 1-31, 2021.
- SALEH ALGHAMDI, S. *et al.*, Additive Manufacturing of Polymer Materials: Progress, Promise and Challenges. **Polymers**. Vol. 13, n. 5, p. 753, 2021.
- SALEH, M. *et al.* Compression performance and failure analysis of 3D-printed carbon fiber/PLA composite TPMS lattice structures. **Polymers**, v. 14, n. 21, p. 4595, 2022.
- SANEI, S. H. R.; POPESCU, D. 3D-Printed Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites: A Systematic Review. **Journal of Composite Science**. Vol. 4, n. 3, p. 98, 2020.
- SANTANA, L. *et al.* Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, 2018.
- SEZER, H. K.; EREN, O. FDM 3D printing of MWCNT re-inforced ABS nano-composite parts with enhanced mechanical and electrical properties. **Journal of manufacturing processes**, v. 37, p. 339-347, 2019.
- SHAMEEM, M.M. *et al.* A brief review on polymer nanocomposites and its applications. **Materials Today: Proceedings**, V.45, p.2536-2539, 2021.
- SILVA, C. *et al.* Study on 3D printing of gyroid-based structures for superior structural behaviour. **Progress in Additive Manufacturing**, v. 6, n. 4, p. 689-703, 2021.
- SINGH, J.; GOYAL, K. K.; KUMAR, R. Effect of filling percentage and raster style on tensile behavior of FDM produced PLA parts at different build orientation. **Materials Today: Proceedings**, v. 63, p. 433-439, 2022.
- SIRIPONGPREDA, T *et al.* Emerging 3D printing based on polymers and nanomaterial additives: Enhancement of properties and potential applications. **European Polymer Journal**, p. 111806, 2022.
- SMAIL, A. H. M. *et al.* On the enhancement of the fatigue fracture performance of Polymer matrix composites by reinforcement with carbon nanotubes: a systematic review. **Carbon Letters**, v. 32, n. 3, pág. 727-740, 2022.
- SOLTANI, A. *et al.* 3D printing on-water sports boards with bio-inspired core designs. **Polymers**, v. 12, n. 1, p. 250, 2020.
- STRELOW, A. J. L. O.; JAURIS, C. F. M. Interação do óxido de grafeno e pedot:pss em nanocompósitos poliméricos - uma breve revisão. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 12, n. 2, 2020.

SUBRAMANIYAN, M. *et al.* State of art on fusion deposition modeling machines process parameter optimization on composite materials. **Materials Today: Proceedings**, v. 45, p. 820-827, 2020.

SUBESHAN, B. Investigating compression strengths of 3D printed polymeric infill specimens of various geometries. In: **Nano-, Bio-, Info-Tech Sensors, and 3D Systems II**. SPIE, 2018. p. 89-94.

SUZUKI, T. *et al.* Application and analysis of a DSC-Raman spectroscopy for indium and poly (lactic acid). **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 113, p. 1543-1549, 2013.

SYRLYBAYEV, D. *et al.* Optimisation of strength properties of FDM printed parts—A critical review. **Polymers**, v. 13, n. 10, p. 1587, 2021.

SZATKOWSKI, P. *et al.* Mechanical Properties of Polylactide Admixed with Carbon Nanotubes or Graphene Nanopowder. **Materials**, v. 14, n. 20, p. 5955, 2021.

SZTORCH, B. *et al.* Preparation and Characterization of Composites Based on ABS Modified with Polysiloxane Derivatives. **Materials**, v. 17, n. 3, p. 561, 2024.

TABRIZ, A. G. *et al.* Selective Laser Sintering for printing pharmaceutical dosage forms. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, p. 104699, 2023.

TAHERIMEHR, M. *et al.* Trends and challenges of biopolymer-based nanocomposites in food packaging. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 20, n. 6, p. 5321-5344, 2021.

TAMANINI, C.; WILTGEN, F. Manufatura Aditiva e as Mudanças na Indústria Automotiva. **Revista Eletrônica Científica Inovação e Tecnologia**, v. 13, n. 32, p. 90-104, 2022.

TANVEER, M. Q. *et al.* Effect of infill pattern and infill density on mechanical behaviour of FDM 3D printed Parts—a current review. **Materials Today: Proceedings**, v. 62, p. 100-108, 2022.

TANVEER, M. Q.; HALEEM, A.; SUHAIB, M. Effect of variable infill density on mechanical behaviour of 3-D printed PLA specimen: an experimental investigation. **SN Applied Sciences**, v. 1, p. 1-12, 2019.

TERZOPOULOU, Z. *et al.* Interfacial interactions, crystallization and molecular mobility in nanocomposites of Poly (lactic acid) filled with new hybrid inclusions based on graphene oxide and silica nanoparticles. **Polymer**, v. 166, p. 1-12, 2019.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites science and technology**, v. 61, n. 13, p. 1899-1912, 2001.

TIAN, J. *et al.* Structure and Properties of Biodegradable Polymer Materials for Fused Deposition Modeling 3D Printing. 2023.

TREVISAN, F. *et al.* On the Selective Laser Melting (SLM) of the AlSi10Mg Alloy: Process, Microstructure, and Mechanical Properties. **Materials**, v. 10, n. 1, pág. 76, 2017.

TRIPATHI, L.; BEHERA, B. K. Review: 3D woven *honeycomb* composites. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 28, p. 15609-15652, 2021.

VAZ, V. M.; KUMAR, L. 3D Printing as a Promising Tool in Personalized Medicine, **Aaps Pharmscitech**, v. 22, n. 1, p. 1-20, 2021.

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

VIDAKIS, N. *et al.* Additive manufacturing of multifunctional polylactic acid (PLA)-Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) nanocomposites. **Nanocomposites**, v. 7, n. 1, p. 184-199, 2021.

VOLPATO, N. **Manufatura Aditiva: Tecnologias e Aplicações da Impressão 3D**. São Paulo: Blucher, 2017.

VU, T. *et al.* Enhanced nucleation and crystallization in PLA/CNT composites via disperse orange 3 with corresponding improvement in nanomechanical properties. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 31, n. 3, p. 415-424, 2020.

WANG, S. *et al.* Effects of fused deposition modeling process parameters on tensile, dynamic mechanical properties of 3D printed polylactic acid materials. **Polymer Testing**, v. 86, p. 106483, 2020.

WERNIK, J. M.; MEGUID, S. A. On the mechanical characterization of carbon nanotube reinforced epoxy adhesives. **Materials & Design**, v. 59, p. 19-32, 2014.

WICKRAMASINGHE, S.; DO, T.; TRAN, P. FDM-based 3D printing of polymer and associated composite: A review on mechanical properties, defects and treatments. **Polymers**, v. 12, n. 7, p. 1529, 2020.

WU, Y. *et al.* Application-driven carbon nanotube functional materials. **ACS nano**, v. 15, n. 5, p. 7946-7974, 2021.

WU, Z. *et al.* A general method for fabricating polymer-based intrinsic superhydrophobic objects by a selective laser sintering 3D printing strategy. **Composites Part B: Engineering**, v. 264, p. 110910, 2023.

YANG, H. *et al.* Preparation of hydrophobic surface on PLA and ABS by fused deposition modeling. **Polymers**, v. 12, n. 7, p. 1539, 2020.

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

YAP, Y. L.; YEONG, W. Y. Shape recovery effect of 3D printed polymeric *honeycomb*: This paper studies the elastic behaviour of different *honeycomb* structures produced by PolyJet technology. **Virtual and Physical Prototyping**, v. 10, n. 2, p. 91-99, 2015.

ZHOU, X. *et al.* Additive manufacturing of CNTs/PLA composites and the correlation between microstructure and functional properties. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 60, p. 27-34, 2021.

ZARE, H. *et al.* Carbon nanotubes: Smart drug/gene delivery carriers. **International journal of nanomedicine**, p. 1681-1706, 2021.