



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM
FACULDADE DE TECNOLOGIA – FT
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS -
PPGECM**

LUCAS MARQUES DA SILVA

**OBTENÇÃO DE FILAMENTOS PARA IMPRESSÃO 3D A PARTIR DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO), NANOTUBO DE CARBONO E
ÓXIDO DE GRAFENO**

MANAUS - AM

2025

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM
FACULDADE DE TECNOLOGIA – FT
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS -
PPGCEM**

LUCAS MARQUES DA SILVA

**OBTENÇÃO DE FILAMENTOS PARA IMPRESSÃO 3D A PARTIR DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO), NANOTUBO DE CARBONO E
ÓXIDO DE GRAFENO**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM da Universidade Federal do Amazonas – UFAM.

Orientador: Prof. Dr. José Costa de Macêdo Neto.

MANAUS - AM

2025

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

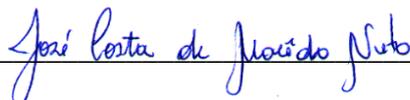
- S586o Silva, Lucas Marques da
Obtenção de filamentos para impressão 3D a partir de nanocompósitos de poli (ácido láctico), nanotubo de carbono e óxido de grafeno / Lucas Marques da Silva. - 2025.
95 f. : il., color. ; 31 cm.
- Orientador(a): José Costa de Macêdo Neto.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Manaus, 2025.
1. Nanocompósitos. 2. PLA. 3. Nanotubos de carbono. 4. Óxido de grafeno. 5. Manufatura aditiva. I. Macêdo Neto, José Costa de. II. Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título
-

LUCAS MARQUES DA SILVA

**OBTENÇÃO DE FILAMENTOS PARA IMPRESSÃO 3D A PARTIR DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO), NANOTUBO DE CARBONO E
ÓXIDO DE GRAFENO**

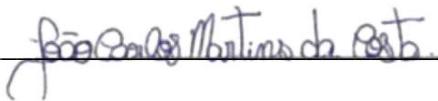
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas - UFAM, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA



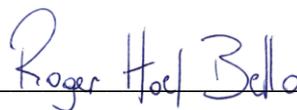
Prof. Dr. José Costa de Macêdo Neto (Orientador – Presidente da banca)

Universidade do Estado do Amazonas - UEA



Prof. Dr. João Carlos Martins da Costa

Universidade Federal do Amazonas - UFAM



Prof. Dr. Roger Hoel Bello

Universidade do Estado do Amazonas - UEA

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado forças nos momentos mais difíceis e ter me proporcionado diversas alegrias em minha vida. A Ele seja dada toda honra, glória e louvor para todo sempre, AMÉM.

Agradeço a minha noiva, Heloíse, que esteve ao meu lado em todos os momentos, travou esta batalha junto comigo e me faz sempre querer evoluir profissionalmente e como pessoa.

A minha família, em especial meus pais, Helena e Raimundo, que sempre me apoiaram, incentivaram e me deram forças e condições para continuar seguindo meus sonhos. As minhas irmãs, Bianca, Vitória e Ayla que me ajudaram nesta caminhada, e ao meu sobrinho Thomas por me proporcionar alegria.

Ao Professor Dr, José Costa de Macêdo Neto, por ter me orientado durante esta etapa e ter me proporcionado ensinamentos e todos fomentos referentes a pesquisa.

Ao Professor Dr. Lizandro por ter cedido espaço no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas (IFAM) – Campus Manaus Distrito Industrial (CMDI). Ao Brendo Pablo, pela realização das análises de FTIR e TGA. Ao Marcus Valério pelas diversas orientações quanto a interpretação das análises e por ter realizado as análises de DRX no Instituto Federal do Amazonas – Campus Manaus Centro.

Ao Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) da UEA - EST, onde foram realizadas as fabricações dos filamentos e as análises de caracterização mecânica. Aos colegas de pesquisa Heloíse, Josiel, Mateus, Joshua, Taffarel e Judá, pelas ajudas com as produções.

Ao Instituto de Desenvolvimento Tecnológico, por ter cedido espaço para produção dos corpos de prova por impressão 3D, em especial ao Jefferson Silva, Gerente dos laboratórios e aos amigos, Jhonatan, pelas orientações quanto ao uso da impressora 3D, e ao Luciano e a Paola, pelo suporte durante as produções.

Ao Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos da Universidade do Estado do Amazonas – CMABio, pelas análises de caracterização morfológica e a Central analítica da Universidade Federal do Amazonas – UFAM, pelas análises de espectroscopia Raman, em especial ao Ananias e Marinaldo.

Agradeço à CAPES e FAPEAM pelo suporte financeiro, especialmente à FAPEAM pelos recursos do programa POSGRAD.

*“Se estiver se sentindo desmotivado ou sentindo que não é bom o suficiente, incendeie o seu coração,
enxugue as lágrimas e siga em frente.”*

Kyojuro Rengoku – Kimetsu no Yaiba

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de filamentos de nanocompósitos à base de poli (ácido lático) (PLA) incorporados com nanotubos de carbono (NTC) e óxido de grafeno (OG), separadamente, para aplicação em processos de manufatura aditiva por Modelagem por Deposição Fundida (FDM). Inicialmente, os materiais foram caracterizados quanto às propriedades estruturais, químicas, térmicas e morfológicas, utilizando técnicas como DRX, Raman, FTIR, MEV, MET e TGA. Os filamentos foram produzidos por extrusão, variando-se as concentrações de nanopartículas (0,2 a 1% em massa) e temperaturas de processamento (190 °C a 230 °C), definidas por meio do planejamento experimental (DOE). Os resultados indicaram que a adição de nanotubos de carbono (NTC) não promoveu melhorias significativas nas propriedades de resistência à Tração e Módulo de Elasticidade do PLA, porém, manteve os valores de resistência mecânica, dureza e estabilidade térmica próxima aos do material puro, sem comprometer sua integridade. A amostra A1 (PLA/0,2% NTC – 190 °C) apresentou resistência à tração de 47,61 MPa, valor comparável ao PLA puro (47,23 MPa), e dureza Shore D semelhante, demonstrando boa estabilidade mecânica. Por outro lado, os nanocompósitos com óxido de grafeno (OG) apresentaram desempenho inferior: a amostra A7 (0,2% OG – 230 °C) atingiu 41,01 MPa, enquanto a A6 (0,2% OG – 190 °C) registrou 38,81 MPa, evidenciando redução nas propriedades mecânicas, atribuída principalmente à má dispersão e formação de aglomerados na matriz polimérica. A amostra A4 (1,0% NTC – 190 °C), por sua vez, apresentou a menor resistência (23,36 MPa), reforçando o efeito negativo do excesso de carga e da perda de fluidez. Dessa forma, conclui-se que, embora nenhum dos nanocompósitos tenha proporcionado aumento efetivo nas propriedades do PLA, a formulação contendo NTC a 0,2%, processada a 190 °C, apresentou melhor estabilidade térmica e desempenho mecânico geral quando comparada ao composto com OG, sendo a mais indicada para aplicações em manufatura aditiva via FDM.

Palavras-chave: Nanocompósitos; PLA; Nanotubos de carbono; Óxido de grafeno; Manufatura aditiva.

ABSTRACT

This work aims to develop nanocomposite filaments based on poly(lactic acid) (PLA) incorporated separately with carbon nanotubes (CNTs) and graphene oxide (GO), for application in additive manufacturing processes using Fused Deposition Modeling (FDM). Initially, the materials were characterized in terms of their structural, chemical, thermal, and morphological properties using techniques such as XRD, Raman spectroscopy, FTIR, SEM, TEM, and TGA. Filaments were produced by extrusion, varying nanoparticle concentrations (0.2 to 1 wt.%) and processing temperatures (190 °C to 230 °C), as defined by a Design of Experiments (DOE) approach. The results indicated that the addition of carbon nanotubes (CNTs) did not lead to significant improvements in the tensile strength or elastic modulus of PLA; however, it maintained mechanical strength, hardness, and thermal stability values comparable to those of pure PLA, without compromising material integrity. Sample A1 (PLA/0.2% CNT – 190 °C) exhibited a tensile strength of 47.61 MPa, comparable to that of neat PLA (47.23 MPa), and similar Shore D hardness, indicating good mechanical stability. On the other hand, the nanocomposites with graphene oxide (GO) showed inferior performance: sample A7 (0.2% GO – 230 °C) reached 41.01 MPa, while A6 (0.2% GO – 190 °C) recorded 38.81 MPa, demonstrating reduced mechanical properties, mainly attributed to poor dispersion and agglomerate formation within the polymer matrix. Sample A4 (1.0% CNT – 190 °C) presented the lowest tensile strength (23.36 MPa), highlighting the negative effect of excessive filler content and reduced melt flow. Therefore, it is concluded that, although none of the nanocomposites resulted in a significant enhancement of PLA properties, the formulation containing 0.2% CNT processed at 190 °C exhibited superior thermal stability and overall mechanical performance compared to the GO-based compound, making it the most suitable for FDM-based additive manufacturing applications.

Keywords: Nanocomposites; PLA; Carbon nanotubes; Graphene oxide; Additive manufacturing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção. Fonte: Godinho, 2021.	22
Figura 2: Isômeros L e D do ácido láctico. Fonte: Ribeiro, 2021.	23
Figura 3: Síntese do PLA por meio de policondensação do ácido láctico ou polimerização por abertura de anel. Fonte: Ribeiro, 2021.	23
Figura 4: Formas alotrópicas do carbono. Fonte: Santos, 2023.	26
Figura 5: Estruturas do grafite e óxido de grafeno. Fonte: Adaptado de Oliveira, 2023.	27
Figura 6: Representação esquemática, a) SWCT e b) MWCNT. Fonte: Adaptado de Oliveira, 2023.	28
Figura 7: Microscopia MET dos tipos de NTCs: a) SWCNTs e b) MWCNTs com 5, 2 e 7 folhas, respectivamente. Fonte: Adaptado de Perdigão (2021).	29
Figura 8: Estruturas obtidas na formação de compósitos. Fonte: Martins et al, 2022.	30
Figura 9: Técnicas de obtenção de Nanocompósitos. Fonte: Martins et al, 2022.	31
Figura 10: Etapas do processo de manufatura aditiva. Fonte: Santos et al, 2018.	33
Figura 11: Etapas do processo de manufatura aditiva. Fonte: Santos et al, 2018.	34
Figura 12: Etapa de fatiamento das camadas de impressão. Fonte: Autor.	34
Figura 13: Fluxograma de trabalho. Fonte: Autor.	37
Figura 14: Filamento de PLA. Fonte: 3DM da Amazônia.	39
Figura 15: Mistura de PLA/NTC. Aumento de 50x. Fonte: autor.	42
Figura 16: Mistura de PLA/OG; a) mistura antes do processo de secagem; após processo secagem b) ampliação de 50x; c) ampliação de 150X. Fonte: autor.	43
Figura 17: Etapa de extrusão dos filamentos: Fonte: Autor.	44
Figura 18: Filamentos obtidos do processo de extrusão. Fonte: Autor.	44
Figura 19: Impressora 3D, utilizada na fabricação dos CP's. Fonte: Autor.	47
Figura 20: Dimensões dos CPs. Fonte: ASTM D638 - 14	48
Figura 21: Corpos de prova no software de fatiamento Ultimaker cura 5.7.0. Fonte: Autor.	48
Figura 22: Corpos de prova impressos. Identificação de acordo com a Tabelas 6 e 7. Amostras A1-A5 (PLA/NTC) e A6 e A7 (PLA/OG). Fonte: Autor.	49
Figura 23: Corpo de prova sendo submetido ao ensaio de Resistência a Tração. Fonte: Autor.	50
Figura 24: Célula unitária do grafite hexagonal – Software Vesta (ICSD 76767). Fonte: Autor.	54
Figura 25: Difratoograma do grafite hexagonal. Fonte: Autor.	55
Figura 26: Difratoograma do nanotubo de carbono (NTC) e grafite hexagonal. Fonte: Autor.	56
Figura 27: Difratoograma do óxido de grafeno (OG) e grafite hexagonal. Fonte: Autor.	57
Figura 28: Difratoograma do poli (ácido láctico). Fonte: Autor.	58

Figura 29: Espectro Raman do nanotubo de carbono. Fonte: Autor.	59
Figura 30: Espectro Raman do óxido de grafeno. Fonte: Autor.	60
Figura 31: Espectro FTIR do nanotubo de carbono. Fonte: Autor.	61
Figura 32: Espectro FTIR do óxido de grafeno. Fonte: Autor.	62
Figura 33: Espectro FTIR do poli (ácido láctico). Fonte: Autor.	63
Figura 34: Espectro FTIR do PLA e das amostras A1, A2, A6 e A7. Fonte: Autor.	63
Figura 35: Curvas de TG e DTG para nanotubo de carbono. Fonte: Autor.	65
Figura 36: Curvas de TG e DTG para óxido de grafeno. Fonte: Autor.	66
Figura 37: Curvas de TG e DTG para amostras A1, A2, A6 e A7. Fonte: Autor.	67
Figura 38: Cargas máxima das amostras de PLA e PLA/NTC. Fonte: Autor.	70
Figura 39: Resistência à tração (MPa) das amostras de PLA e PLA/NTC. Fonte: Autor.	71
Figura 40: Módulo de elasticidade (GPa) das amostras de PLA e PLA/NTC. Fonte: Autor.	71
Figura 41: Carga máxima das amostras de PLA e PLA/OG. Fonte: Autor.	72
Figura 42: Resistência à tração (MPa) das amostras de PLA e PLA/OG. Fonte: Autor.	73
Figura 43: Módulo de elasticidade (GPa) das amostras de PLA e PLA/OG. Fonte: Autor.	74
Figura 44: Dureza Shore D do PLA e PLA/NTC conforme as diferentes combinações experimentais. Fonte: Autor.	75
Figura 45: Dureza Shore D do PLA e PLA/OG conforme as diferentes combinações experimentais. Fonte: Autor.	76
Figura 46: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de NTC a) ampliação de 5000x e b) ampliação de 30.000x. Fonte: Autor.	77
Figura 47: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das amostras de NTC, com medição de diâmetro entre 7,67 e 25,2 nm . Fonte: Autor.	78
Figura 48: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de OG a) ampliação de 350x e b) ampliação de 5000x. Fonte: Autor.	79
Figura 49: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das amostras de OG. Fonte: Autor.	79
Figura 50: Microscopia ótica da amostra de PLA a) região da fratura; b) corte transversal. Ampliação de 100x. Fonte: Autor.	80
Figura 51: Microscopia eletrônica de varredura na região fraturada de PLA após o ensaio de tração a) região transversal-ampliação de 27x e b), c) e d) regiões de defeito - ampliação de 200x, 600x e 2000x, respectivamente. Fonte: Autor.	81
Figura 52: Microscopia ótica da amostra A1 (PLA/NTC) a) região da fratura; b) corte transversal. Ampliação de 100x. Fonte: Autor.	82
Figura 53: Microscopia eletrônica de varredura na região fraturada da amostra A1 (PLA/NTC) após o ensaio de tração a) região transversal-ampliação de 27x e b), c) e d) regiões de defeito - ampliação de 200x, 200x e 600x, respectivamente. Fonte: Autor.	82

Figura 54: Microscopia ótica da amostra A4 (PLA/NTC) a) região da fratura; b) corte transversal. Ampliação de 100x. Fonte: Autor.	83
Figura 55: Microscopia eletrônica de varredura na região fraturada da amostra A4 (PLA/NTC) após o ensaio de tração a) região transversal-ampliação de 27x e b), c) e d) regiões de defeito - ampliação de 200x, 200x e 2000x, respectivamente. Fonte: Autor.	83
Figura 56: Microscopia ótica da amostra A6 (PLA/OG) a) região da fratura; b) corte transversal. Ampliação de 100x. Fonte: Autor.	84
Figura 57: Microscopia eletrônica de varredura na região fraturada da amostra A6 (PLA/OG) após o ensaio de tração a) região transversal-ampliação de 22x e b), c) e d) regiões de defeito - ampliação de 200x, 200x e 600x, respectivamente. Fonte: Autor.	85
Figura 58: Microscopia ótica da amostra A7 (PLA/OG) a) região da fratura; b) corte transversal. Ampliação de 100x. Fonte: Autor.	85
Figura 59: Microscopia eletrônica de varredura na região fraturada da amostra A7 (PLA/OG) após o ensaio de tração a) região transversal-ampliação de 27x e b), c) e d) regiões de defeito - ampliação de 200x, 600x e 600x, respectivamente. Fonte: Autor.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades mecânica, térmicas e de processamento do PLA. Fonte: Oliveira, 2020.	25
Tabela 2: Ficha técnica do PLA. Fonte: 3DM da amazônia.....	38
Tabela 3: Análise elementar do óxido de grafeno.	40
Tabela 4: Planejamento experimental Fatorial completo.	41
Tabela 5: Peso em percentual e massa dos materiais utilizados na fabricação dos filamentos.	41
Tabela 6: Parâmetros de extrusão para produção de filamentos de PLA/NTC.....	43
Tabela 7: Parâmetros de extrusão para produção de filamentos de PLA/OG.	43
Tabela 8: Diâmetro médio dos filamentos de PLA/NTC, de acordo com as condições de processamento.	44
Tabela 9: Diâmetro médio dos filamentos de PLA/OG, de acordo com as condições de processamento.	45
Tabela 10: Características de impressão do PLA	48
Tabela 11: Características de impressão do PLA/NTC e PLA/OG.....	49
Tabela 12: Propriedades mecânicas das amostras de PLA/NTC conforme as diferentes combinações experimentais.....	53
Tabela 13: Planos equivalentes aos ângulos 2θ (ICSD – 76767).	55
Tabela 14: Propriedades Mecânicas do PLA com 50%, 75 e 100% de densidade.....	68
Tabela 15: Resistência à tração - PLA/NTC conforme as diferentes combinações experimentais....	69
Tabela 16: Carga máxima (N), aplicada no ensaio de tração das amostras PLA/NTC.....	70
Tabela 17: Tensão à Tração (MPa), aplicada no ensaio de tração das amostras PLA/NTC.	71
Tabela 18: Módulo de elasticidade (GPa), aplicada no ensaio de tração das amostras PLA/NTC.	72
Tabela 19: Carga máxima (N), aplicada no ensaio de tração das amostras PLA/OG.	73
Tabela 20: Tensão à Tração (MPa), aplicada no ensaio de tração das amostras PLA/OG.....	73
Tabela 21: Módulo de elasticidade (GPa), aplicada no ensaio de tração das amostras PLA/OG.	74
Tabela 22: Dureza Shore D, aplicada no ensaio de dureza das amostras PLA/NTC.	75
Tabela 23: Dureza Shore D, aplicada no ensaio de dureza das amostras PLA/OG.	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAD – Computer Aided Design

CIF – Crystallographic Information File

CVD – Chemical Vapour Deposition

CP – Corpo de prova

DOE – Design of Experiments

DRX – Difração de Raios X

DTG – Derivada da TG

FDM – Modelagem de Material Fundido

FTIR – Espectroscopia por Transformada de Fourier

GPa – Giga Pascal

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

ID – Intensidade da banda D

IG – Intensidade da banda G

MA – Manufatura Aditiva

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MO – Microscopia Ótica

MPa – Mega Pascal

MWCNT – Multi-Walled Carbon Nanotubes

N – Newtons

NTC – Nanotubo de Carbono

OG – Óxido de Grafeno

PC – Policarbonato

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PET – Politereftalato de Etileno

PLA – Poli (Ácido Láctico)

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno (corrigido de “OS”)

STL – Standard Tessellation Language

SWCNT – Single-Wall Carbon Nanotubes

TGA – Análise Termogravimétrica

Tg – Temperatura de Transição Vítreá

Tm – Temperatura de Fusão (Melting Temperature)

TPa – Tera Pascal

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	13
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3. REFERENCIAL TEÓRICO	21
3.1 Polímeros.....	21
3.1.1 Polímeros biodegradáveis.....	21
3.1.2 Poli (ácido-láctico) - (PLA).....	22
3.1.3 Aplicabilidade do PLA	25
3.2 Grafeno.....	25
3.2.1 Óxido de grafeno (OG).....	27
3.2.2 Nanotubo de carbono.....	28
3.3 Nanocompósitos poliméricos	30
3.3.1 Métodos de obtenção de Nanocompósitos	31
3.4 Manufatura aditiva.....	31
3.4.1 Modelagem por deposição fundida (FDM)	33
3.4.2 Compósitos poliméricos para Manufatura Aditiva.....	34
3.5 DOE – (Desing of experiments - Planejamento Experimental).....	36
3.5.1 Planejamento fatorial.....	36
4. METODOLOGIA	37
4.1 Materiais	38
4.1.1 Poli (ácido láctico) (PLA)	38
4.1.2 Óxido de grafeno (OG).....	39
4.1.3 Nanotubo de Carbono (NTC)	40
4.2 DOE (Design of Experiments – Planejamento Experimental)	40
4.3 Produção dos Filamentos.....	41
4.4 Caracterização Estrutural.....	45
4.4.1 Difração de Raios X	45
4.5 Caracterização Química.....	45
4.5.1 Espectroscopia RAMAN	45
4.5.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	46

4.6	Caracterização das Propriedades Térmicas	46
4.6.1	Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)	46
4.7	Manufatura aditiva.....	46
4.8	Caracterização das Propriedades Mecânicas	49
4.8.1	Ensaio de Resistência à Tração.....	50
4.8.2	Ensaio Dureza Shore D.....	50
4.9	Caracterização Morfológica	50
4.9.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
4.9.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	51
4.9.3	Microscopia Ótica.....	51
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
5.1	DOE (Design of Experiments – Planejamento Experimental)	53
5.2	Caracterização Estrutural.....	53
5.2.1	Difração de Raios X	53
5.3	Caracterização Química.....	58
5.3.1	Espectroscopia RAMAN	58
5.3.2	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	60
5.4	Caracterização das Propriedades Térmicas	64
5.4.1	Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)	64
5.5	Caracterização Propriedades Mecânicas.....	68
5.5.1	Ensaio de Resistência a Tração.....	68
5.5.1.1	Resultados preliminares para aplicação no DOE.....	68
5.5.1.2	Comparação dos desempenhos mecânicos dos nanocompósitos PLA/NTC e PLA/OG no Ensaio de Tração	69
5.5.2	Ensaio de Dureza Shore D.....	74
5.6	Caracterização Morfológica	77
5.6.1	Caracterização Morfológica das Nanopartículas por MEV e MET	77
5.6.2	Análise morfológica das amostras impressas utilizando MEV e Microscopia Óptica	79
6.	CONCLUSÃO	88
7.	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	90
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

1. INTRODUÇÃO

O poli (ácido láctico), PLA, destaca-se como um material altamente promissor devido à sua biodegradabilidade e biocompatibilidade. O PLA pode ser derivado de fontes sustentáveis e renováveis como amido e açúcares. Devido seu perfil de propriedade e processabilidade termoplástica e biológica, tem-se demonstrado um elemento promissor como uma matriz em compósito (Rodolfo et al, 2021). O PLA tem boa processabilidade, podendo ser processado por injeção, extrusão, moldagem por sopro, termoformagem, fiação e extrusão (DIAS, 2022).

O grafeno é uma monocamada bidimensional de átomos de carbono organizados em uma rede cristalina hexagonal, onde os átomos estão ligados por hibridização sp^2 . Essa estrutura plana e altamente ordenada apresenta dimensões laterais que podem variar desde a escala nanométrica até extensões macroscópicas, dependendo do método de obtenção. Quando essa monocamada está incorporada em uma estrutura tridimensional, como no caso do grafite, ela é denominada camada de grafeno, representando uma unidade estrutural fundamental dentro do empilhamento de múltiplas folhas de grafeno mantidas por interações de van der Waals (MELO, 2023) e (OLIVEIRA, 2023).

O grafite pode ser submetido a processos de oxidação química, sendo o método de Hummers um dos mais amplamente utilizados para essa finalidade. Essa técnica emprega agentes oxidantes fortes, como permanganato de potássio em meio ácido sulfúrico, promovendo a oxidação das camadas grafíticas e resultando na formação do óxido de grafeno (OG) por meio de esfoliação química dos flocos de grafite. O OG mantém uma estrutura bidimensional semelhante à do grafeno, porém sua superfície é funcionalizada covalentemente com grupos contendo oxigênio, como ($-OH$), ($C=O$) e ($C-O-C$), o que altera significativamente suas propriedades eletrônicas e estruturais (OLIVEIRA, 2023) (SÁNCHEZ-RODRÍGUEZ et al, 2021).

O óxido de grafeno (OG) destaca-se como um material multifuncional devido à combinação de propriedades superiores — mecânicas, térmicas, elétricas, químicas e ópticas — associadas à presença de sítios de defeitos estruturais e grupos funcionais em sua superfície. Essas características conferem ao OG elevada resistência mecânica, baixa densidade e alta eficiência em aplicações de blindagem eletromagnética (KUMAR, 2021).

Os nanotubos de carbono (NTC) são estruturas cilíndricas formadas pelo enrolamento de folhas de grafeno, compostas por átomos de carbono com hibridização sp^2 , organizados em uma rede hexagonal contínua. Essas estruturas possuem diâmetros na escala nanométrica e comprimentos que podem alcançar até a ordem de centímetros, dependendo das condições de

síntese Os NTCs são classificados em dois principais tipos: nanotubos de parede simples (single-wall carbon nanotubes – SWCNT), que consistem em uma única folha de grafeno enrolada em forma cilíndrica, e nanotubos de paredes múltiplas (multi-wall carbon nanotubes – MWCNT), compostos por múltiplos cilindros concêntricos com diâmetros progressivamente menores, dispostos de maneira coaxial. Essas nanoestruturas se destacam por suas propriedades físico-químicas superiores, como elevada resistência térmica e à oxidação, baixa densidade e excelente condutividade elétrica e térmica. Tais características tornam os nanotubos de carbono altamente promissores para aplicações em compósitos estruturais, dispositivos eletrônicos, sistemas de dissipação térmica e materiais funcionais de alto desempenho (SANTOS, 2023), (OLIVEIRA, 2023), (PERDIGÃO, 2021) e (CORAZZA et al., 2020).

Um material compósito é um material multifásico feito artificialmente, em contraste com um material que se forma naturalmente. Além disso, as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e estar separadas por uma interface distinta. Os materiais compósitos foram criados para melhorar combinações de características mecânicas e resistência às condições do ambiente e de temperaturas elevadas (MARTINS et al, 2022).

A maioria dos materiais compósitos é constituída por apenas duas fases; uma é denominada matriz, a qual é contínua e envolve outra fase, chamada de fase dispersa. As propriedades dos materiais compósitos são provenientes das propriedades de seus constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa (CALLISTER, 8ª Ed).

Os materiais compósitos devem atender a rigorosos critérios de desempenho, evidenciando elevada capacidade de absorção de energia, sem comprometer os requisitos mecânicos previamente estabelecidos. Essa combinação de propriedades é essencial para a otimização do desempenho estrutural e funcional dos produtos em que são aplicados (PUTRO et al, 2025).

O nanocompósito é definido como um material sólido constituído por duas ou mais fases distintas, sendo que ao menos uma delas possui dimensões na escala nanométrica (até 100 nm). A presença dessa fase nanoestruturada confere ao compósito propriedades superiores às dos componentes isolados, devido principalmente ao aumento significativo da área interfacial. A redução das dimensões dos constituintes a níveis nanométricos resulta na formação de interfaces altamente ativas, que desempenham papel crucial na modificação e no aprimoramento do desempenho mecânico, térmico, elétrico e químico do material como um todo (OLIVEIRA, 2023) e (MARTINS et al, 2022).

Os processos de manufatura aditiva (MA), também conhecidos como impressão 3D, têm sido amplamente empregados em diferentes setores, desde a fabricação de pequenos implantes

até grandes componentes para a indústria automotiva e a construção civil. Sua versatilidade também abrange áreas especializadas, como a medicina e a odontologia, evidenciando seu potencial como tecnologia de fabricação avançada em aplicações que demandam precisão, personalização e otimização de materiais (Thomazi, 2023).

No processo Modelagem por Deposição Fundida (FDM, do inglês Fused Deposition Modeling), a matéria-prima polimérica, geralmente na forma de filamento, é fundida em um bico aquecido e posteriormente extrudada por um mecanismo de alimentação controlado. O material fundido é depositado camada por camada sobre uma plataforma com movimentação no eixo z , enquanto o bico extrusor se desloca nos planos x e y , permitindo a construção tridimensional da peça conforme o modelo digital previamente definido (DIAS, 2022).

A técnica FDM baseada na extrusão térmica de filamentos termoplásticos, destaca-se entre os métodos de manufatura aditiva pela sua viabilidade econômica, simplicidade operacional e pela ampla disponibilidade de materiais, como ácido polilático (PLA), polipropileno (PP), politereftalato de etileno glicol (PETG) e acrilonitrila butadieno estireno (ABS) (AGALIOTIS, 2022).

Dentre esses materiais, o PLA se sobressai por ser um polímero biodegradável, com propriedades tecnológicas promissoras, sobretudo em aplicações ambientalmente sustentáveis. Esse material, amplamente utilizado como filamento para impressão 3D, é derivado de fontes renováveis e não libera compostos orgânicos voláteis durante seu processamento. Ao fim de sua vida útil, o PLA apresenta um processo de degradação acelerado, estimulado por fatores como umidade, temperatura, radiação UV e ação microbiana, características que o tornam uma alternativa ecológica aos polímeros convencionais derivados do petróleo (PAULO et al, 2023) e (AGALIOTIS, 2022).

Apesar das vantagens associadas ao PLA e a outros materiais compatíveis com a técnica FDM — como boa processabilidade, baixo custo e elevada resolução geométrica das peças impressas —, sua resistência mecânica ainda é limitada frente a aplicações estruturais ou de alto desempenho. Nesse contexto, torna-se essencial o desenvolvimento de estratégias para a melhoria das propriedades mecânicas, em especial da resistência à tração, à flexão e ductilidade e propriedades térmicas, visto que o PLA tem temperatura de transição vítrea (T_g), e estabilidade térmica inferiores. Uma abordagem promissora consiste na incorporação de materiais reforçantes na matriz polimérica, visando à obtenção de compósitos com desempenho superior (PAULO et al, 2023), (AGALIOTIS, 2022) e (SÁNCHEZ-RODRÍGUEZ et al, 2021).

A versatilidade do material PLA é ampliada quando combinada com diferentes abordagens de fabricação, e a avaliação do desempenho mecânico dessas peças se torna

fundamental para elevar os padrões de produção a novos níveis de integração (RODOLFO et al, 2021).

As nanocargas inorgânicas, com dimensões inferiores a 100 nanômetros, têm sido amplamente empregadas como estratégia para o aprimoramento das propriedades térmicas e mecânicas de polímeros termoplásticos. No caso do PLA, destaca-se o uso de nanofases de carbono, como nanotubos e grafeno, que conferem melhorias significativas ao desempenho do material (SÁNCHEZ-RODRÍGUEZ et al, 2021).

Nos últimos anos, observa-se um avanço expressivo no desenvolvimento de nanocompósitos baseados em grafeno, especialmente com a utilização de óxido de grafeno (GO), devido ao seu potencial de modificar substancialmente as propriedades físico-químicas e mecânicas da matriz polimérica. O óxido de grafeno, devido à presença de grupos oxigenados em sua composição, tem a capacidade de interagir de forma mais eficaz com a matriz polimérica, resultando em uma dispersão aprimorada favorecendo a formação de estruturas mais homogêneas e coesas (Cabraia et al, 2020) e (SÁNCHEZ-RODRÍGUEZ et al, 2021).

Os nanotubos de carbono destacam-se por sua elevada condutividade elétrica, superior à do cobre, resistência mecânica até 100 vezes maior que a do aço e condutividade térmica comparável à do diamante. Essas propriedades os tornam altamente promissores para aplicações em compósitos estruturais e dispositivos funcionais de alto desempenho (OLIVEIRA, 2023).

Embora exista uma diversidade de materiais poliméricos reforçados com nanotubos de carbono, estudos recentes indicam que pequenas concentrações dessas nanocargas já são suficientes para promover mudanças significativas em parâmetros como módulo elástico, resistência mecânica e estabilidade térmica (PAZ-GONZÁLEZ et al, 2025).

Dessa forma, este projeto tem como objetivo a produção de nanocompósitos poliméricos utilizando o poli (ácido láctico) (PLA) como matriz e, como reforços, o óxido de grafeno (OG) e os nanotubos de carbono (NTC). A fabricação dos nanocompósitos foi realizada por meio da técnica de manufatura aditiva via modelagem por fusão e deposição (Fused Deposition Modeling – FDM). Adicionalmente, foram conduzidas análises de caracterização química, estrutural, térmica e mecânica dos materiais obtidos, com o intuito de avaliar o impacto da incorporação dos nanomateriais nas propriedades dos nanocompósitos, comparar o desempenho entre os sistemas PLA/OG e PLA/NTC, e identificar possíveis melhorias nas propriedades funcionais, como resistência mecânica, estabilidade térmica e uniformidade morfológica.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver e caracterizar filamentos de nanocompósitos de PLA reforçados com óxido de grafeno (OG) e PLA reforçados com nanotubos de carbono (NTC), otimizando suas concentrações para aprimorar as propriedades mecânicas e térmicas visando aplicações em manufatura aditiva por impressão 3D.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização estrutural (DRX), morfológica (MEV, MET e MO), química (Raman e FTIR) e térmica (TG/DTG) dos materiais precursores (PLA, OG e NTC);
- Produzir filamentos de nanocompósitos (PLA/OG) e (PLA/NTC), variando a concentração de óxido de grafeno (OG) e nanotubos de carbono (NTC) entre 0,1% e 1% em massa, e avaliar o processamento em temperaturas entre 190 °C e 230 °C;
- Realizar a caracterização química (FTIR) e térmica (TG/DTG) dos filamentos dos nanocompósitos produzidos;
- Fabricar corpos de prova (CP's) utilizando a técnica de FDM, a partir dos filamentos produzidos;
- Avaliar as propriedades morfológicas (MEV e MO) e mecânicas (Tração e dureza), a partir dos CP's impressos por FDM.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Polímeros

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição. Dependendo do tipo do monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, poderemos dividir os polímeros em três grandes classes: Plásticos, Borrachas e Fibras (CANEVAROLO, 2024, p.21).

Os polímeros termoplásticos são materiais que têm a capacidade de se tornar maleáveis e fluir quando submetidos a aumento de temperatura e pressão. Após a remoção dessas condições, o polímero se solidifica, mantendo sua forma definida. Novos ciclos de temperatura e pressão podem causar o mesmo efeito de maleabilidade e fluidez. Essa mudança é uma transformação física reversível. Em polímeros semicristalinos, a maleabilidade ocorre devido à fusão da fase cristalina. Esses materiais são fusíveis, solúveis e recicláveis. Por outro lado, os termofixos são polímeros que amolecem uma única vez quando aquecidos e passam por um processo de cura no qual ocorre uma transformação química irreversível, resultando na formação de ligações cruzadas que os tornam rígidos. Após esse processo, aquecimentos posteriores não alteram mais seu estado físico, ou seja, não amolecem novamente, tornando-se infusíveis e insolúveis. Já os elastômeros são polímeros que, à temperatura ambiente, podem ser deformados repetidamente a pelo menos o dobro de seu comprimento original. Quando a força é removida, eles devem retornar rapidamente ao seu tamanho original (CANEVAROLO, 2024, p.24).

3.1.1 Polímeros biodegradáveis

Um polímero degradável é aquele que passa por mudanças em sua composição química quando exposto a certas condições ambientais. Em outras palavras, a degradação de um polímero resulta em modificações em suas características devido a reações químicas, podendo ocorrer de forma térmica, química (como fotodegradação, termo-oxidação e foto-oxidação) ou mecânica (SOUZA, 2019).

Os biopolímeros biodegradáveis podem ser classificados em duas categorias principais, de acordo com sua origem: biopolímeros de origem natural, obtidos a partir de fontes vegetais, animais ou de microrganismos; e biopolímeros sintéticos, produzidos por meio de rotas químicas a partir de recursos não renováveis, como derivados de combustíveis fósseis. Além disso, quanto ao seu comportamento frente às condições térmicas, esses materiais podem ser categorizados como termoplásticos, termofixos ou elastômeros, apresentando, respectivamente, características de fusão reversível, reticulação irreversível ou elevada elasticidade (Pavezi, 2022) (Godinho, 2021). A Figura 1 mostra a classificação dos polímeros de acordo com suas fontes de obtenção dos polímeros biodegradáveis.

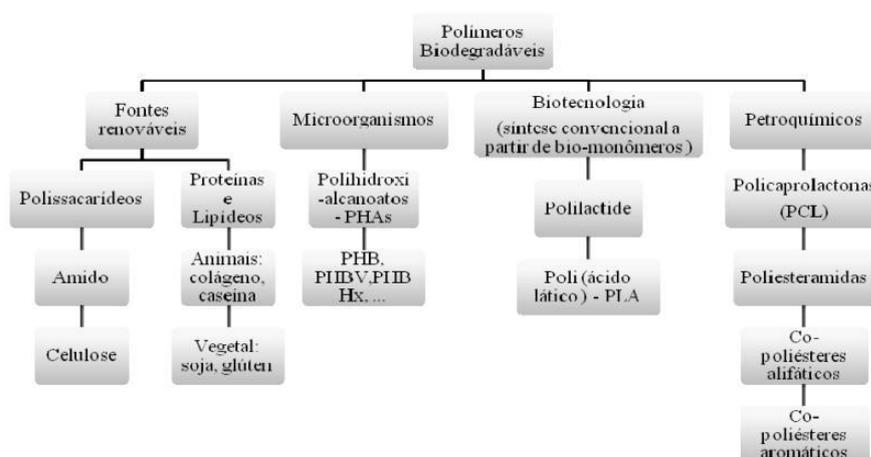


Figura 1: Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção. Fonte: Godinho, 2021.

3.1.2 Poli (ácido-láctico) - (PLA)

O poli (ácido láctico) (PLA) é um polímero pertencente à classe dos poliésteres, amplamente reconhecido por sua biocompatibilidade e bioabsorvibilidade. Este material tem sido objeto de extensivos estudos no desenvolvimento de aplicações biomédicas, destacando-se pela sua capacidade de sofrer degradação controlada em meios fisiológicos. Em função dessa característica, o PLA é largamente empregado na fabricação de fios de sutura reabsorvíveis, scaffolds para engenharia de tecidos e outros dispositivos médicos temporários, que requerem degradação programada após a realização de sua função. Além de sua biodegradabilidade, o PLA apresenta propriedades mecânicas elevadas, o que o torna particularmente adequado para aplicações estruturais no ambiente biológico (VASCONCELOS, 2023) e (PAVEZI, 2020).

A molécula do ácido láctico é quiral, apresentando dois enantiômeros, os isômeros ópticos L e D (Figura 2). Trata-se de um dos ácidos carboxílicos mais amplamente encontrados na natureza, podendo ser biossintetizado por diversas enzimas presentes em organismos vivos (MENEZES, 2023) e (RIBEIRO, 2021).

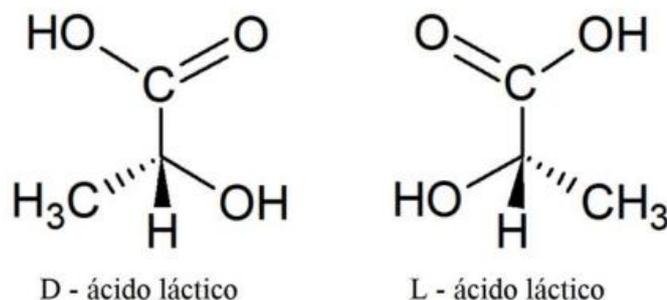


Figura 2: Isômeros L e D do ácido láctico. Fonte: Ribeiro, 2021.

Por apresentar grupos funcionais ácido carboxílico ($-\text{COOH}$) e hidroxila ($-\text{OH}$) em sua estrutura, o ácido láctico configura-se como um monômero orgânico de elevado potencial para conversões químicas, atuando em diversos processos bioquímicos e vias metabólicas (RIBEIRO, 2021).

Obtido a partir de fontes renováveis, o poli (ácido láctico) (PLA) é sintetizado por meio de dois processos principais: a policondensação do ácido láctico, com eliminação de uma molécula de água por ligação formada, ou a polimerização por abertura de anel do lactídeo, constituído pelo dímero (Figura 3). A rota via abertura de anel é a mais utilizada industrialmente, por permitir a obtenção de polímeros com maior massa molar e melhores propriedades mecânicas e térmicas. Ambas as rotas conferem ao PLA características sustentáveis, alinhando sua aplicação às demandas por materiais ambientalmente responsáveis e de alto desempenho (VASCONCELOS, 2023), (RIBEIRO, 2021) e (PAVEZI, 2020).

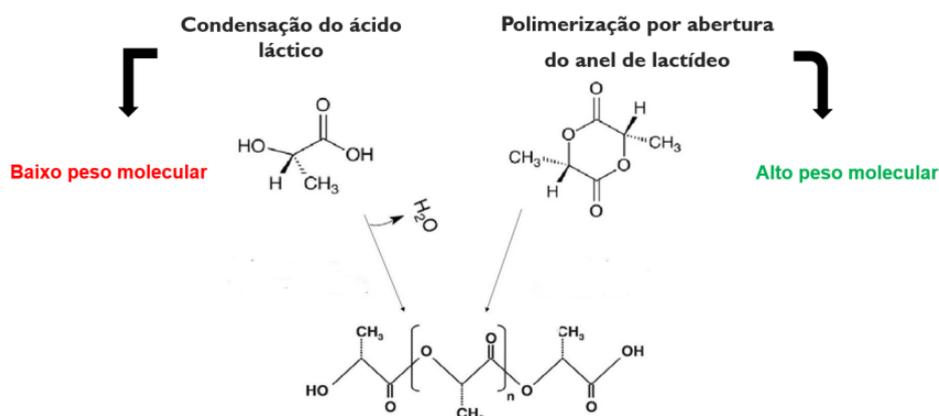


Figura 3: Síntese do PLA por meio de policondensação do ácido láctico ou polimerização por abertura de anel. Fonte: Ribeiro, 2021.

Composto por cadeias de carbono hidrolisáveis, o PLA tem como principal mecanismo de degradação a hidrólise, seguida pela ação de bactérias nos resíduos fragmentados. O PLA possui características como alto módulo de elasticidade, rigidez, transparência, comportamento

termoplástico, biocompatibilidade e capacidade de moldagem, sendo comparável a muitos plásticos derivados de fontes fósseis (SOUZA, 2019).

No entanto, as propriedades do PLA podem variar de acordo com a cristalinidade, estrutura molecular, peso molecular, processo de fabricação e, principalmente, o método de processamento, o que confere uma ampla gama de versatilidade física, permitindo que seja desde um polímero flexível e elástico até um material rígido e altamente resistente (BRANCO et al, 2021).

As propriedades do poli (ácido láctico) (PLA) são fortemente influenciadas pela proporção em massa das unidades de ácido láctico e lactídeo presentes na sua estrutura. Essa relação determina o grau de cristalinidade do material, possibilitando a obtenção de PLA nas formas amorfa e semicristalina. Comercialmente, estão disponíveis formulações amorfas, que apresentam comportamento vítreo com temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 60 °C, e formulações semicristalinas, cujas temperaturas de cristalização situam-se entre 130 °C e 180 °C, proporcionando maior resistência térmica e estabilidade dimensional (MENEZES, 2023) e (SALLENAVE, 2022).

O poli(ácido láctico) (PLA) apresenta propriedades mecânicas favoráveis, destacando-se pela elevada resistência à tração e à flexão, alto módulo de Young e facilidade de processamento por técnicas industriais como extrusão, moldagem por injeção, compressão e sopro, sendo amplamente empregado na fabricação de embalagens, itens domésticos e componentes automotivos. Contudo, suas limitações — como fragilidade, baixa alongação (inferior a 10%), reduzida resistência ao impacto, absorção de umidade e baixa estabilidade térmica — restringem seu uso em aplicações que exigem elevado desempenho mecânico (JUNIOR, 2023), (RIBEIRO, 2021) e (OLIVEIRA, 2020).

A resistência à tração do PLA varia em torno de 50 a 70 [MPa], enquanto o módulo de elasticidade situa-se entre 3,0 e 4,0 [GPa], podendo ser influenciado pela massa molecular e composição estereoquímica. Em relação às propriedades térmicas, o PLA possui uma temperatura de transição vítrea próxima a 55 a 65 °C e, quando em estado semicristalino, apresenta um ponto de fusão na faixa de 170 a 180 °C (Dias, 2022) e (Santana, 2018). A Tabela 1 apresenta algumas das propriedades do PLA.

Tabela 1: Propriedades mecânica, térmicas e de processamento do PLA. Fonte: Oliveira, 2020.

Propriedade	Valor
Resistência à tração máxima	51 MPa
Módulo de tração	2315 MPa
Alongamento na tração	3,31%
Resistência ao impacto	118 J/m
Resistência a flexão	159 MPa
Módulo a flexão	13,8 GPa
Temperatura de fusão (T _m)	165 °C a 180 °C
Temperatura de transição vítrea (T _g)	55 °C a 60 °C
Temperatura de distorção ao calor	80 °C a 90 °C
Temperatura de extrusão	190 °C a 230 °C
Temperatura da mesa	50 °C a 70 °C

3.1.3 Aplicabilidade do PLA

Polímeros como o PLA geralmente operam abaixo de sua temperatura de transição vítrea (T_g), o que contribui para sua resistência mecânica. Durante o processamento, os polímeros podem sofrer diferentes tipos de deformações devido à geometria do equipamento e às condições de processamento, como temperatura, velocidade e tempo. No caso específico do PLA, cuja temperatura de fusão (T_m) varia de 125°C a 250°C, a temperatura de processamento costuma situar-se entre 20°C e 100°C acima da T_m. O PLA é conhecido por sua baixa inflamabilidade e pela produção reduzida de fumaça quando queimado, tornando-o um material desejável na construção civil. Sua alta resistência aos raios ultravioleta e baixa absorção de umidade são características atrativas no segmento têxtil esportivo. Além disso, suas propriedades de baixo índice de refração e baixa densidade são valorizadas na indústria de embalagens, que busca materiais leves e transparentes (DIAS, 2022) e (SALLENAVE, 2022).

3.2 Grafeno

O carbono, ao se unir com outros átomos de carbono, passa por um processo de hibridização de orbitais que combina orbitais s e p, resultando em estruturas estáveis que se manifestam em diversas formas de ligação. Essas interações podem gerar diferentes formas

alotrópicas no estado sólido, como o grafite, diamante, grafeno, nanotubos de carbono e fulerenos, como pode ser observado na Figura 4 (SANTOS, 2023).

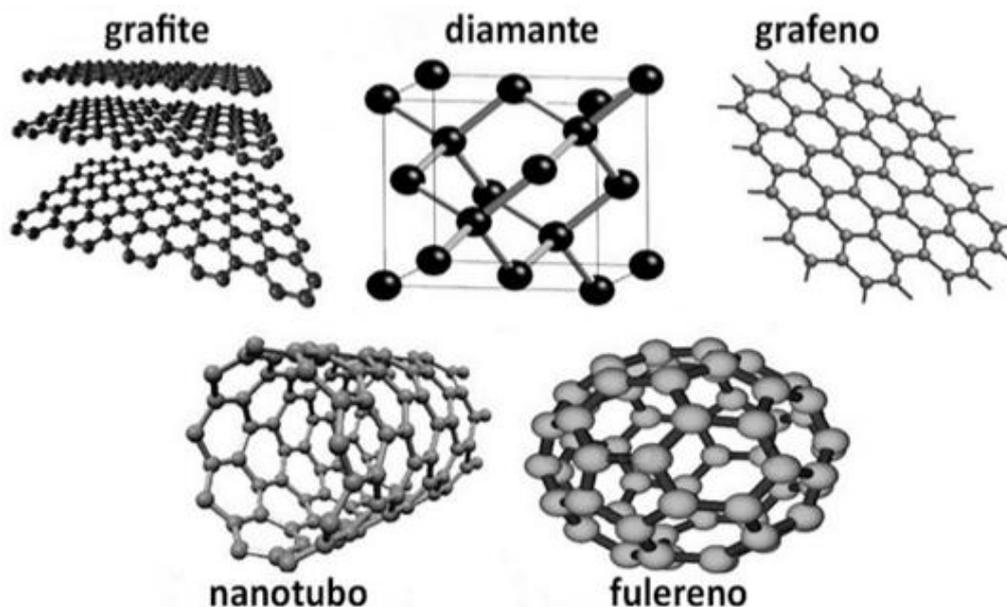


Figura 4: Formas alotrópicas do carbono. Fonte: Santos, 2023.

De acordo com Melo (2023), Oliveira (2023) e Filho (2022), o grafeno é um material bidimensional composto por uma única camada de átomos de carbono organizados em uma rede cristalina hexagonal. Nessa estrutura, os átomos de carbono apresentam hibridização sp^2 e estão conectados por ligações covalentes fortes, com comprimento interatômico de aproximadamente 0,142 nm. Quando ocorre empilhamento de camadas, como no grafite, o espaçamento entre elas é da ordem de 0,335 nm, sendo mantido por interações de van der Waals. Essa configuração confere ao grafeno propriedades excepcionais, como elevada resistência mecânica, alta condutividade elétrica e térmica, além de excelente flexibilidade estrutural.

O grafeno apresenta um conjunto de propriedades excepcionais que superam significativamente aquelas observadas em outros materiais conhecidos, algumas das quais se aproximam dos limites teoricamente previstos. Dentre essas características, destaca-se sua alta mobilidade eletrônica à temperatura ambiente, atingindo valores da ordem de $2,5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, o que o torna um excelente condutor eletrônico. Mecanicamente, o grafeno possui um módulo de Young de aproximadamente 1 TPa e uma resistência intrínseca de cerca de 130 GPa, refletindo sua elevada rigidez e resistência à tração. Além disso, apresenta uma área superficial específica em torno de $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, favorecendo sua aplicação em sistemas de alta interação superficial, como sensores e dispositivos de armazenamento de energia. Sua condutividade térmica também é notável, excedendo $3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, o que o qualifica como

um dos melhores materiais para aplicações em gerenciamento térmico, conforme apresentado por Oliveira (2023) e Ferreira (2023).

3.2.1 Óxido de grafeno (OG)

Nos últimos anos, o óxido de grafeno (OG) tem despertado crescente interesse na área de materiais avançados devido à sua produção relativamente simples, baixo custo e elevada eficiência como agente de reforço em matrizes poliméricas. Sua estrutura é composta por folhas gráficas individualizadas, funcionalizadas com grupos contendo oxigênio distribuídos ao longo dos planos basais e das bordas, o que lhe confere propriedades químicas e estruturais diferenciadas, favoráveis à interação com polímeros (PERDIGÃO, 2021).

Desde o isolamento inicial do grafeno, diversos métodos têm sido desenvolvidos visando à sua produção em maior escala, com foco na viabilidade econômica e na eficiência do processo. Dentre esses, o método de Hummers destaca-se como uma das abordagens mais utilizadas para a obtenção de grafeno em larga escala e com baixo custo. Esse processo baseia-se na oxidação química do grafite, utilizando agentes fortemente oxidantes, como permanganato de potássio em meio de ácido sulfúrico concentrado, promovendo a esfoliação das camadas gráficas e originando o óxido de grafeno. O OG possui estrutura bidimensional semelhante à do grafeno, porém sua superfície é funcionalizada com grupos contendo oxigênio, como $(-OH)$, $(C=O)$ e $(C-O-C)$, inseridos de forma covalente ao longo dos planos basais e bordas da rede de carbono. Essa funcionalização, embora facilite a dispersão em meio aquoso e a posterior manipulação química, também introduz uma quantidade significativa de defeitos estruturais, o que compromete a continuidade da rede conjugada de carbono e reduz drasticamente suas propriedades elétricas em comparação ao grafeno puro (Oliveira, 2023) (Melo, 2023). A Figura 5 apresenta a estrutura do óxido de grafeno após passar pelo processo de oxidação.



Figura 5: Estruturas do grafite e óxido de grafeno. Fonte: Adaptado de Oliveira, 2023.

3.2.2 Nanotubo de carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) são estruturas ocas e cilíndricas formadas por átomos de carbono com hibridização sp^2 , organizados em um arranjo hexagonal regular. Essas estruturas podem ser constituídas por uma ou múltiplas camadas concêntricas de grafeno enrolado, o que lhes confere notável resistência mecânica, elevada razão de aspecto e excelentes propriedades estruturais, atribuídas principalmente às ligações covalentes entre os átomos de carbono. De acordo com o número de camadas presentes, os NTC são classificados como nanotubos de camada única (single-wall carbon nanotubes – SWCNT) ou de múltiplas camadas (multi-wall carbon nanotubes – MWCNT) (SANTOS, 2023); (CORAZZA et al., 2020).

As propriedades físicas e estruturais dos NTC variam conforme sua morfologia e o método de síntese utilizado. Tipicamente, os SWCNT apresentam diâmetros na faixa de 1 a 10 nm, enquanto os MWCNT podem atingir diâmetros entre 5 e até 200 nm, com comprimentos que se estendem por vários micrômetros. Suas extremidades geralmente são encerradas por estruturas hemisféricas semelhantes aos fullerenos, completando sua configuração tubular característica (Santos, 2023) (Oliveira, 2023) (Perdigão, 2021) (Corazza et al., 2020). As Figuras 6 e 7 mostram as estruturas do nanotubo de carbono.

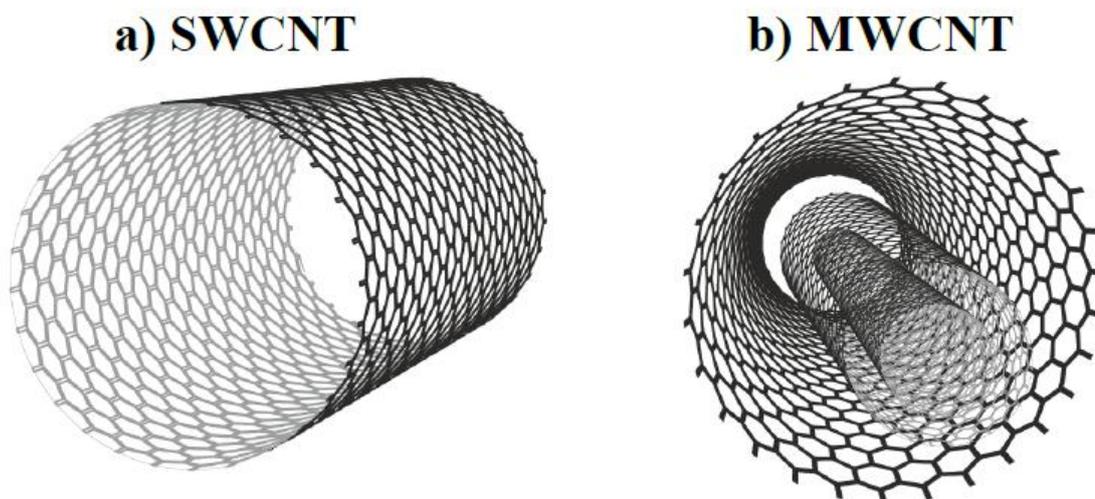


Figura 6: Representação esquemática, a) SWCNT e b) MWCNT. Fonte: Adaptado de Oliveira, 2023.

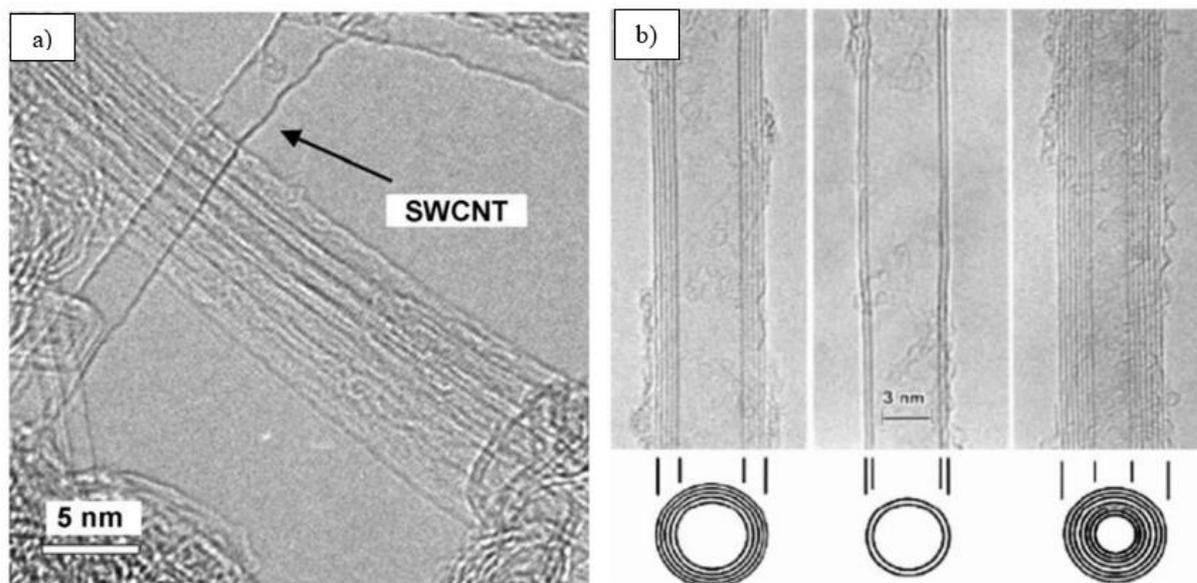


Figura 7: Microscopia MET dos tipos de NTCs: a) SWCNTs e b) MWCNTs com 5, 2 e 7 folhas, respectivamente. Fonte: Adaptado de Perdigão (2021).

O método mais amplamente utilizado para a produção em larga escala de nanotubos de carbono (NTCs) é a deposição química em fase vapor (Chemical Vapour Deposition – CVD). Essa técnica baseia-se na pirólise de uma fonte de carbono gasosa, realizada em atmosfera inerte e na presença de catalisadores metálicos, geralmente compostos por metais de transição, como ferro, níquel ou cobalto. Uma das principais vantagens do método CVD está na sua versatilidade e capacidade de controle sobre parâmetros morfológicos e estruturais dos NTCs, permitindo a obtenção de materiais com orientação, alinhamento, comprimento, diâmetro, pureza e densidade ajustáveis com elevada precisão. Essa capacidade de customização torna o CVD uma técnica eficiente e adequada para aplicações industriais e tecnológicas em larga escala (OLIVEIRA, 2023) e (PERDIGÃO, 2021).

Os nanotubos de carbono exibem características físicas e químicas singulares, como sua leveza, resistência excepcional à tração, alta condutividade térmica, estabilidade e notável resiliência. Essas propriedades dos nanotubos de carbono derivam de sua estrutura simétrica e são fortemente influenciadas pela disposição atômica, pelo diâmetro e comprimento (CORAZZA et al, 2020) e (SANTOS, 2023).

Os nanotubos de carbono possuem uma excelente capacidade de condução, o que permite a formação de uma rede condutora em forma de tubos. Quando utilizados em polímeros, esses nanotubos transferem sua carga mecânica de forma direta para a matriz polimérica, impactando positivamente na resistência do material. Além disso, podem desempenhar um papel importante como isolante térmico em diversas aplicações (SANTOS, 2023).

3.3 Nanocompósitos poliméricos

Os nanocompósitos são materiais sólidos multifásicos nos quais ao menos uma das fases possui dimensões na escala nanométrica. Essa característica confere ao sistema propriedades superiores em comparação com aquelas apresentadas por seus componentes isoladamente. A redução das dimensões ao nível nanométrico resulta em um aumento significativo da área interfacial entre as fases, promovendo interações mais intensas e eficientes, que são determinantes para a melhoria do desempenho mecânico, térmico e funcional do material como um todo (OLIVEIRA, 2023).

A classificação dos compósitos poliméricos varia de acordo com os componentes utilizados em sua composição e o método de preparação empregado. Dessa forma, diferentes estruturas podem ser alcançadas e categorizadas com base no tamanho de uma das fases presentes na combinação dos materiais para formar o compósito polimérico. Os compósitos podem ser classificados conforme as dimensões da fase dispersa, sendo denominados microcompósitos, nanocompósitos intercalados e nanocompósitos esfoliados, conforme ilustrado na Figura 8. Os microcompósitos consistem em materiais nos quais a fase dispersa é composta por estruturas de escala micrométrica. Já nos nanocompósitos intercalados, a fase dispersa é formada por nanomateriais aglomerados sem intercalação na matriz polimérica, resultando em propriedades semelhantes às dos microcompósitos (OLIVEIRA, 2023) e (MARTINS et al, 2022).

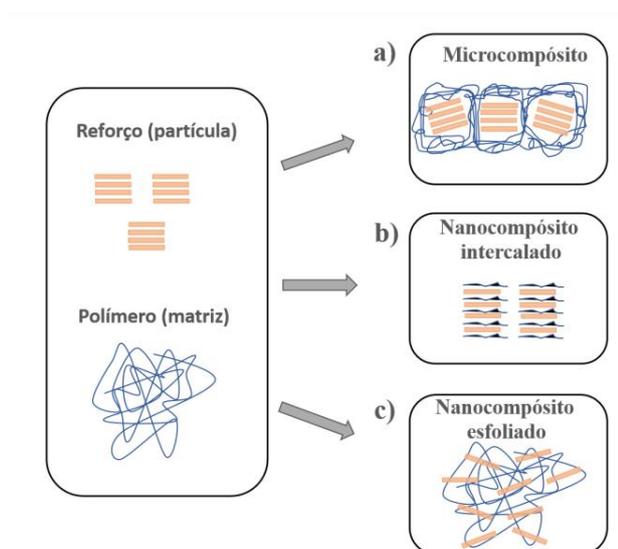


Figura 8: Estruturas obtidas na formação de compósitos. Fonte: Martins et al, 2022.

3.3.1 Métodos de obtenção de Nanocompósitos

A fabricação de nanocompósitos requer a garantia de uma distribuição homogênea do nanomaterial dentro da matriz polimérica, juntamente com uma forte adesão na interface entre esses dois elementos. Os métodos de produção de nanocompósitos à base de polímeros podem ser agrupados em três categorias principais: mistura simples dos componentes, polimerização da matriz *in situ* e síntese das nanopartículas *in situ*. Frequentemente, é comum empregar mais de uma técnica de preparação para um mesmo nanocompósito, visando obter os melhores resultados possíveis (SANTOS, 2023) (MARTINS et al, 2022).

A seguir, na Figura 9, algumas das técnicas empregadas nas sínteses de nanocompósitos poliméricos podem ser observadas.

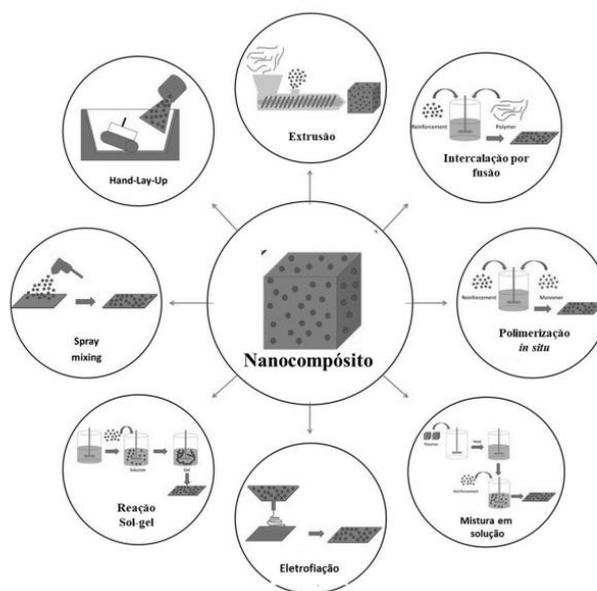


Figura 9: Técnicas de obtenção de Nanocompósitos. Fonte: Martins et al, 2022.

Uma das práticas comuns na área de tecnologia de polímeros é a extrusão, que envolve a etapa inicial de combinar as nanoestruturas com o polímero, seguida pelo aquecimento da mistura a uma temperatura acima do ponto de fusão para polímeros semicristalinos ou acima da temperatura de transição vítrea (T_g) para polímeros amorfos. Em geral, os métodos de síntese por simples mistura requerem a otimização dos parâmetros de processo para evitar a formação de aglomerados de nanoestruturas e promover uma interação eficaz entre as nanoestruturas e a matriz polimérica (OLIVEIRA, 2023) (DIAS, 2022) (MARTINS et al, 2022).

3.4 Manufatura aditiva

A tecnologia de Manufatura Aditiva é amplamente utilizada em uma variedade de setores, como na área médica para a produção de próteses, na engenharia para auxiliar na criação de protótipos e peças, na arquitetura para construção de maquetes, em diversas indústrias, especialmente na indústria automotiva, e na robótica para fabricação de robôs. Diversos campos se beneficiam diretamente da Manufatura Aditiva, seja de forma parcial ou integral, o que possibilita a viabilização e otimização de produtos (DA SILVA, 2021).

A escolha da tecnologia de manufatura aditiva depende do tipo de material e das características desejadas no produto final. As principais técnicas incluem Modelagem por Deposição Fundida (FDM), Sinterização Seletiva a Laser (SLS), Fusão Seletiva a Laser (SLM), Sinterização Direta de Metal a Laser (DMLS) e Impressão por Múltiplos Jatos (MJP). Cada método possui particularidades quanto à compatibilidade de materiais, resolução, acabamento e desempenho mecânico (BELO, 2024).

Os métodos de Manufatura Aditiva podem ser classificados em três categorias principais com base no estado inicial do material: líquido, filamento e pó (Souza, 2019). Todos os procedimentos de Manufatura Aditiva consistem na construção de um objeto tridimensional por meio da sobreposição de camadas de espessura uniforme (DIAS, 2022) e (SANTOS et al, 2018).

A fabricação utilizando esse método passa por diversas fases, algumas virtuais e outras físicas. O primeiro passo envolve a criação do design e das dimensões da peça por meio de um software de CAD. Qualquer programa capaz de gerar um modelo 3D pode ser empregado. Em seguida, o arquivo CAD é convertido para o formato STL (Standard Triangle Language file format), que serve como base para o cálculo e definição do contorno das camadas a serem produzidas. A terceira etapa do processo consiste na fabricação física do componente, que envolve a construção das camadas físicas com base nas informações previamente geradas e a sobreposição dessas camadas uma sobre a outra. Por fim, após a conclusão da peça, é essencial realizar uma limpeza adicional para garantir que a parte esteja pronta para utilização (Dias, 2022) e (Santos et al, 2018). A Figura 10 ilustra as etapas do processo de manufatura aditiva.

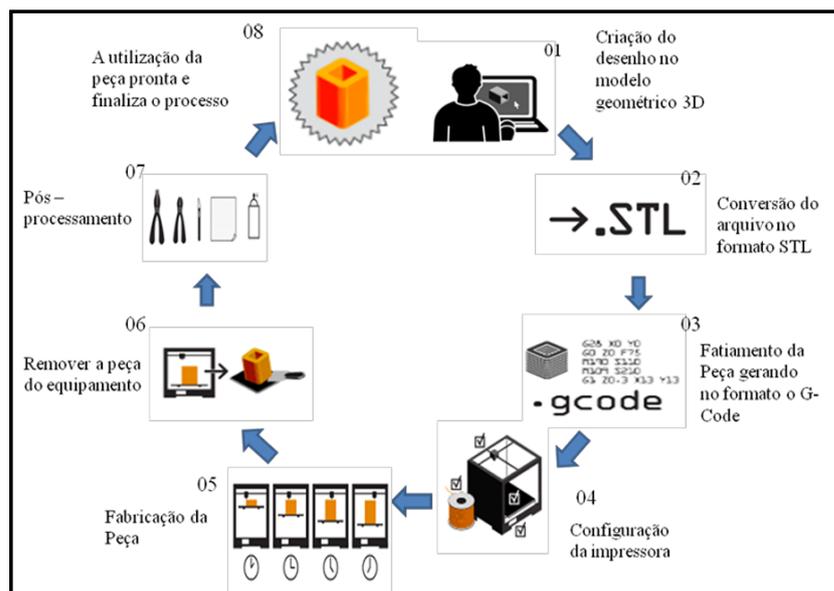


Figura 10: Etapas do processo de manufatura aditiva. Fonte: Santos et al, 2018.

3.4.1 Modelagem por deposição fundida (FDM)

A Modelagem por Deposição Fundida (FDM) é uma das técnicas mais populares para a criação de protótipos por meio da extrusão de polímeros. Essa tecnologia foi desenvolvida em 1988, patenteada e lançada comercialmente em 1992 pela empresa Stratasys® (BELO, 2024) e (SANTOS et al, 2018).

A FDM é considerada a abordagem mais convencional no universo das impressoras 3D, funcionando com base na extrusão de um filamento polimérico que é aquecido e depositado em coordenadas específicas. Durante a fase de preparação da impressão, um software é utilizado para dividir o modelo em várias camadas, processo conhecido como "fatiamento". Após a conclusão dessa etapa, a máquina recebe as instruções do software e inicia o processo de impressão. Tipicamente, a FDM é composta por um bico que funde o material, um sistema eletromecânico para controlar as coordenadas de deposição e um sistema de resfriamento. A impressora trabalha depositando filamentos derretidos em camadas que se unem para formar o produto, conforme ilustrado na Figura 11 (DIAS, 2022) e (DA SILVA, 2021).

A Figura 12 apresenta a etapa de fatiamento, na qual o modelo tridimensional é convertido para o formato STL, definindo as coordenadas nos eixos X, Y e Z que serão interpretadas pela impressora durante a fabricação.

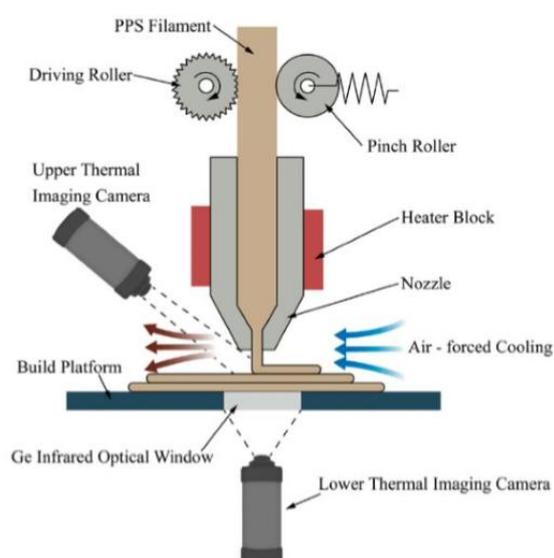


Figura 11: Etapas do processo de manufatura aditiva. Fonte: Santos et al, 2018.

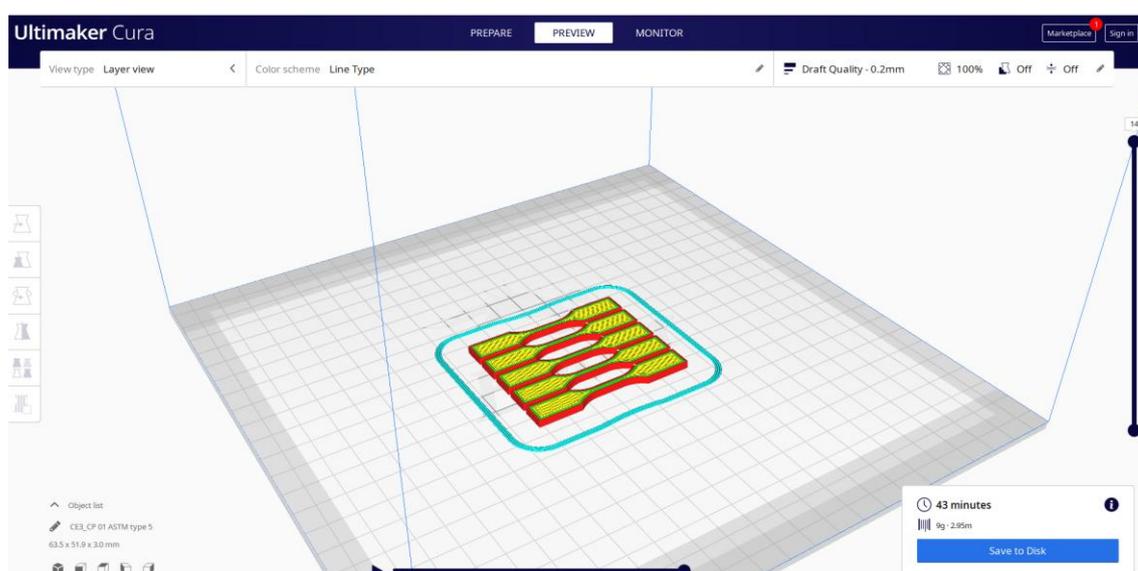


Figura 12: Etapa de fatiamento das camadas de impressão. Fonte: Autor.

A maneira como a peça é impressa, considerando a deposição de filamentos poliméricos fundidos, desempenha um papel crucial na resistência mecânica do produto. Fatores como a direção da deposição, a temperatura do bico de impressão e a distância entre os filamentos influenciam diretamente na qualidade e durabilidade do objeto fabricado.

3.4.2 Compósitos poliméricos para Manufatura Aditiva

Os metais são amplamente empregados na Manufatura Aditiva, sendo um dos principais materiais para a produção de modelos metálicos por meio da prototipagem rápida. Além dos

metais, os polímeros também desempenham um papel essencial na Manufatura Aditiva (SOUZA, 2019).

Na técnica de Modelagem por Deposição Fundida (FDM), os materiais primários são os polímeros termoplásticos, os quais são utilizados na forma de filamentos enrolados em bobinas. Esses polímeros termoplásticos possuem uma estrutura composta por duas fases distintas, dependendo do nível de interações moleculares: a estrutura amorfa, responsável pelas propriedades elásticas dos materiais, e a estrutura cristalina, que confere propriedades mecânicas de resistência ao impacto, assim como a variações de temperatura. Dentre os materiais mais comuns utilizados nesse processo estão o Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS), o Poli Ácido Lático (PLA) e o Nylon. Além desses, outros tipos de polímeros podem ser empregados na impressão 3D, como o Politereflato de Etileno (PET), o Polietileno de Alta Densidade (PEAD), o Polipropileno (PP), o Poliestireno (PS) e o Policarbonato (PC) (OLIVEIRA, 2023) (SANTOS et al, 2018).

No desenvolvimento de compósitos poliméricos para manufatura aditiva via FDM, destaca-se a incorporação de nanocargas de grafeno (rGO) e nanotubos de carbono (MWCNT), que tem promovido avanços significativos nas propriedades mecânicas, térmicas e funcionais dos filamentos. Xu et al. (2023) desenvolveram filamentos de PLA reforçados com MWCNT, produzidos por impressão 3D, para blindagem eletromagnética, e observaram que os compósitos alcançaram elevada condutividade elétrica e térmica, resultando em desempenho superior contra interferências eletromagnéticas, atribuído à formação de rede percolativa bem distribuída.

Por outro lado, Khater et al. (2021) utilizaram nanotubos de carbono em matriz epóxi via impressão por escrita direta (direct ink writing), mostrando que a orientação parcial dos MWCNT reduz a formação de vazios, melhora a adesão interfacial e promove incremento da resistência mecânica e da transferência de calor em relação a compósitos moldados convencionalmente.

Em complemento, estudos sobre compósitos PLA contendo grafeno em pequenas frações (0,1–0,2 % em peso) reportaram aumentos de até 290 % no módulo de tração e 360 % na resistência máxima, bem como elevação da condutividade elétrica, devido à excelente dispersão e alinhamento dos flakes de grafeno (few-layer graphene, FLG) na matriz polimérica (EL MAROUAZI, 2022).

Esses resultados demonstram que a adição controlada de nanocargas, viabiliza filamentos com desempenho estrutural e funcional notável para aplicações avançadas em manufatura aditiva.

3.5 DOE – (Desing of experiments - Planejamento Experimental)

3.5.1 Planejamento fatorial

O Design de Experimentos (DOE) é uma valiosa ferramenta que possibilita investigar de forma simultânea os efeitos das variáveis de entrada (fatores) nas variáveis de saída (resposta). Esses experimentos consistem em uma série de testes nos quais são deliberadamente realizadas alterações nas variáveis de entrada, com a coleta de dados em cada etapa. A aplicação do DOE auxilia na identificação das condições do processo e dos componentes do produto que influenciam a qualidade, permitindo determinar as configurações ideais dos fatores para otimizar os resultados (SPAZIANTE, 2019).

Um desafio comum enfrentado por pesquisadores é compreender o impacto de uma ou mais variáveis em uma determinada resposta. Do ponto de vista estatístico, isso implica em investigar como a resposta (por exemplo, o valor de tensão) é afetada por fatores como temperatura, porcentagem de partículas e rotação. Ao planejar um experimento, o primeiro passo é identificar quais fatores e respostas são de interesse, podendo ser de natureza qualitativa ou quantitativa. Em algumas situações, pode ser necessário considerar múltiplas respostas simultaneamente (OLIVEIRA, 2023).

4. METODOLOGIA

De forma resumida, o desenvolvimento deste trabalho pode ser acompanhado por meio do fluxograma apresentado na Figura 13, o qual ilustra, de maneira sequencial, as etapas concluídas. Inicialmente, foi realizada uma revisão bibliográfica abrangente acerca dos materiais precursores, com o objetivo de embasar o estudo. Na sequência, procedeu-se ao delineamento experimental utilizando a metodologia Design of Experiments (DOE), visando a organização e otimização dos testes. Posteriormente, foram produzidos os filamentos de nanocompósitos, seguidos da fabricação dos corpos de prova por meio da técnica de manufatura aditiva (impressão 3D). Por fim, foram conduzidas as análises de caracterização química, morfológica, térmica e mecânica dos materiais obtidos.

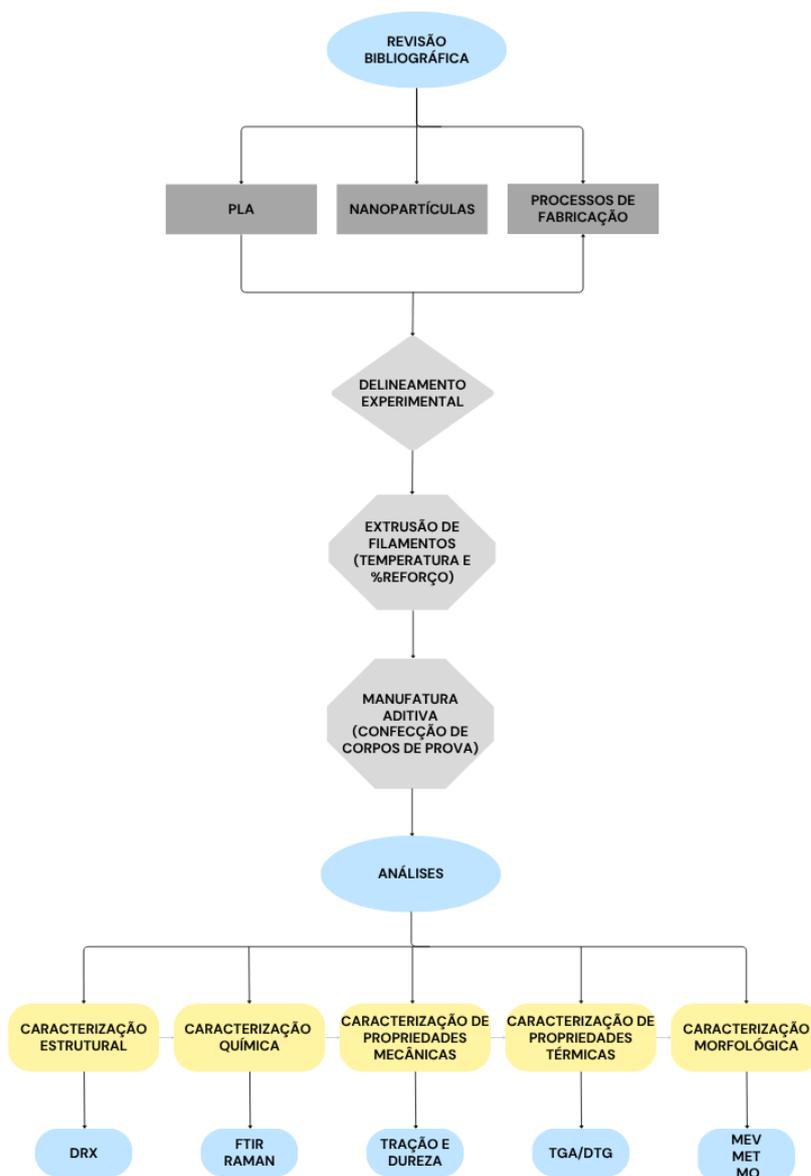


Figura 13: Fluxograma de trabalho. Fonte: Autor.

Neste estudo, foram desenvolvidos filamentos a partir de nanocompósitos com matriz de poli (ácido láctico) - PLA, incorporando separadamente nanopartículas de nanotubos de carbono (NTC) e de óxido de grafeno (OG), resultando em dois sistemas distintos: PLA/NTC e PLA/OG.

4.1 Materiais

4.1.1 Poli (ácido láctico) (PLA)

O PLA NatureWorks é um bioplástico biodegradável, obtido a partir de fontes renováveis de origem vegetal. Trata-se de um material comercial amplamente utilizado em aplicações de manufatura aditiva, fornecido, neste trabalho, pela empresa 3DM da Amazônia (3DM da Amazônia, 2024). As propriedades do filamento de PLA estão descritas na Tabela 2. As especificações técnicas fornecidas pelo fabricante são apresentadas a seguir:

- Diâmetro do Filamento: $1,75 \pm 0,05$ mm
- Densidade: $1,24$ g/cm³
- Comprimento: +/- 350 metros por Kg
- Peso Líquido/Bruto: 1.0 KG (2.2lbs)

Tabela 2: Ficha técnica do PLA. Fonte: 3DM da amazônia.

Propriedades Físicas	Valor
Densidade	1,24 g/cm ³
Fluidez	7-9 g/10min (210°C – 2,16Kg)
Ponto de Fusão	165-180 °C
Temperatura de transição vítrea	55 – 60 °C
Propriedades Mecânicas	Valor
Resistência à Tração	50 MPa
Alongamento a ruptura	3,3%
Resistência ao impacto (IZOD)	118 J/m
Parâmetros de impressão	Valor
Temperatura do bico	205 °C – 230 °C
Temperatura da mesa	25 °C - 60 °C
Velocidade de impressão	20 a 70 mm/s



Figura 14: Filamento de PLA. Fonte: 3DM da Amazônia.

4.1.2 Óxido de grafeno (OG)

O óxido de grafeno (OG) é uma forma funcionalizada do grafeno, composta por camadas finas enriquecidas com grupos oxigenados, como epóxido, hidroxila, carbonila e carboxila. Essa estrutura confere ao material alta reatividade superficial, tornando-o versátil para aplicações científicas e tecnológicas. Diferentemente do grafeno e do grafite, o OG apresenta caráter anfifílico e elevada solubilidade em água, favorecendo sua dispersão em meios polares e sua incorporação em matrizes poliméricas. Neste trabalho, utilizou-se o OG fornecido pela empresa NanoView Nanotecnologia, comercializado na forma de suspensão aquosa e sintetizado pelo Método de Hummers. Essa rota moderna permite maior controle sobre o grau de oxidação e assegura elevada pureza, boa estabilidade coloidal e propriedades ajustáveis conforme a aplicação desejada (NANOVIEW, 2024).

As características do produto estão descritas a seguir:

- Aparência (forma física): Líquido;
- Aparência (Cor): Amarelo amarronzado;
- Concentração: 0.5 % (P/V);
- Número de camadas: 1-10;
- Dimensão lateral das camadas: 1 - 150 μm (média $\sim 53 \mu\text{m}$);
- Grau de oxidação: 40 - 50% em massa;
- Dispersabilidade: Solventes Polares.

A tabela abaixo mostra a análise elementar fornecida pelo fabricante do produto:

Tabela 3: Análise elementar do óxido de grafeno.

Elementos químicos	Concentração (%)
Carbono	40 - 50
Hidrogênio	2 - 4
Nitrogênio	0 - 1
Oxigênio	35 - 45
Enxofre	1 - 3

4.1.3 Nanotubo de Carbono (NTC)

O MWCNT (MULTI WALLED CARBON NANOTUBES) funcionalizado, nanotubo de carbono foi fornecido pelo CTNANO em formato de pó. A seguir as informações técnicas:

- Massa: 30g;
- Pureza: > 90%;
- Distribuição de diâmetro: 8 a 45 nm;
- Diâmetro médio: 20 nm;
- Distribuição de comprimento: 0,5 a 15 μm ;
- Comprimento médio: 4,5 μm ;
- Grau de oxidação: ~9% em massa.

4.2 DOE (Design of Experiments – Planejamento Experimental)

Neste estudo, foi empregada a metodologia DOE (Design of Experiments - Planejamento Experimental) para determinar a melhor proporção de mistura entre o PLA e as nanopartículas de NTC e GO na fabricação dos filamentos para os Corpos de prova (CPs).

Para isso, foi utilizado o planejamento de experimento fatorial completo com auxílio do software Minitab, versão 22.2.0.0. As variáveis de entrada utilizadas na metodologia DOE são:

- Proporção de nanopartículas: 0,1 a 1%;
- Temperatura de extrusão: 190 a 230 °C.

A Tabela 4 apresenta as combinações experimentais geradas por meio do planejamento fatorial completo, considerando como variáveis independentes a concentração de

nanopartículas e a temperatura de processamento na etapa de extrusão. Inicialmente, os ensaios foram realizados com nanotubos de carbono (NTC), devido à maior disponibilidade deste material para a produção dos filamentos, em comparação ao óxido de grafeno (OG). As combinações que resultaram em melhores propriedades mecânicas nos filamentos com NTC foram posteriormente aplicadas à fabricação dos filamentos contendo OG.

Tabela 4: Planejamento experimental Fatorial completo.

Amostra	Porcentagem de NTC (%)	Temperatura (°C)
A1	0,2	190
A2	0,2	230
A3	0,6	210
A4	1,0	190
A5	1,0	230

4.3 Produção dos Filamentos

A produção dos filamentos foi realizada no laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D), da Escola Superior de Tecnologia – EST/UEA.

Inicialmente, o PLA foi submetido ao processo de moagem utilizando o equipamento (GRAN. 100, AX, Brasil). Em seguida, o material moído foi acondicionado em estufa para esterilização e secagem (OLIDEF CZ, ECB Linea, Brasil) permanecendo por 6 horas a 70 °C (Oliveira, 2023). Essa etapa é fundamental devido à natureza higroscópica do PLA, sendo necessária para evitar a absorção de umidade, o que poderia comprometer a qualidade do compósito durante o processamento.

Posteriormente, as concentrações de nanopartículas definidas com base no delineamento experimental (DOE) foram devidamente pesadas, na balança (ACULLA3, L series). As proporções utilizadas, tanto em percentual quanto em massa, estão detalhadas na Tabela 5.

Tabela 5: Peso em percentual e massa dos materiais utilizados na fabricação dos filamentos.

Amostra	NTC (%)	PLA (%)	NTC (g)	PLA (g)
A1	0,2	99,8	0,12	59,88
A2	0,2	99,8	0,12	59,88
A3	0,6	99,4	0,36	59,64
A4	1,0	99,0	0,6	59,4
A5	1,0	99,0	0,6	59,4

As nanopartículas de nanotubos de carbono (NTC) foram incorporadas mecanicamente aos pellets de PLA previamente secos, visando promover uma distribuição homogênea das partículas na matriz polimérica. Para a análise macro da incorporação das partículas de NTC às superfícies dos pellets de PLA, utilizou-se um microscópio digital (Keyence, VHX-600, Japão). Após o processo de mistura, observou-se que as partículas de NTC aderiram às paredes dos pellets de PLA, indicando a dispersão inicial das nanopartículas no material, como pode ser visto na Figura 15.

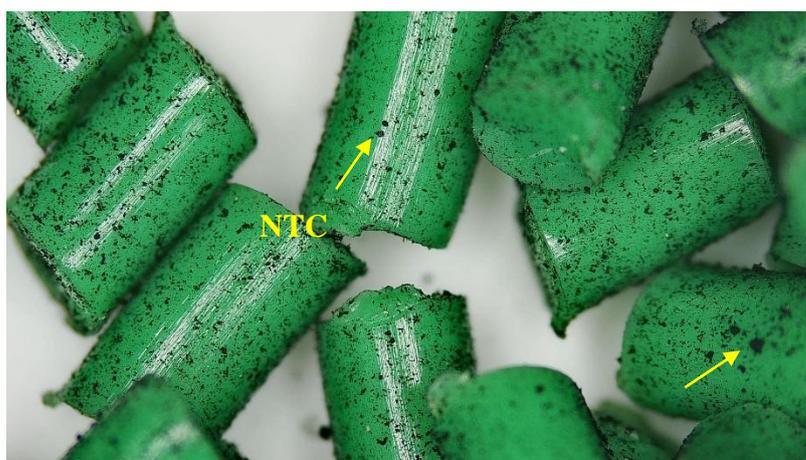


Figura 15: Mistura de PLA/NTC. Aumento de 50x. Fonte: autor.

Devido à disponibilidade limitada de óxido de grafeno (OG), os filamentos contendo este material foram produzidos com base nas melhores combinações de PLA/NTC identificadas na Seção 5.1. Essa abordagem permitiu aproveitar os parâmetros previamente otimizados, assegurando maior eficiência no uso do material e maior comparação entre os nanocompósitos.

As concentrações contendo óxido de grafeno (OG), inicialmente em suspensão aquosa, foram incorporadas ao PLA e, em seguida, submetidas a uma etapa de secagem em estufa a 70 °C por 6 horas, a fim de remover a umidade residual da mistura. Para a análise macro e microscópica da incorporação das partículas de OG às superfícies dos pellets de PLA, utilizou-se um microscópio digital (Keyence, VHX-600, Japão). A Figura 16 ilustra comparativamente os pellets antes e após o processo de secagem, evidenciando a adesão das nanopartículas à matriz polimérica.

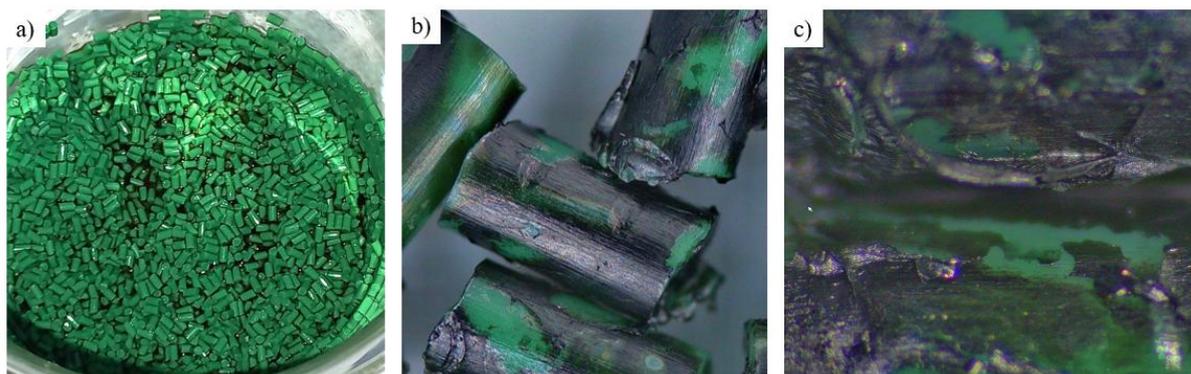


Figura 16: Mistura de PLA/OG; a) mistura antes do processo de secagem; após processo secagem b) ampliação de 50x; c) ampliação de 150X. Fonte: autor.

A etapa seguinte consistiu na fabricação dos filamentos por meio do processo de extrusão. Para isso, utilizou-se uma mini extrusora mono rosca, específica para a produção de filamentos para impressão 3D (AX6LD26MN, AX Plástico, Brasil). Os parâmetros operacionais adotados durante a extrusão estão descritos nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6: Parâmetros de extrusão para produção de filamentos de PLA/NTC.

Amostra	NTC (%)	PLA (%)	Temperatura (°C)	Velocidade da rosca (rpm)
A1	0,2	99,8	190	45
A2	0,2	99,8	230	45
A3	0,6	99,4	210	45
A4	1,0	99,0	190	45
A5	1,0	99,0	230	45

Tabela 7: Parâmetros de extrusão para produção de filamentos de PLA/OG.

Amostra	OG (%)	PLA (%)	Temperatura (°C)	Velocidade da rosca (rpm)
A6	0,2	99,8	190	45
A7	0,2	99,8	230	45

O resfriamento dos filamentos foi realizado em banho de água à temperatura ambiente. Na etapa de extrusão, os filamentos foram continuamente tracionados manualmente, passando pela zona de resfriamento, e posteriormente enrolados para armazenamento (Figura 17). A velocidade de tração na saída da extrusora teve influência direta sobre o diâmetro final dos

filamentos. As médias dos diâmetros obtidos para cada condição experimental, de acordo com as Tabelas 6 e 7, estão apresentadas nas Tabelas 8 e 9. A Figura 18 mostra os filamentos obtidos.



Figura 17: Etapa de extrusão dos filamentos: Fonte: Autor.



Figura 18: Filamentos obtidos do processo de extrusão. Fonte: Autor.

Tabela 8: Diâmetro médio dos filamentos de PLA/NTC, de acordo com as condições de processamento.

Amostra	NTC (%)	PLA (%)	Temperatura (°C)	Diâmetro (mm)
A1	0,2	99,8	190	1,79
A2	0,2	99,8	230	1,74
A3	0,6	99,4	210	1,75
A4	1,0	99,0	190	1,68
A5	1,0	99,0	230	1,79

Tabela 9: Diâmetro médio dos filamentos de PLA/OG, de acordo com as condições de processamento.

Amostra	OG (%)	PLA (%)	Temperatura (°C)	Diâmetro (mm)
A6	0,2	99,8	190	1,76
A7	0,2	99,8	230	1,80

4.4 Caracterização Estrutural

4.4.1 Difração de Raios X

A caracterização estrutural dos materiais precursores foi realizada por difração de raios X (DRX), utilizando o método do pó, com intuito de identificar a estrutura cristalina dos materiais. As análises aconteceram no Instituto Federal do Amazonas – Campus Manaus Centro e foram conduzidas em um difratômetro (Bruker, D2Phaser, Alemanha) operando com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

As medidas foram realizadas no intervalo de 2θ de 5° a 100° , com passo de varredura de $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$. As condições operacionais do equipamento foram mantidas constantes, com corrente de 10 mA e voltagem de 30 kV (Nascimento, 2022). Através da plataforma ICSD web e do software Vesta, foi possível identificar o CIF das estruturas cristalinas do grafite, que foi utilizado como base e dados.

4.5 Caracterização Química

4.5.1 Espectroscopia RAMAN

Foram realizadas análises de espectroscopia Raman nas nanopartículas de óxido de grafeno (OG) e nanotubos de carbono (NTC), com o objetivo de identificar as bandas vibracionais características de cada material e avaliar possíveis defeitos, ordem estrutural e grau de funcionalização.

As análises foram conduzidas na central analítica, da Universidade Federal do Amazonas, utilizando um espectrômetro (XploRA Plus, Horiba Scientific), equipado com detector Sincerity OE e objetiva óptica de 10x (VIS). A excitação foi realizada com laser de 785 nm (configuração Edge), selecionado com o intuito de minimizar efeitos de fluorescência que poderiam interferir na detecção das bandas Raman características.

A potência incidente na amostra foi ajustada por meio de filtro de densidade neutra com 50% de transmissão, de modo a evitar danos térmicos ou degradação das estruturas analisadas.

Foi utilizada uma fenda de entrada (slit) de 100 μm e um orifício (hole) de 500 μm , com grade de difração de 600 linhas/mm (otimizada para 750 nm). A resolução espectral obtida nas medições foi de aproximadamente 10,8 cm^{-1} . A calibração do sistema foi realizada com lâmpada de néon (E-Cal Neon = 0).

4.5.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para identificar os grupos funcionais presentes na estrutura dos materiais foi realizada a Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os espectros na região do infravermelho foram obtidos utilizando o equipamento Espectrômetro FTIR, (Cary 630, Agilent, Estados Unidos). As medidas foram efetuadas na faixa de comprimento de onda de 4000-400 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas (IFAM) – Campus Manaus Distrito Industrial (CMDI)

4.6 Caracterização das Propriedades Térmicas

4.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas tanto nas amostras precursoras quanto nos filamentos obtidos ao longo do presente estudo. Os ensaios foram conduzidos em um analisador térmico (SHIMADZU, TGA-50H, Japão), sob atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo controlado de 50 mL/min. As medições foram realizadas no intervalo de temperatura de 40 $^{\circ}\text{C}$ a 1000 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Para todas as análises, utilizou-se aproximadamente 10 mg de amostra, acondicionada em cadinho de platina.

As análises foram realizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas (IFAM) – Campus Manaus Distrito Industrial (CMDI).

4.7 Manufatura aditiva

Após a extrusão, os filamentos foram submetidos a uma etapa de secagem em estufa a 60 $^{\circ}\text{C}$ por 6 horas, com o objetivo de remover a umidade residual, conforme recomendado por Oliveira (2023).

A fabricação dos corpos de prova foi realizada por Modelagem de Material Fundido (FDM) utilizando uma impressora 3D (Ender 3, 3D LAB, Brasil), localizada no laboratório de

Prototipagem do Instituto de Desenvolvimento Tecnológico - INDT. As especificações técnicas do equipamento utilizado estão apresentadas a seguir:

- Mesa aquecida, possibilitando a impressão de diversos tipos de materiais;
- Área de impressão de 220x220x250mm;
- Temperatura de trabalho: extrusora até 260°C / mesa até 110°C;
- Diâmetro do filamento usado: 1,75mm;
- Diâmetro do bico: 0,1 a 0,8 mm;
- Resolução de impressão máxima: 50 microns (0,05mm);
- Velocidade de impressão: 0 a 180mm/s (recomendada 90mm/s).

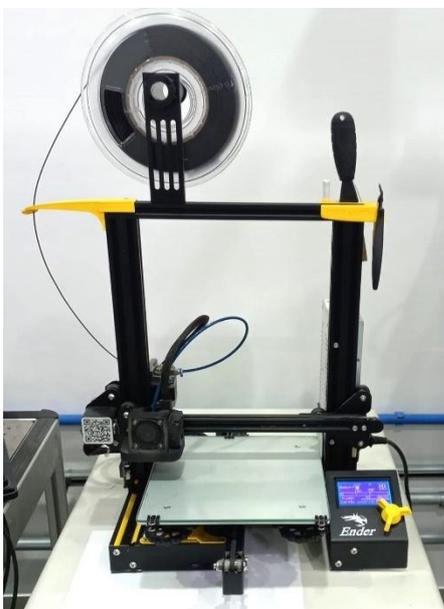


Figura 19: Impressora 3D, utilizada na fabricação dos CP's. Fonte: Autor.

Os corpos de prova foram modelados no software SolidWorks e exportados no formato STL (Standard Tessellation Language), amplamente utilizado em processos de manufatura aditiva. Em seguida, os arquivos foram processados no software Ultimaker Cura, versão 5.7.0, para a etapa de fatiamento (slicing), resultando na geração do código G, necessário para o controle da impressora 3D.

Os corpos de prova foram projetados de acordo com a norma ASTM D638 - 14, utilizando o modelo do tipo V, conforme mencionados nos trabalhos de Dias (2022) e Oliveira (2023). As dimensões e especificações geométricas seguiram estritamente os parâmetros estabelecidos pela norma, assegurando a padronização e a reprodutibilidade dos resultados experimentais, conforme ilustrado nas Figuras 20 e 21.

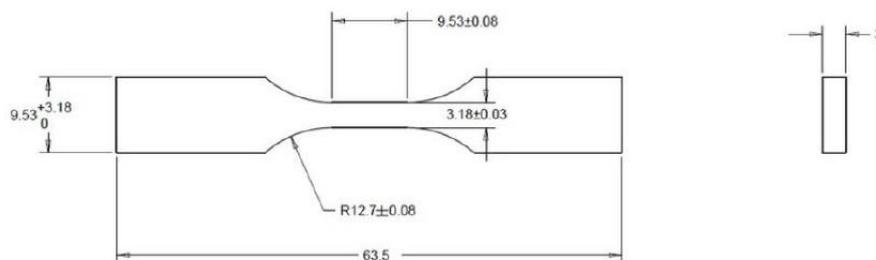


Figura 20: Dimensões dos CP's. Fonte: ASTM D638 - 14

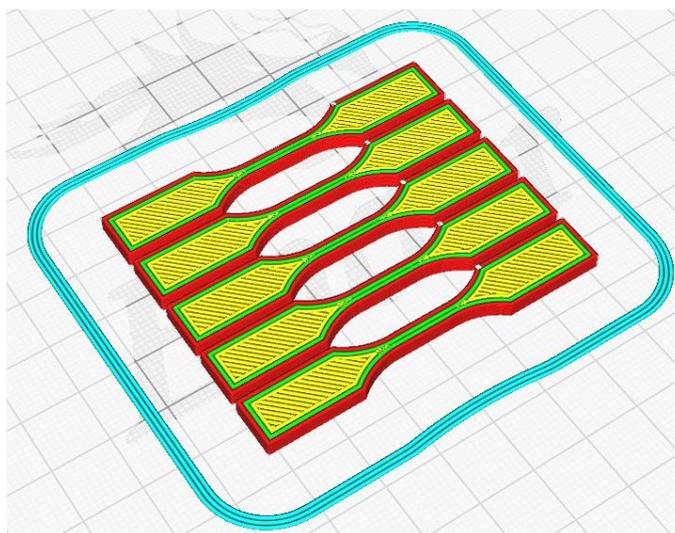


Figura 21: Corpos de prova no software de fatiamento Ultimaker cura 5.7.0. Fonte: Autor.

Inicialmente, foram realizadas impressões utilizando PLA puro, com base em dados da literatura e testes experimentais, a fim de identificar os parâmetros de impressão mais adequados. Para cada condição de densidade especificada na Tabela 10, foram fabricados cinco corpos de prova.

Tabela 10: Características de impressão do PLA

Parâmetros	PLA
Densidade (%)	50, 75 e 100
Velocidade de impressão (mm/s)	50
Temperatura da mesa	45
Temperatura de impressão (°C)	220

Verificou-se que os corpos de prova impressos com 100% de densidade apresentaram desempenho superior nas propriedades mecânicas, conforme evidenciado na Seção 5.5.1. Em função desses resultados, optou-se por fabricar todos os corpos de prova com os filamentos desenvolvidos nesta pesquisa utilizando densidade total (100%).

Adicionalmente, em razão da incorporação de nanopartículas à matriz de PLA, observou-se a necessidade de modificar os valores das temperaturas de impressão, visto que em 220°C (Temperatura do bico extrusor) e 45°C (Temperatura da mesa), as camadas de impressão não eram formadas. Por esse motivo, os parâmetros de temperatura de impressão foram ajustados adequadamente.

Os parâmetros utilizados na impressão dos corpos de prova, das amostras de filamento descritas nas Tabelas 6 e 7, por manufatura aditiva, via tecnologia FDM, estão apresentados na Tabela 11. Exemplo dos corpos de prova produzidos, para cada filamento, pode ser vistos na Figura 22.

Tabela 11: Características de impressão do PLA/NTC e PLA/OG.

Parâmetros	PLA/NTC / PLA/OG
Densidade (%)	100
Velocidade de impressão (mm/s)	50
Velocidade da impressora (mm/s)	65
Temperatura da mesa	50
Temperatura de impressão (°C)	250
Diâmetro do bico (mm)	0.8



Figura 22: Corpos de prova impressos. Identificação de acordo com a Tabelas 6 e 7. Amostras A1-A5 (PLA/NTC) e A6 e A7 (PLA/OG). Fonte: Autor.

4.8 Caracterização das Propriedades Mecânicas

Os ensaios Tração de Dureza foram realizados no laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D), da Escola Superior de Tecnologia – EST/UEA.

4.8.1 Ensaio de Resistência à Tração

Os ensaios foram conduzidos para identificação das propriedades mecânicas das amostras dos filamentos produzidos, conforme os parâmetros estabelecidos pela norma ASTM D638-14, utilizando uma máquina universal de ensaios (Instron, 5984, Estados Unidos) equipada com célula de carga de 150 kN. A velocidade de ensaio foi de 0,5 mm/min, sob temperatura controlada de $23\text{ °C} \pm 3\%$ e umidade relativa de $50\% \pm 10\%$. A Figura 23 ilustra a disposição das amostras durante os ensaios.

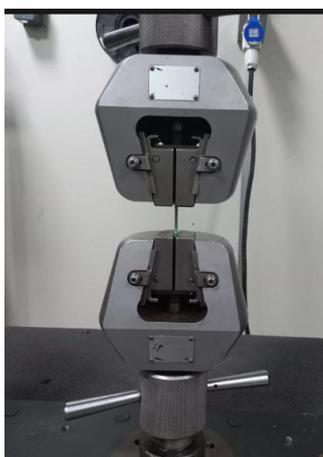


Figura 23: Corpo de prova sendo submetido ao ensaio de Resistência a Tração. Fonte: Autor.

4.8.2 Ensaio Dureza Shore D

O ensaio de dureza Shore D foi conduzido de acordo com a norma ASTM D2240, utilizando um durômetro (MTK-1031, Metrotokyo, Brasil). As medições foram realizadas sob temperatura controlada de $23\text{ °C} \pm 3\%$ e umidade relativa de $50\% \pm 10\%$.

Para cada combinação dos compósitos PLA/NTC e PLA/OG, descritas nas Tabelas 6 e 7, foram realizadas cinco indentações, com espaçamento mínimo de 6 mm entre si, conforme especificado pela norma. A força de aplicação sobre o penetrador foi de $44,5\text{ N} \pm 0,5\text{ N}$, gerada pelo próprio mecanismo de mola do equipamento. O tempo de aplicação em cada ponto foi de 1 segundo. O valor médio das leituras foi adotado como referência da dureza Shore D para cada amostra.

4.9 Caracterização Morfológica

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão foram realizadas no Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos da Universidade do Estado do Amazonas – CMABio. As análises de Microscopia ótica foram realizadas no Laboratório de análise de falhas do INDT.

4.9.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica dos materiais precursores, óxido de grafeno (OG) e nanotubos de carbono (NTC), foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Adicionalmente, também foram analisadas as regiões fraturadas dos corpos de prova das combinações obtidas neste trabalho, após os ensaios de tração, com o objetivo de avaliar a dispersão e a interação das nanopartículas na matriz polimérica.

As análises foram conduzidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JSM - IT500HR, Japão). Para assegurar a condutividade elétrica das amostras e a obtenção de imagens de alta qualidade, todas as superfícies foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro, com espessura entre 15 e 20 nm (Jeol, DII-29010SCTR, Japão). As imagens foram adquiridas sob voltagem de aceleração de 5 kV.

4.9.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para a identificação detalhada da morfologia das nanopartículas de nanotubos de carbono (NTC) e óxido de grafeno (OG), foi empregada a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), que permite uma visualização mais precisa de suas estruturas em escala nanométrica.

As amostras foram depositadas em grades de cobre, previamente recobertas com um filme de carbono amorfo, o que proporciona suporte adequado para observação em alta resolução. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão MET (JEOL, JEM-1400FLASH, Japão), operando a 80 kV.

4.9.3 Microscopia Ótica

Para a realização das análises por Microscopia Ótica, foi utilizada a técnica de Cross Section, onde foram realizados cortes nas seções transversais e posteriormente o lixamento e polimento das amostras dos corpos de prova dos nanocompósitos, com o objetivo de obter uma superfície adequada para observação.

As análises foram conduzidas utilizando um Microscópio Digital (Keyence, VHX-600, Estados Unidos). O principal objetivo desta etapa foi investigar as interfaces de ligação entre as camadas depositadas durante o processo de impressão, bem como identificar a presença de vazios e defeitos estruturais resultantes da fabricação dos corpos de prova.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DOE (Design of Experiments – Planejamento Experimental)

Os resultados obtidos nos ensaios de caracterização mecânica, apresentados na Seção 5.5, foram utilizados como critério para a seleção das combinações mais promissoras de PLA e NTC. A Tabela 12 apresenta os valores de resistência à tração e dureza para cada uma das formulações testadas. Observa-se que as amostras A1 e A2 destacaram-se com os melhores desempenhos mecânicos. Diante disso, essas combinações foram adotadas como base para a fabricação dos filamentos contendo óxido de grafeno (OG) para posterior comparação entre as formulações de PLA/NTC e PLA/OG.

Tabela 12: Propriedades mecânicas das amostras de PLA/NTC conforme as diferentes combinações experimentais.

Amostra	Porcentagem de NTC (%)	Temperatura (°C)	Resistência à tração (MPa)	Dureza Shore D
A1	0,2	190	47,61	70,0
A2	0,2	230	43,49	73,0
A3	0,6	210	36,45	75,0
A4	1,0	190	23,33	72,2
A5	1,0	230	42,09	69,0

5.2 Caracterização Estrutural

5.2.1 Difração de Raios X

De acordo com Callister (2016), o fenômeno da difração ocorre quando uma onda eletromagnética incide sobre um arranjo periódico de obstáculos, cujos espaçamentos são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente. Essa interação promove a dispersão coerente das ondas, resultando em padrões de interferência construtiva e destrutiva, cujas intensidades e posições angulares refletem diretamente a estrutura cristalina do material analisado.

A DRX de pó é uma técnica analítica versátil e não-destrutiva de caracterização microestrutural, sendo considerada uma das ferramentas excepcionais na elucidação detalhada da estrutura cristalográfica e composição química de vários materiais (Nascimento, 2022). Quando os raios X incidem sob a amostra em investigação, eles são dispersos de acordo com a Lei de Bragg, onde "n" representa a ordem da reflexão, que pode ser qualquer número inteiro

(1, 2, 3, ...), desde que seja consistente com o fato de que o seno de θ não pode ultrapassar o valor de 1. Assim, obtém-se uma fórmula simples que relaciona o comprimento de onda dos raios X com o espaçamento interatômico e o ângulo do feixe difratado. Se a Lei de Bragg não for atendida, a interferência será de natureza destrutiva, resultando em um feixe difratado de intensidade muito baixa. É importante frisar que ela deve ser aplicada a nível atômico, pois só assim ela poderá ser novamente aplicada a nível de planos cristalinos. É interessante também notar que, determinar como um átomo irá difratar um feixe de raios-X é um processo probabilístico (CALLISTER, 2016) e (SASAKI, 2000).

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (1)$$

Equação 1 – Lei de Braag

A compreensão da composição química dos materiais é essencial para a elucidação de parâmetros estruturais, tais como a distribuição das posições atômicas na rede cristalina, as distâncias interatômicas e os ângulos de ligação. Esses aspectos estruturais podem ser investigados de forma precisa por meio do Crystallographic Information File (CIF), o qual fornece dados cristalográficos fundamentais para a determinação e análise da estrutura cristalina dos materiais.

O grafeno é um alótropo do carbono constituído por uma única camada de átomos organizados em uma rede bidimensional com geometria hexagonal, na qual cada vértice é ocupado por um átomo de carbono (BRANDÃO et al, 2019) e (DOS SANTOS, 2019).

As Figuras 24 e 25 apresentam a célula unitária presente nas fases cristalinas e o Difratoograma característico do grafite com estrutura hexagonal, respectivamente, enquanto a Tabela 13 relaciona os planos cristalográficos e seus respectivos ângulos de difração (2θ). Esses dados foram utilizados como referência para a identificação dos picos de difração nas amostras analisadas. As intensidades dos picos são expressas em unidades arbitrárias (arb. units), considerando que podem sofrer variações relacionadas ao tempo de aquisição.

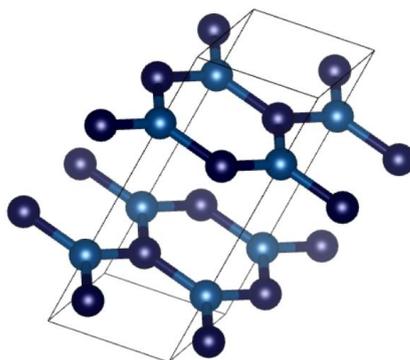


Figura 24: Célula unitária do grafite hexagonal – Software Vesta (ICSD 76767). Fonte: Autor.

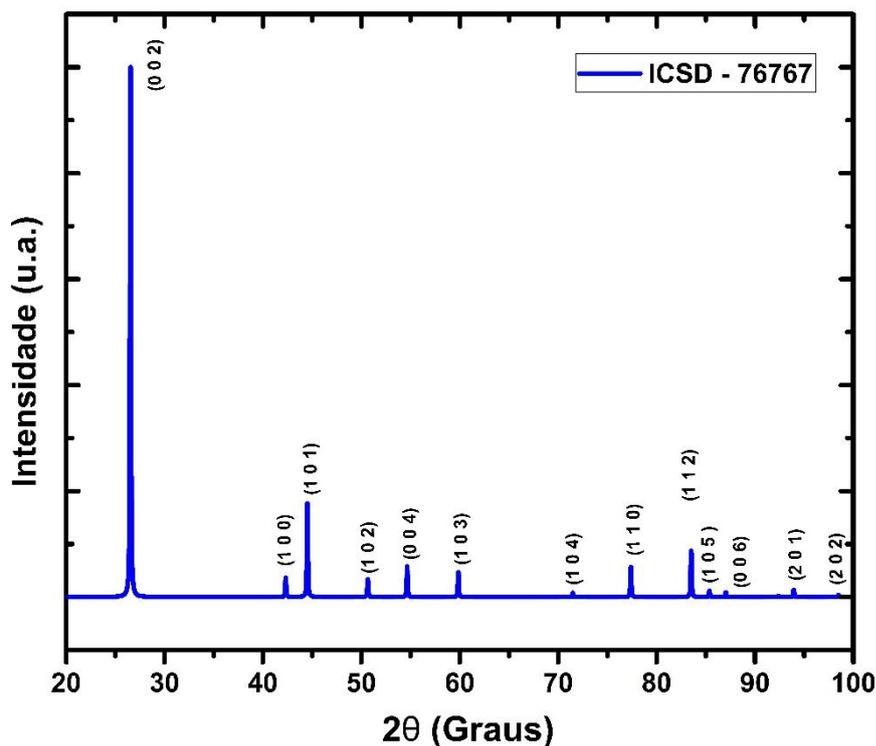


Figura 25: Difratograma do grafite hexagonal. Fonte: Autor.

Tabela 13: Planos equivalentes aos ângulos 2θ (ICSD – 76767).

Plano – índice de Miller (h k l)	2θ
(0 0 2)	26,54071
(1 0 0)	42,32148
(1 0 1)	44,51482
(1 0 2)	50,65829
(0 0 4)	54,67036
(1 0 3)	58,85758
(1 0 4)	71,45893
(1 1 0)	77,39700
(1 1 2)	83,52227
(1 0 5)	85,37238
(0 0 6)	87,04638
(2 0 1)	98,49934

Ao comparar os picos do padrão (ICSD – 76767) com os das amostras de NTC e OG (Figuras 26 e 27), é possível identificar a presença da fase hexagonal, característica desses materiais, além de analisar a largura e o deslocamento dos picos. Isso permite estimar o tamanho dos cristalitos e detectar possíveis alterações estruturais no material.

Em teoria, a espessura de uma única camada de grafeno é de aproximadamente 0,335 nm. No entanto, no óxido de grafeno (GO), os átomos de carbono presentes na estrutura grafênica encontram-se funcionalizados com grupos oxigenados em ambas as faces da lâmina.

Essa funcionalização resulta em um aumento significativo no espaçamento interplanar quando comparado ao grafite, devido à introdução desses grupos funcionais e à consequente alteração da estrutura cristalina (Santana, 2022) e (Nascimento, 2022).

Nas Figuras 26 e 27, observa-se um pico de alta intensidade, nos difratogramas de NTC e OG, respectivamente, de aproximadamente $2\theta = 25,75^\circ$, o qual está associado ao plano cristalino (0 0 2), característico de estruturas gráficas, como nanotubos de carbono e grafeno, ambos com múltiplas camadas. Esse reflexo indica a presença de empilhamento ordenado entre as camadas, típico de materiais com estrutura lamelar semelhante à do grafite (NASCIMENTO, 2022) e (KNUTH, 2022).

O Difratograma de NTC apresentou os picos em $2\theta = 42,32^\circ$, $44,51^\circ$, $50,65^\circ$, $54,67^\circ$ e $77,39^\circ$ que correspondem aos planos (1 0 0), (1 0 1), (1 0 2), (0 0 4) e (1 1 0) respectivamente. Já o OG apresentou os picos em $2\theta = 42,32^\circ$ e $44,51^\circ$, que correspondem aos planos (1 0 0) e (1 0 1) (Nascimento, 2022), (Santana, 2022) e (Knuth, 2022). Os resultados dos difratogramas correspondem com os encontrados na literatura e indicam a presença desses materiais.

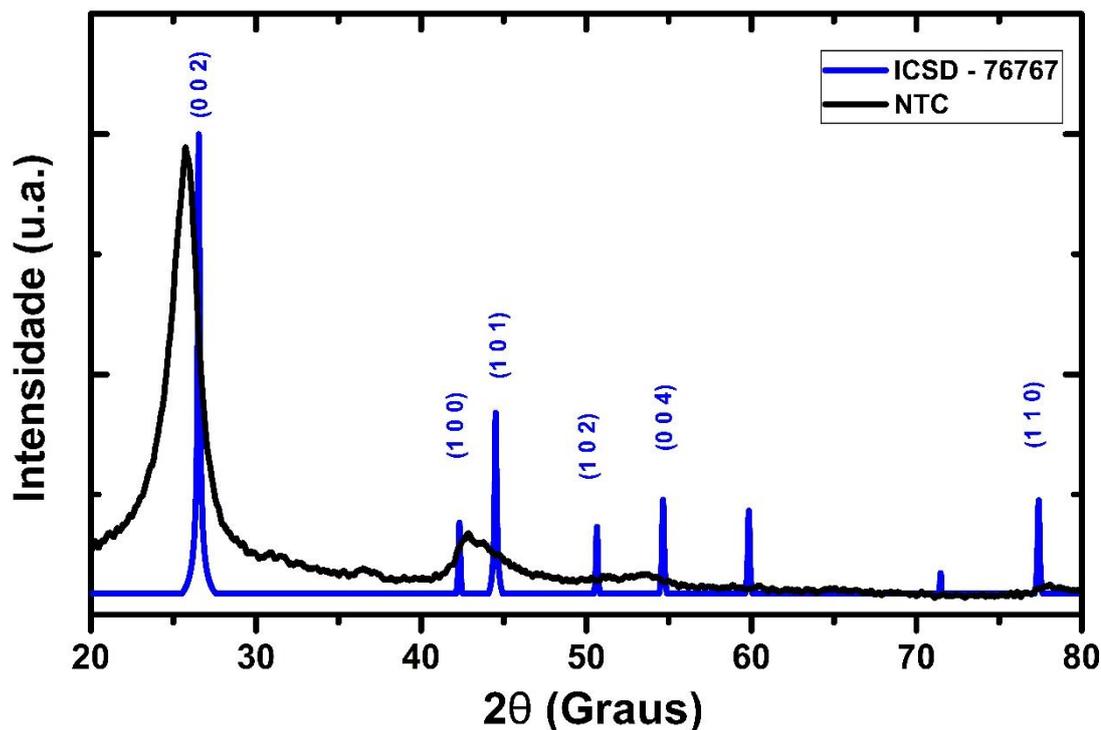


Figura 26: Difratograma do nanotubo de carbono (NTC) e grafite hexagonal. Fonte: Autor.

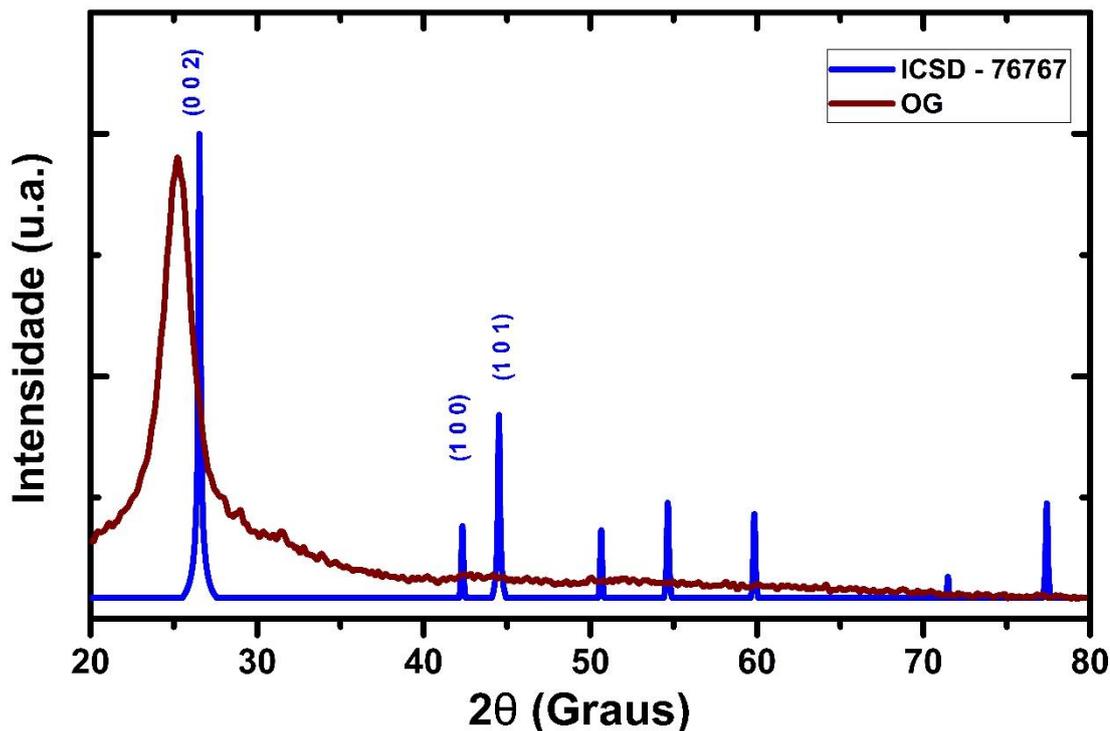


Figura 27: Difratograma do óxido de grafeno (OG) e grafite hexagonal. Fonte: Autor.

A Figura 28, apresenta o Difratograma do poli (ácido láctico), observam-se três picos de difração característicos da fase semicristalina do poli (ácido láctico) (PLA). O pico de maior intensidade está localizado em $2\theta = 16,94^\circ$ e é atribuído ao plano cristalino (0 0 2), representando a principal orientação dos cristais do PLA. Adicionalmente, são identificados dois picos de menor intensidade em $2\theta = 19,3^\circ$ e $22,5^\circ$, correspondentes aos planos (2 0 3) e (1 1 -1), respectivamente, os quais também são comumente associados à fase cristalina do tipo α do PLA (HERRERA et al, 2024) e (NASCIMENTO et al, 2021).

Além desses, destaca-se a presença de um pico adicional em $2\theta = 29,45^\circ$ referente ao plano (0 1 8). O material exibe polimorfismo com três formas cristalinas (α , β e γ), sendo a fase α , de estrutura ortorrômbica ($a = 10,66 \text{ \AA}$; $b = 6,16 \text{ \AA}$; $c = 28,88 \text{ \AA}$), a mais comum, especialmente em regiões amorfas. A fase α' representa uma forma desordenada da α , formada a temperaturas de cristalização inferiores a 145°C (MENEZES, 2023).

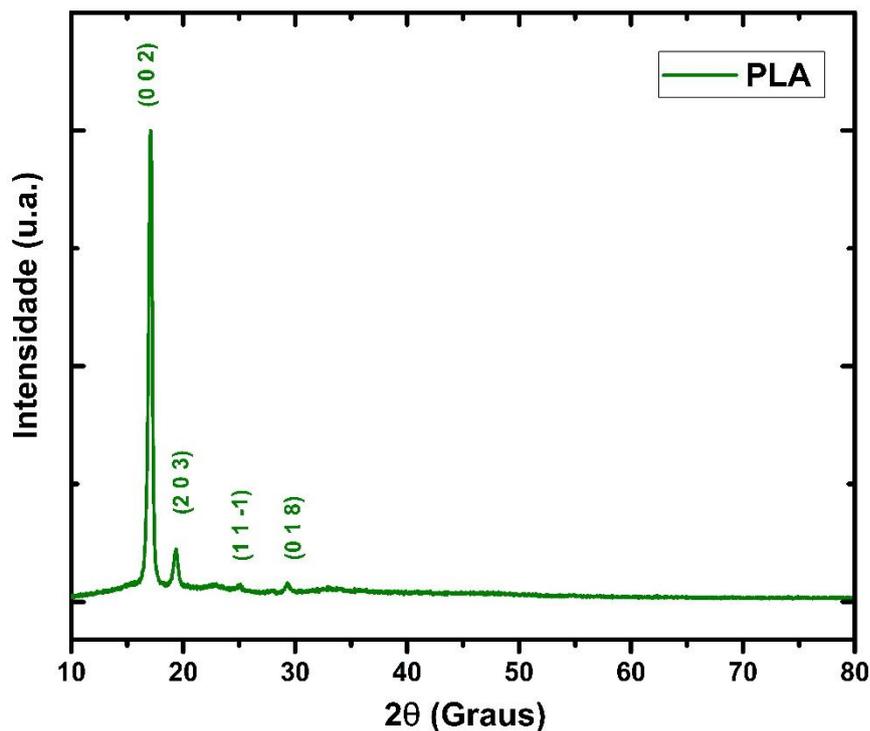


Figura 28: Difratograma do poli (ácido lático). Fonte: Autor.

5.3 Caracterização Química

5.3.1 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia Raman tem se consolidado como uma ferramenta analítica eficaz para a caracterização estrutural de materiais carbonosos, sendo particularmente útil na identificação de defeitos e desordens na estrutura cristalina desses materiais (RUIZ, 2022).

Essa técnica baseia-se na detecção do deslocamento de frequência da luz dispersa após a interação de fótons incidentes com modos vibracionais das moléculas presentes na amostra. Quando um fóton incidente interage com a molécula em um estado vibracional excitado, ocorre a emissão de um fóton disperso com energia modificada, refletindo a energia associada às vibrações moleculares (DE OLIVEIRA, 2023).

O deslocamento no comprimento de onda da luz dispersa depende da composição química das moléculas responsáveis pela dispersão e a intensidade é proporcional à magnitude da mudança na polarização molecular (DE OLIVEIRA, 2023).

Nos espectros Raman de materiais carbonosos, é comum a presença de bandas características entre 1000 e 1800 cm^{-1} , especialmente sob excitação na região do visível ou infravermelho próximo. Essa região espectral inclui, tipicamente, as bandas D ($1320 - 1370\text{ cm}^{-1}$), referente às ligações sp^3 na superfície do nanomaterial saindo do plano da estrutura nanoparticulada, e G ($1530 - 1610\text{ cm}^{-1}$) relacionadas as ligações entre carbonos sp^2 ($\text{C}=\text{C}$),

cujas posições e intensidades fornecem informações valiosas sobre a ordem estrutural, o grau de grafitação e a presença de defeitos na rede de carbono (FILHO, 2022) e (SANTOS, 2023).

Especificamente, a banda D está associada a um modo de espalhamento ativado por defeitos. Essa banda surge devido à quebra da simetria ideal do plano grafítico, sendo ativada por perturbações estruturais, como a presença de átomos de carbono hibridizados em sp^3 , bordas, vacâncias ou outras imperfeições que interrompem a rede contínua de carbonos sp^2 . Dessa forma, a intensidade relativa da banda D serve como um indicador sensível do grau de desordem estrutural e da densidade de defeitos no material carbonoso (RUIZ, 2022) e (MELO, 2023).

Os espectros Raman obtidos para as amostras de NTC (nanotubos de carbono) e OG (óxido de grafeno) estão apresentados nas Figuras 29 e 30, respectivamente.

A amostra de NTC exibiu a banda D com deslocamento Raman em $1310,84\text{ cm}^{-1}$ e intensidade (I_D) de 186,5, enquanto a banda G foi observada em $1588,46\text{ cm}^{-1}$ com intensidade (I_G) de 121,71. A razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) foi de 0,82, indicando uma estrutura relativamente ordenada, com menor concentração de defeitos (MELO, 2023).

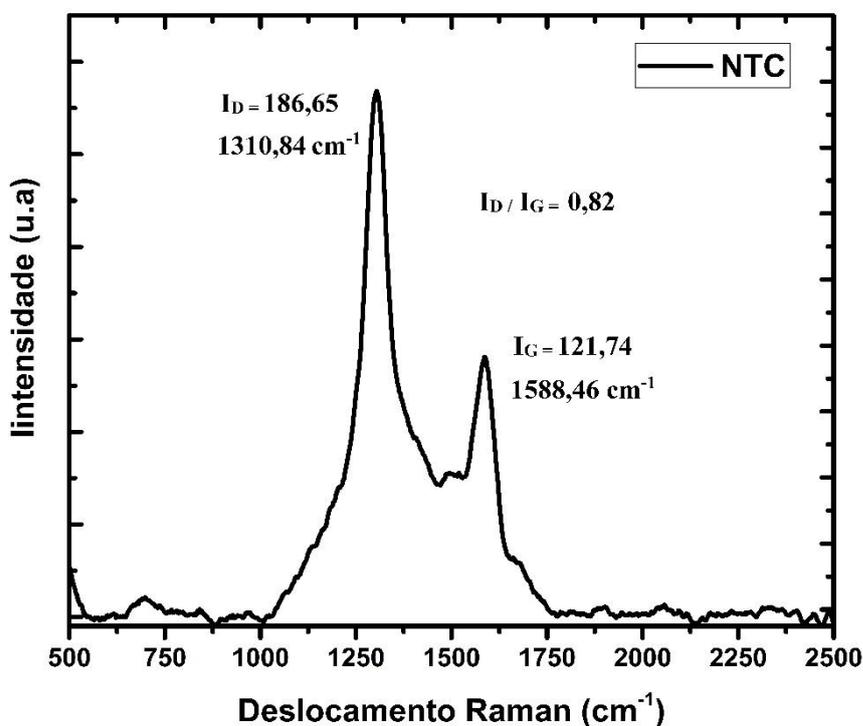


Figura 29: Espectro Raman do nanotubo de carbono. Fonte: Autor.

Por sua vez, a amostra de OG apresentou a banda D em $1370,29\text{ cm}^{-1}$ com intensidade significativamente mais elevada ($I_D = 1088,77$), e a banda G em $1575,74\text{ cm}^{-1}$ com intensidade (I_G) de 643,61. A razão (I_D/I_G) foi de 1,69, sugerindo uma maior densidade de defeitos

estruturais, o que é compatível com a presença de grupos oxigenados e desordem introduzida no plano basal do grafeno durante o processo de oxidação (MELO, 2023).

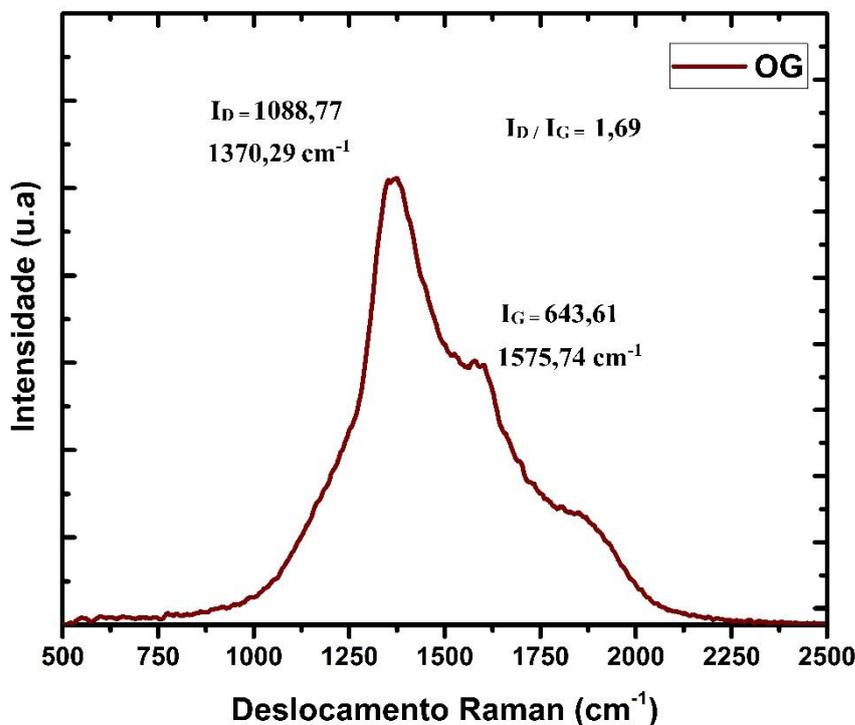


Figura 30: Espectro Raman do óxido de grafeno. Fonte: Autor.

Em ambas as amostras, observa-se que a banda D apresenta maior intensidade que a banda G, refletindo a presença de imperfeições estruturais, e sendo mais visíveis na amostra de OG, conforme evidenciado pela razão (I_D/I_G) superior a 1. Segundo Melo (2023) a razão (I_D/I_G) indica a desordem estrutural da amostra e quanto mais próxima de zero, mais cristalino é o material. Isso é comprovado pelas análises de DRX, descritas na seção 5.2.1, onde o nanotubo de carbono possui mais regiões cristalinas do que o óxido de grafeno.

5.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para caracterizar os modos vibracionais dos materiais, permitindo a identificação de bandas atribuídas a diferentes grupos funcionais presentes nos nanotubos de carbono, no óxido de grafeno e no poli (ácido láctico). A análise de FTIR forneceu informações relevantes sobre as interações químicas entre os componentes, confirmando a presença dos materiais no sistema por meio de suas assinaturas vibracionais típicas.

A Figura 31 apresenta o espectro FTIR referente ao nanotubo de carbono (NTC), no qual se observa uma banda entre 3300 cm^{-1} e 2695 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento da ligação C–H. A banda localizada em 2362 cm^{-1} está relacionada às ligações C–O, enquanto o pico em aproximadamente 1651 cm^{-1} corresponde ao modo de estiramento do grupo C=C. Este pico, de baixa intensidade, indica a presença de oxidação parcial na estrutura do carbono. Além disso, a banda vibracional em torno de 1541 cm^{-1} pode ser associada à presença de grupos carbonila (C=O), indicando possíveis funcionalidades introduzidas na superfície do material (NASCIMENTO, 2022) (MELO, 2023) (FERREIRA, 2019) (YUAN et al,2020).

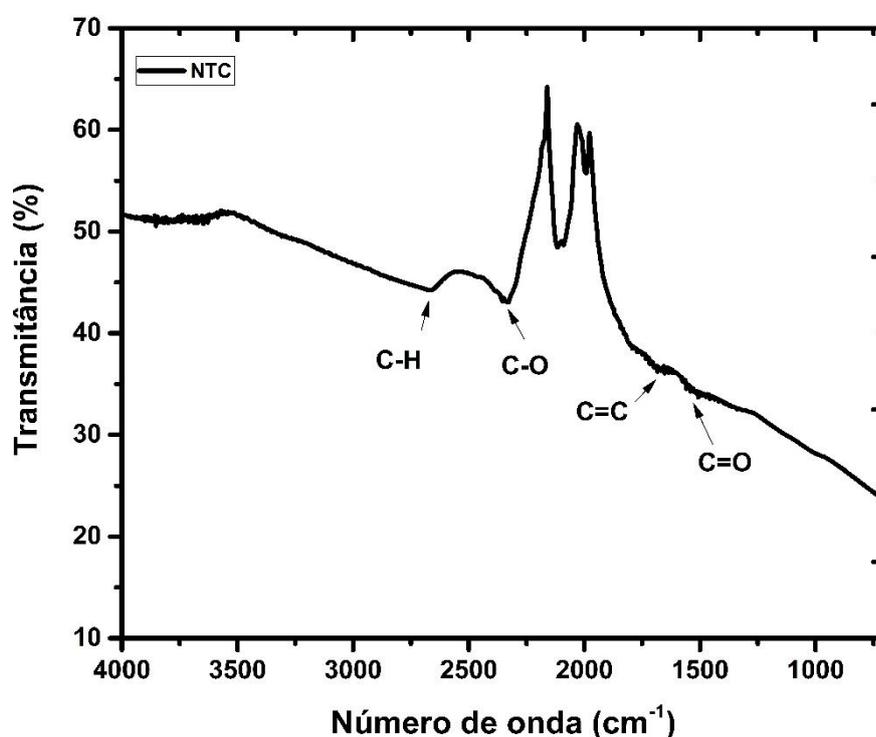


Figura 31: Espectro FTIR do nanotubo de carbono. Fonte: Autor.

Já a Figura 32 mostra o espectro de FTIR do óxido de grafeno (OG), onde se identifica uma banda larga entre 3157 cm^{-1} e 3413 cm^{-1} , característica das vibrações de estiramento da ligação O–H, podendo ser atribuída a grupos hidroxila livres ou envolvidos em interações intermoleculares. A banda observada em 1638 cm^{-1} refere-se ao estiramento do grupo C=C presente em anéis aromáticos típicos da estrutura do grafeno, enquanto os picos em 1221 cm^{-1} e 1078 cm^{-1} são associados às vibrações de estiramento do grupo funcional C–O–C (NASCIMENTO, 2022) (MELO, 2023) (FERREIRA, 2019) (YUAN et al,2020).

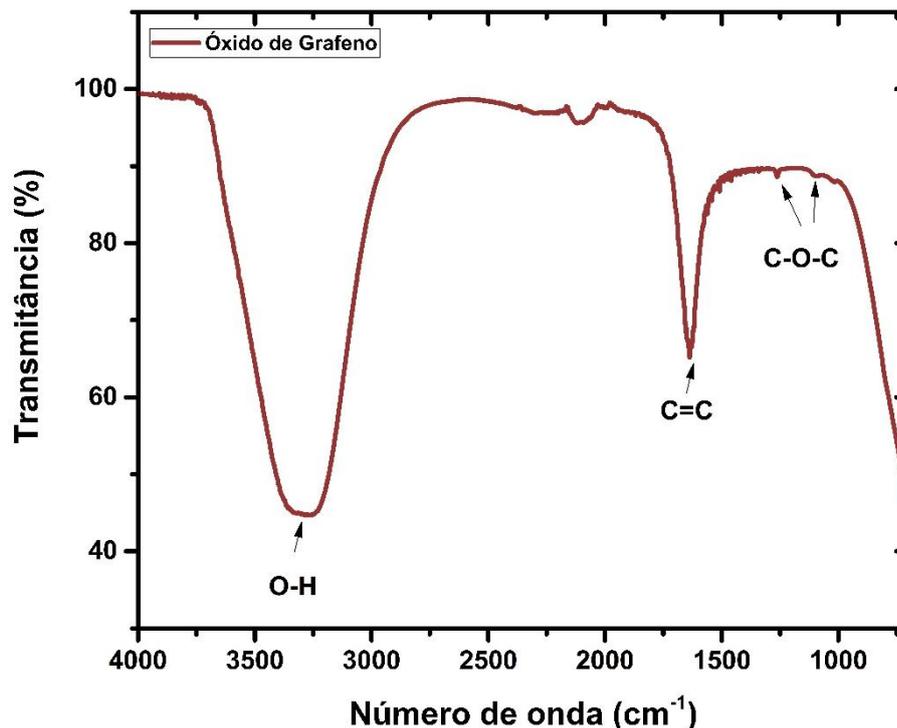


Figura 32: Espectro FTIR do óxido de grafeno. Fonte: Autor.

A Figura 33 mostra o espectro FTIR do PLA, onde são observadas bandas localizadas em 2989 cm^{-1} e 2947 cm^{-1} e correspondem às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C–H dos grupos metila, respectivamente. A banda em 1560 cm^{-1} está relacionada à deformação angular das ligações C–H presentes nos grupos metila e metileno. Adicionalmente, as bandas em 1745 e 1185 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento das ligações C=O e C–O, respectivamente, associadas aos grupos ésteres da cadeia principal do PLA (PAVEZI, 2020).

A presença de uma banda em 1361 cm^{-1} está relacionada à vibração de flexão do grupo C–O–H, enquanto as bandas em 1128 e 1079 cm^{-1} são características das vibrações de estiramento C–O–C, também atribuídas aos grupos ésteres do PLA (MOLDOVAN et al., 2025).

Observa-se que as bandas localizadas entre 1269 cm^{-1} e 1079 cm^{-1} correspondem às deformações do grupo éter C–O–C, enquanto as bandas entre 955 cm^{-1} e 1041 cm^{-1} estão associadas aos modos de oscilação da ligação C–CH₃. Além disso, as bandas identificadas entre 895 cm^{-1} e 865 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento do grupo O–CH–CH₃, indicando a presença dessas funcionalidades características na estrutura do PLA (HERRERA et al, 2024).

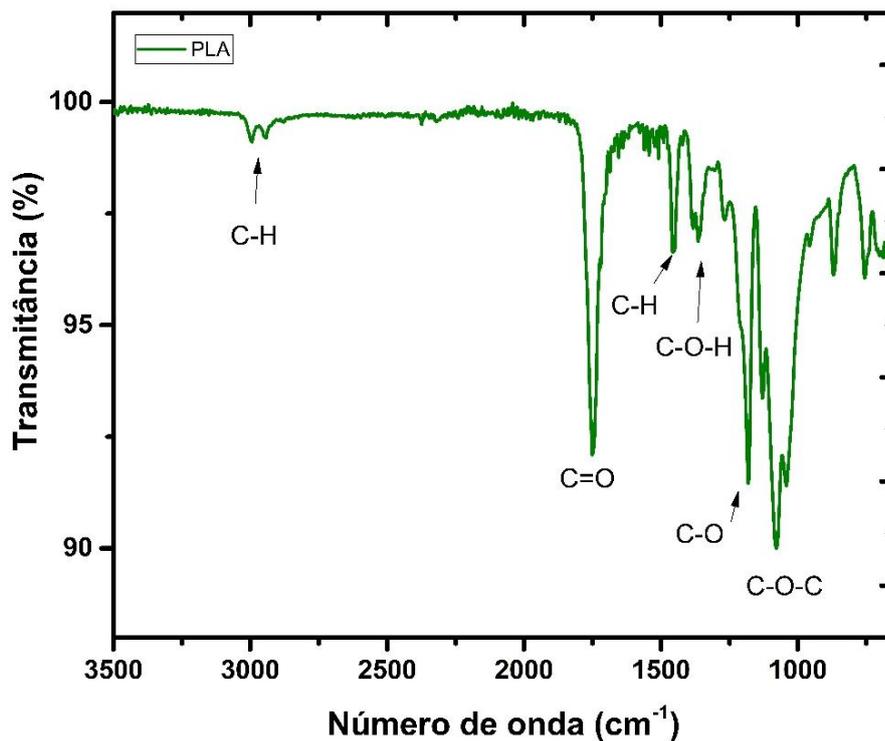


Figura 33: Espectro FTIR do poli (ácido láctico). Fonte: Autor.

A Figura 34 apresenta os espectros FTIR da amostra de PLA e das amostras A1, A2, A6 e A7 que correspondem as formulações de NTC 190°C-0,2%, NTC 230°C-0,2%, OG 190°C-0,2% e OG 230°C-0,2%, respectivamente.

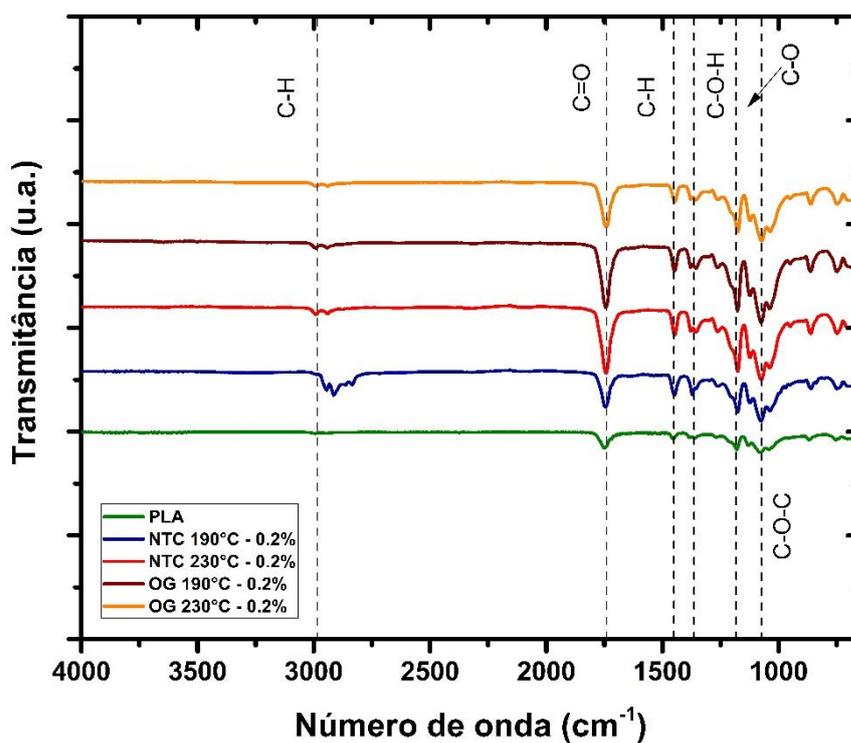


Figura 34: Espectro FTIR do PLA e das amostras A1, A2, A6 e A7. Fonte: Autor.

Os espectros de FTIR das amostras A1, A2, A6 e A7 exibiram bandas características semelhantes às do PLA, indicando que os picos do polímero matriz permanecem predominantes nos nanocompósitos, conforme relatado por Sánchez-Rodríguez et al. (2021). Além disso, observou-se variações na intensidade dos picos, essa mudança na intensidade é atribuída à interação entre as nanocargas e a matriz de PLA (PAZ-GONZÁLEZ et al, 2025).

Ademais, foi identificado um deslocamento da banda simétrica e assimétrica das ligações C–H de 2989 cm^{-1} e 2947 cm^{-1} para 2925 e 2840 cm^{-1} , na amostra A1, o que indica a interação entre o PLA e os nanotubos de carbono (PAZ-GONZÁLEZ et al, 2025).

5.4 Caracterização das Propriedades Térmicas

5.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

Para uma análise comparativa entre os nanomateriais carbonosos de NTC e OG, foram obtidas as curvas de TG e DTG destes materiais.

A análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) dos nanotubos de carbono (NTCs), Figura 35, revelou quatro regiões térmicas distintas associadas a diferentes processos de degradação e perda de massa. Na primeira região, observada a aproximadamente $73,70^{\circ}\text{C}$, ocorre uma perda de massa de 2,5%, atribuída à eliminação de água fisicamente adsorvida na superfície dos nanotubos. A segunda região, com pico em torno de 270°C e perda de massa de 5,51%, está relacionada à decomposição de grupos funcionais oxigenados introduzidos durante processos de funcionalização química. A terceira região, com evento máximo de perda de massa a 520°C , pode ser associada à decomposição preferencial de fragmentos oxigenados mais estáveis, ainda presentes na estrutura dos NTCs. Por fim, a quarta região, iniciando-se em $780,90^{\circ}\text{C}$, corresponde ao início da degradação térmica da estrutura grafítica dos nanotubos, conforme observado por Perdigão (2021) e Alzate, et al. (2021).

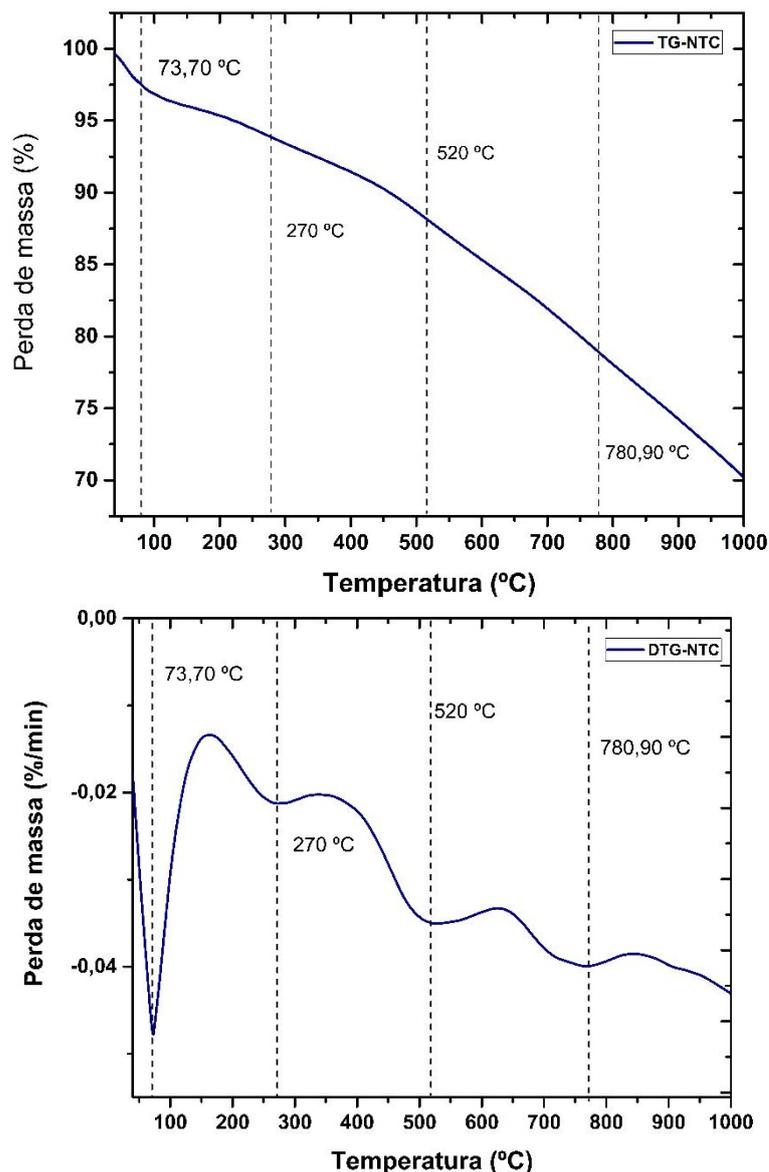


Figura 35: Curvas de TG e DTG para nanotubo de carbono. Fonte: Autor.

Nas análises térmicas para óxido de grafeno (OG), Figura 36, observa-se que na primeira região térmica, em aproximadamente 59,97°C, ocorre uma perda de massa de 4,78%, atribuída principalmente à eliminação de moléculas de água na superfície do OG. Esta região inicial se estende até o início da segunda, na qual ocorre a decomposição de grupos funcionais oxigenados, introduzidos durante o processo de oxidação do grafite. Na segunda região, observa-se um evento bem definido na curva DTG com pico a aproximadamente 149 °C, associado à degradação de grupos oxigenados de menor estabilidade térmica, como grupos carboxílicos, e à decomposição de grupos oxigenados mais estáveis. Esta etapa representa a maior parte da perda de massa, totalizando 97,98%, indicando a remoção substancial de oxigênio da estrutura. Por fim, verifica-se que a decomposição térmica do OG ocorre por volta de 168 °C (PERDIGÃO, 2021) (OLIVEIRA et al., 2022).

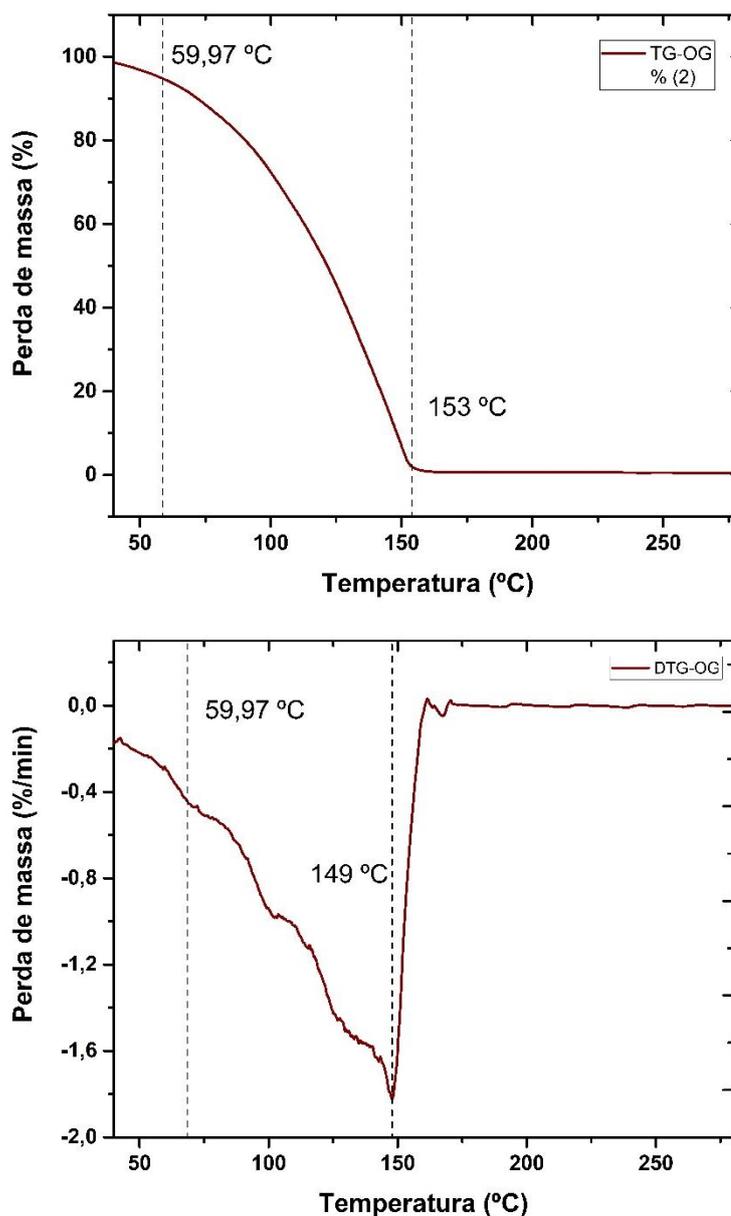


Figura 36: Curvas de TG e DTG para óxido de grafeno. Fonte: Autor.

Os ensaios de TGA observados na Figuras 37, foram realizados com o objetivo de caracterizar o efeito da adição das nanopartículas de NTC e OG na matriz de PLA. Foram usados apenas as amostras A1, A2, A6 e A7, com especificações de composição de fabricação descritas nas Tabelas 6 e 7 da seção 4.3, para comparação entre os materiais nanocompósitos.

É possível observar que todas as amostras avaliadas apresentaram apenas um único evento de perda de massa, ocorrendo entre 334 e 432 °C, comportamento compatível com o padrão de degradação da matriz de PLA.

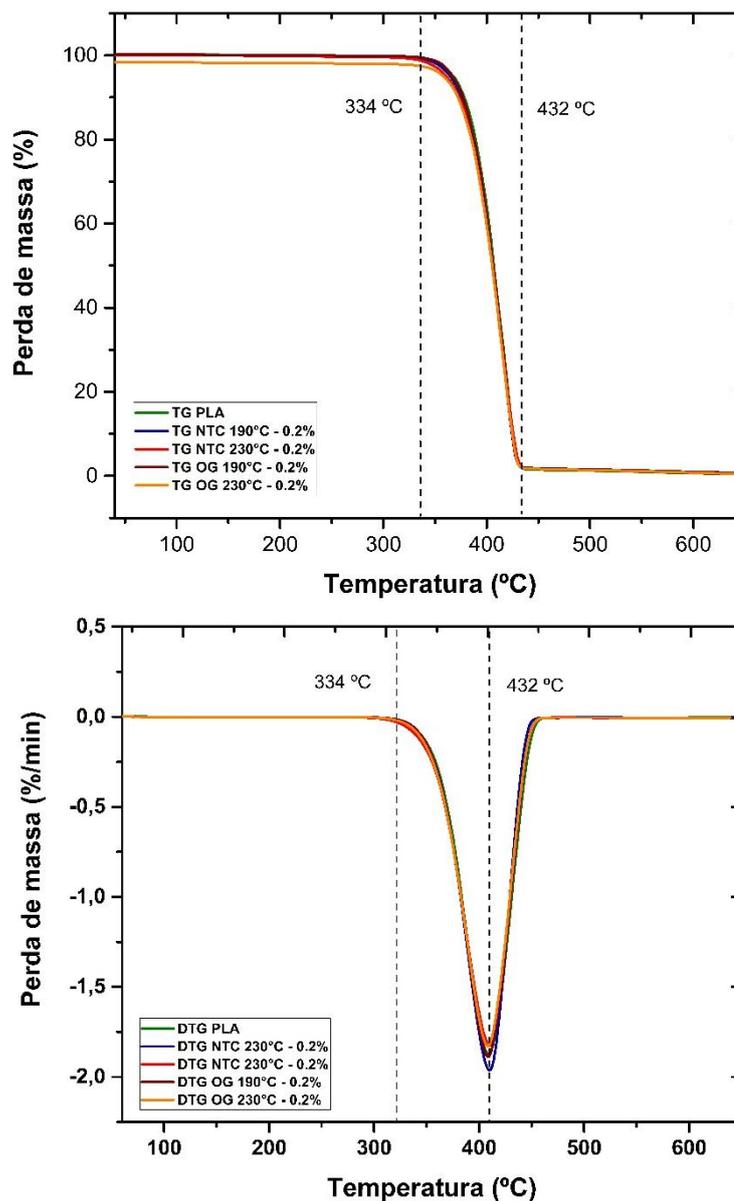


Figura 37: Curvas de TG e DTG para amostras A1, A2, A6 e A7. Fonte: Autor.

As análises termogravimétricas revelaram que, no primeiro estágio térmico, até aproximadamente 334 °C, não há perda significativa de massa para as amostras analisadas. No segundo estágio, observa-se uma perda de massa em torno de 98,0%, comum a todas as amostras, com um pico exotérmico localizado a 432 °C, atribuído à decomposição de grupos funcionais oxigenados mais estáveis, com formação de produtos voláteis como CO e CO₂ (Perdigão, 2021) (Alzate, et al, 2021) (Oliveira, et al,2022). O estágio final de decomposição térmica ocorre por volta de 439 °C, conforme reportado por Moldovan, et al. (2025).

É importante destacar que nenhuma das amostras apresentou perda de compostos em faixas de temperatura mais baixas, tampouco indicativos de instabilidade térmica precoce, o que confirma que, nas condições experimentais adotadas, não houve degradação da matriz polimérica de PLA. Esses resultados são consistentes com os dados obtidos nas análises de

FTIR, conforme observado por Nascimento (2022), Moldovan, et al (2025) e Herrera et al. (2024).

Dessa forma, conclui-se que a incorporação de nanopartículas nas amostras não comprometeu as propriedades térmicas do PLA, uma vez que os eventos de degradação identificados nas amostras contendo nanotubos de carbono (NTC) e óxido de grafeno (OG) ocorrem em faixas entre 59 °C e 510 °C. Acima de 500 °C, inicia-se o estágio final de degradação térmica, conforme indicado na literatura consultada.

5.5 Caracterização Propriedades Mecânicas

5.5.1 Ensaio de Resistência a Tração

5.5.1.1 Resultados preliminares para aplicação no DOE

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em corpos de prova de PLA puro, variando-se a densidade de preenchimento entre 50%, 75% e 100%, com o objetivo de identificar a condição que proporciona o melhor desempenho mecânico. A partir dessa análise, buscou-se definir a densidade de impressão ideal a ser aplicada posteriormente nas amostras contendo nanopartículas.

A partir da análise dos resultados apresentados na Tabela 14, observa-se que os corpos de prova, com 100% de densidade de preenchimento, demonstraram as melhores propriedades mecânicas, no geral, com destaque para o módulo de elasticidade.

Tabela 14: Propriedades Mecânicas do PLA com 50%, 75 e 100% de densidade.

Amostra	Tensão à tração em Resistência à tração [MPa]	Módulo de Elasticidade [MPa]	Carga máxima [N]
PLA - 50%	40,59	360,41	301,44
PLA - 75%	47,50	424,88	455,33
PLA - 100%	47,23	460,77	454,38

Posteriormente foram realizados os ensaios de resistência à tração nas amostras confeccionadas, a partir dos filamentos de PLA com as nanopartículas de NTC e OG com combinações descritas nas Tabelas 6 e 7.

Os ensaios de resistência à tração foram conduzidos com o objetivo de avaliar o comportamento mecânico dos nanocompósitos obtidos após a incorporação de nanotubos de carbono (NTC) e óxido de grafeno (OG) à matriz polimérica. A análise visa compreender a influência da adição das nanopartículas nas propriedades mecânicas do material final.

A Tabela 15 apresenta os valores de resistência à tração obtidos para as amostras A1, A2, A3, A4 e A5. Observa-se que as amostras A1 e A2 apresentaram os melhores desempenhos mecânicos, indicando que as combinações mais eficientes de porcentagem em massa de NTC e temperatura de processamento no delineamento experimental (DOE) correspondem a 0,2% de NTC e temperaturas de 190 °C e 230 °C, respectivamente.

Essas mesmas condições de formulação e processamento foram utilizadas na produção dos nanocompósitos de PLA/OG, conforme descrito na Tabela 7, com o intuito de permitir uma comparação direta entre os diferentes nanocompósitos fabricados, possibilitando uma análise mais aprofundada do efeito das variáveis sobre as propriedades mecânicas do sistema.

Tabela 15: Resistência à tração - PLA/NTC conforme as diferentes combinações experimentais.

Amostra	Porcentagem de NTC (%)	Temperatura (°C)	Resistência à tração (MPa)
A1	0,2	190	47,61
A2	0,2	230	43,49
A3	0,6	210	36,45
A4	1,0	190	23,33
A5	1,0	230	42,09

Os valores mais baixos de resistência à tração observados nas amostras A3, A4 e A5 estão relacionados à quantidade de nanopartículas incorporadas à matriz polimérica. A adição excessiva de nanotubos de carbono (NTCs) pode favorecer a formação de aglomerados, o que compromete a dispersão homogênea no material. Esses aglomerados atuam como pontos de concentração de tensão, o que pode iniciar mecanismos de falha prematura e, conseqüentemente, reduzir a integridade mecânica do compósito (SANTOS, 2023).

5.5.1.2 Comparação dos desempenhos mecânicos dos nanocompósitos PLA/NTC e PLA/OG no Ensaio de Tração

Com base nas considerações sobre o efeito da concentração de nanopartículas na matriz polimérica, foram analisados os valores de carga máxima, resistência à tração e módulo de elasticidade do PLA e dos nanocompósitos de PLA/NTC (amostras A1 e A2) e PLA/OG (amostras A6 e A7). Para cada formulação, cinco corpos de prova foram impressos, cujos dados embasaram a análise comparativa do desempenho mecânico entre os materiais testados.

Os resultados dos valores de carga máxima para as amostras de PLA e PLA/NTC estão descritos na Figura 38 e na Tabela 16. É possível observar que a amostra A1 teve um leve aumento quando comparada a amostra de PLA, com valores de 461,43 N e 450,62 N, respectivamente. Além disso, possui um valor relativamente maior quando comparada a amostra A2.

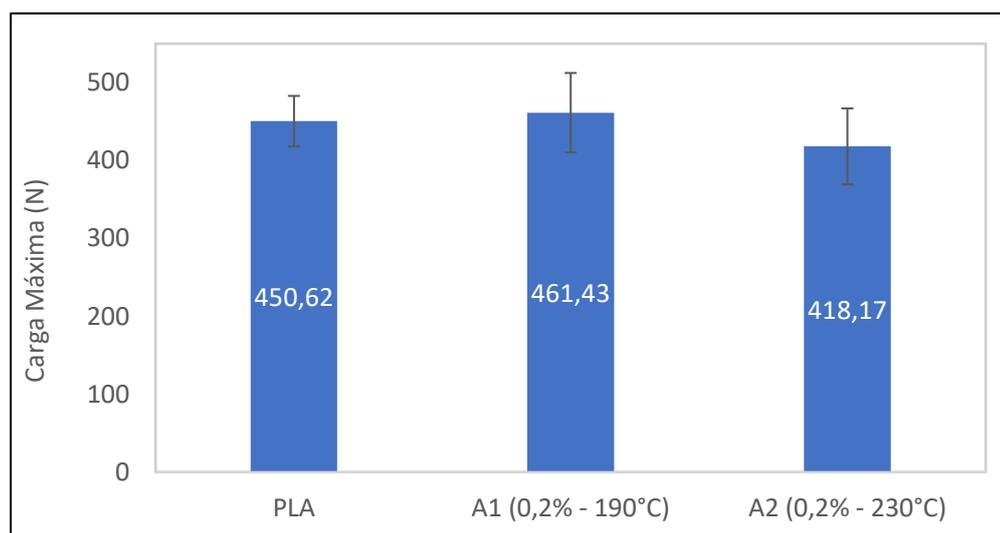


Figura 38: Cargas máximas das amostras de PLA e PLA/NTC. Fonte: Autor.

Tabela 16: Carga máxima (N), aplicada no ensaio de tração das amostras PLA/NTC.

Carga Máxima (N)		
Amostra	Média	Desvio Padrão
PLA	450,62	32,36
A1 (0,2% - 190°C)	461,43	51,05
A2 (0,2% - 230°C)	418,17	48,82

A Figura 39 e a Tabela 17 apresentam os valores de resistência à tração (MPa) das amostras de PLA puro e dos nanocompósitos PLA/NTC. Verifica-se que as amostras PLA e A1 exibiram valores semelhantes de resistência à tração, indicando que a adição de 0,2% de NTC, não comprometeu essa propriedade mecânica da matriz polimérica. Por outro lado, a amostra A2, apresentou uma redução na resistência à tração em relação ao PLA puro.

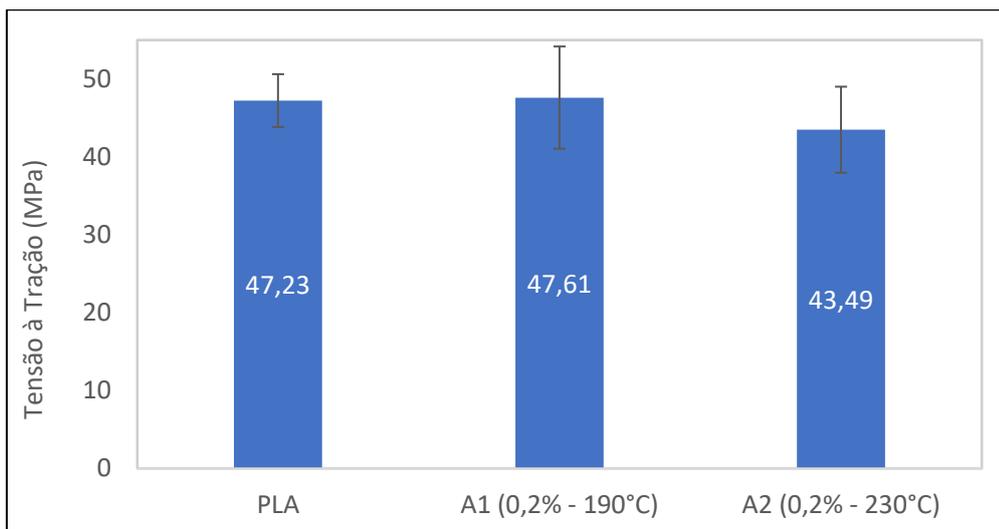


Figura 39: Resistência à tração (MPa) das amostras de PLA e PLA/NTC. Fonte: Autor.

Tabela 17: Tensão à Tração (MPa), aplicada no ensaio de tração das amostras PLA/NTC.

Tensão à Tração (MPa)		
Amostra	Média	Desvio Padrão
PLA	47,23	3,39
A1 (0,2% - 190°C)	47,61	6,57
A2 (0,2% - 230°C)	43,49	5,52

A Figura 40 e Tabela 18 apresentam os resultados do módulo de elasticidade (GPa) para as amostras de PLA puro e PLA/NTC. Observa-se que as amostras A1 e A2 apresentaram valores idênticos de módulo (0,95 GPa), ambos inferiores ao valor obtido para o PLA puro, indicando uma redução na rigidez do material após a incorporação das nanopartículas de NTC.

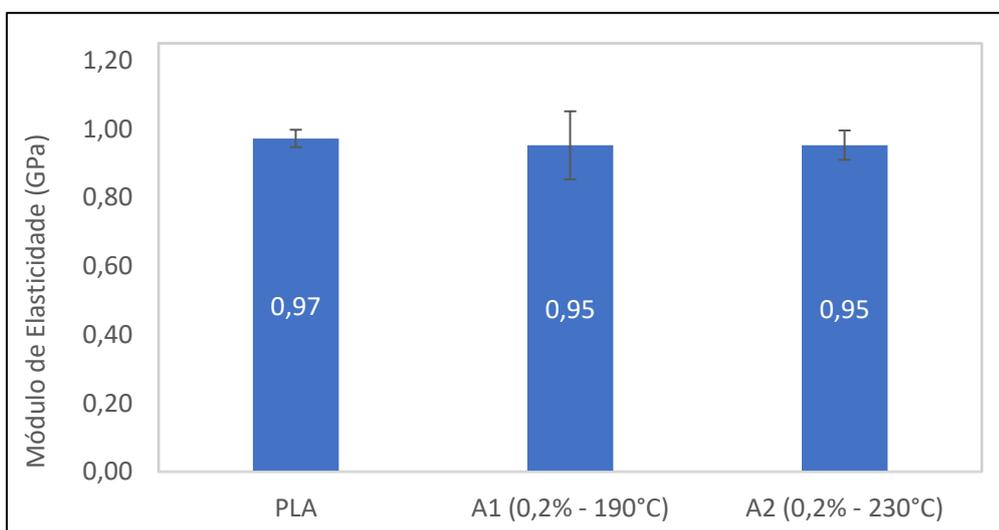


Figura 40: Módulo de elasticidade (GPa) das amostras de PLA e PLA/NTC. Fonte: Autor.

Tabela 18: Módulo de elasticidade (GPa), aplicada no ensaio de tração das amostras PLA/NTC.

Módulo de elasticidade (GPa)		
Amostra	Média	Desvio Padrão
PLA	0,97	0,03
A1 (0,2% - 190°C)	0,95	0,10
A2 (0,2% - 230°C)	0,95	0,04

Embora a concentração de NTC tenha se mantido constante entre A1 e A2, a diferença na temperatura de processamento foi determinante para os comportamentos mecânicos apresentados. De maneira geral, os resultados sugerem que a adição de NTCs, por si só, não promoveu melhorias significativas nas propriedades, entretanto, a temperatura de processamento influenciou diretamente as propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Tal comportamento pode estar relacionado à possível degradação térmica da matriz polimérica (PLA) em temperaturas mais elevadas e à variação na dispersão das nanopartículas durante o processamento, fatores que impactam a capacidade de transferência de carga entre a matriz e a fase de reforço.

As Figuras 41, 42 e 43 e Tabelas 19, 20 e 21, a seguir, apresentam os valores de carga máxima (N), resistência à tração (MPa) e módulo de elasticidade (GPa), respectivamente, para as amostras de PLA puro e dos nanocompósitos PLA/OG.

Observa-se que as amostras A6 e A7 apresentaram valores similares de carga máxima, sendo 370,23 N para A6 e 373,15 N para A7. No entanto, ambos os valores foram inferiores ao registrado para o PLA puro (450,62 N), indicando uma redução na capacidade de resistência à carga máxima com a adição de óxido de grafeno (OG).

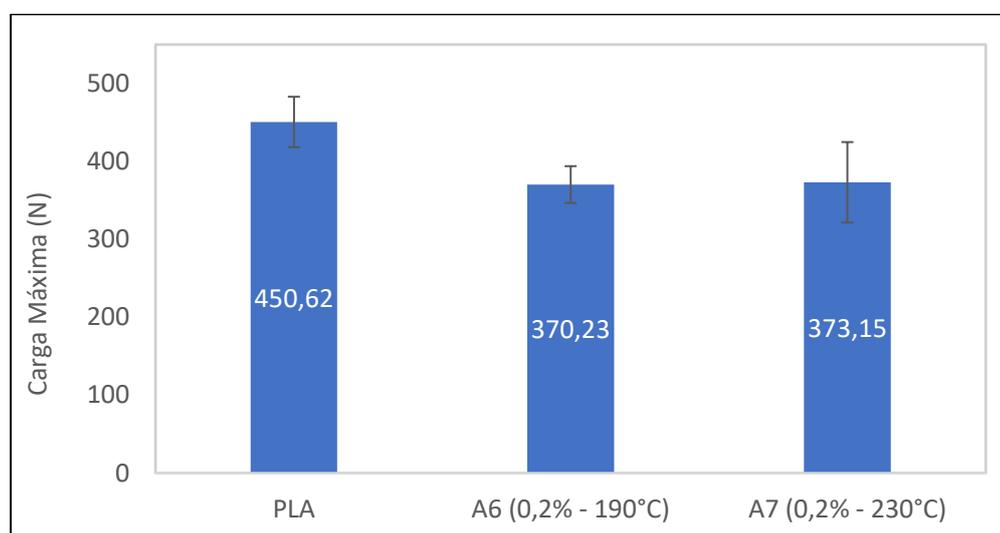


Figura 41: Carga máxima das amostras de PLA e PLA/OG. Fonte: Autor.

Tabela 19: Carga máxima (N), aplicada no ensaio de tração das amostras PLA/OG.

Carga Máxima (N)		
Amostra	Média	Desvio Padrão
PLA	450,62	32,36
A6 (0,2% - 190°C)	370,23	23,66
A7 (0,2% - 230°C)	373,15	51,63

Esse mesmo comportamento foi observado para a resistência à tração e o módulo de elasticidade, nos quais as amostras contendo OG também apresentaram desempenhos inferiores em comparação ao PLA puro. Esses resultados sugerem que, nas condições avaliadas, a incorporação de OG não proporcionou melhorias nas propriedades mecânicas do compósito, podendo indicar problemas de dispersão, interação limitada entre a matriz e o reforço, ou até mesmo efeitos adversos do processamento.

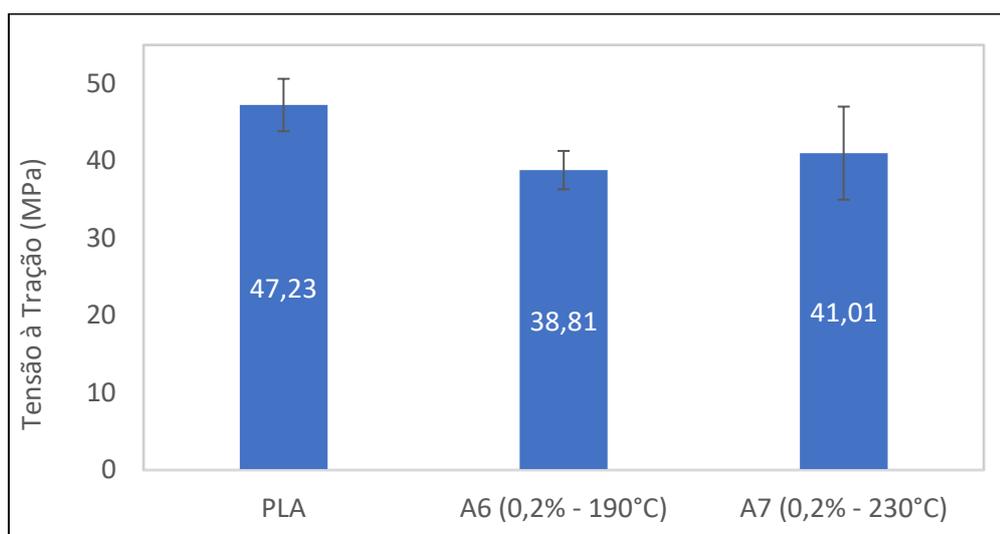


Figura 42: Resistência à tração (MPa) das amostras de PLA e PLA/OG. Fonte: Autor.

Tabela 20: Tensão à Tração (MPa), aplicada no ensaio de tração das amostras PLA/OG.

Tensão à Tração (MPa)		
Amostra	Média	Desvio Padrão
PLA	47,23	3,39
A1 (0,2% - 190°C)	38,81	2,48
A2 (0,2% - 230°C)	41,01	6,02

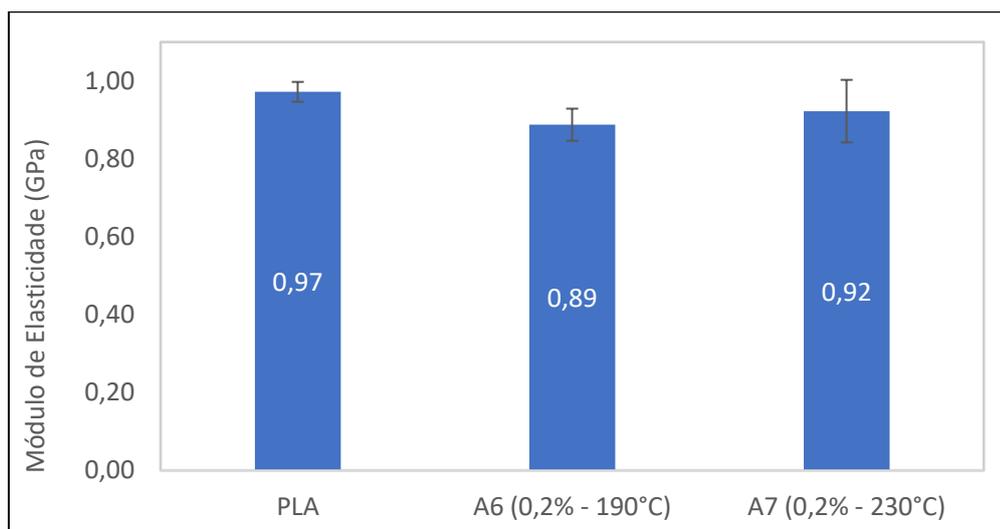


Figura 43: Módulo de elasticidade (GPa) das amostras de PLA e PLA/OG. Fonte: Autor.

Tabela 21: Módulo de elasticidade (GPa), aplicada no ensaio de tração das amostras PLA/OG.

Módulo de elasticidade (GPa)		
Amostra	Média	Desvio Padrão
PLA	0,97	0,03
A1 (0,2% - 190°C)	0,89	0,04
A2 (0,2% - 230°C)	0,92	0,08

5.5.2 Ensaio de Dureza Shore D

Os ensaios de Dureza Shore D foram realizados com o objetivo de complementar a análise do comportamento mecânico dos nanocompósitos obtidos pela incorporação de nanotubos de carbono (NTC) e óxido de grafeno (OG) à matriz de PLA.

A Figura 44 e a Tabela 22 apresentam os valores de dureza Shore D para as amostras A1, A2, A3, A4 e A5 (PLA/NTC). Esses resultados serviram como base para a seleção das condições utilizadas na produção dos filamentos de PLA/OG no delineamento experimental (DOE), conforme descrito anteriormente.

Verifica-se que os valores de dureza das amostras de PLA/NTC apresentaram pequenas variações em relação ao PLA puro, indicando que a adição de NTCs, nas concentrações e condições avaliadas, não comprometeu a dureza superficial da matriz polimérica.

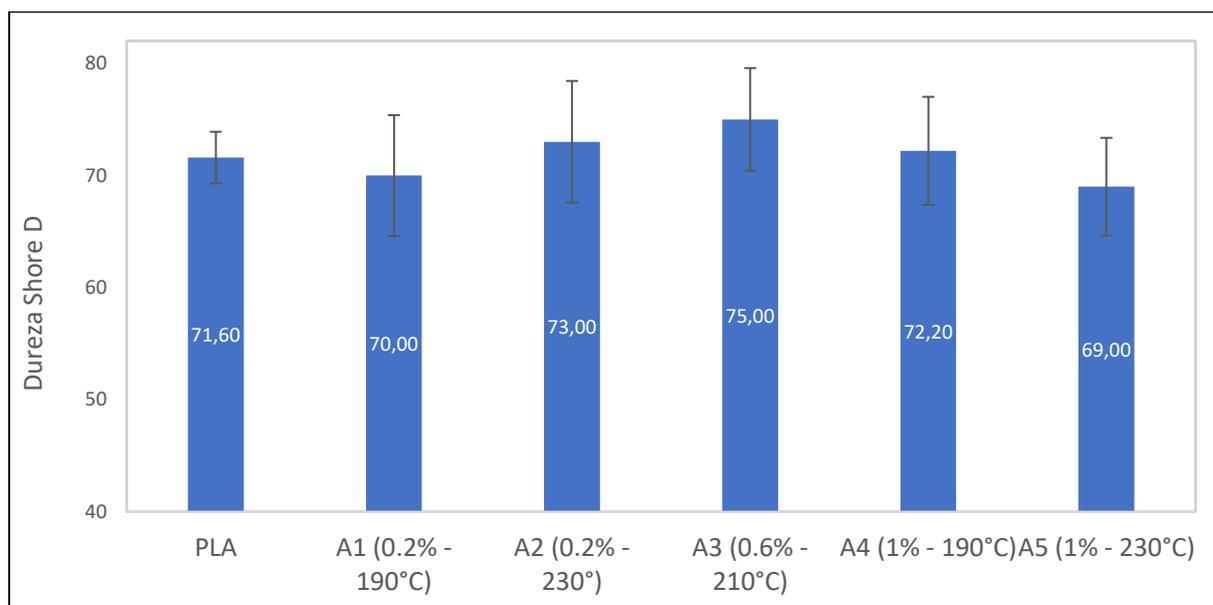


Figura 44: Dureza Shore D do PLA e PLA/NTC conforme as diferentes combinações experimentais. Fonte: Autor.

Tabela 22: Dureza Shore D, aplicada no ensaio de dureza das amostras PLA/NTC.

Dureza Shore D		
Amostra	Média	Desvio Padrão
PLA	71,60	2,30
A1 (0,2% - 190°C)	70,00	5,39
A2 (0,2% - 230°C)	73,00	5,43
A3 (0,6% - 210°C)	75,00	4,58
A4 (1,0% - 190°C)	72,20	4,82
A5 (1,0% - 230°C)	69,00	4,36

A Figura 45 Tabela 23 apresentam os resultados de Dureza Shore D para as amostras de PLA puro e dos nanocompósitos PLA/OG. Observa-se que os valores obtidos para as amostras contendo óxido de grafeno foram muito próximos ao do PLA puro, indicando que, nas condições de processamento adotadas, a incorporação de OG não promoveu alterações significativas na dureza do material. Esse comportamento sugere que a adição de OG, não afetou de forma expressiva a resistência superficial à endentação da matriz polimérica.

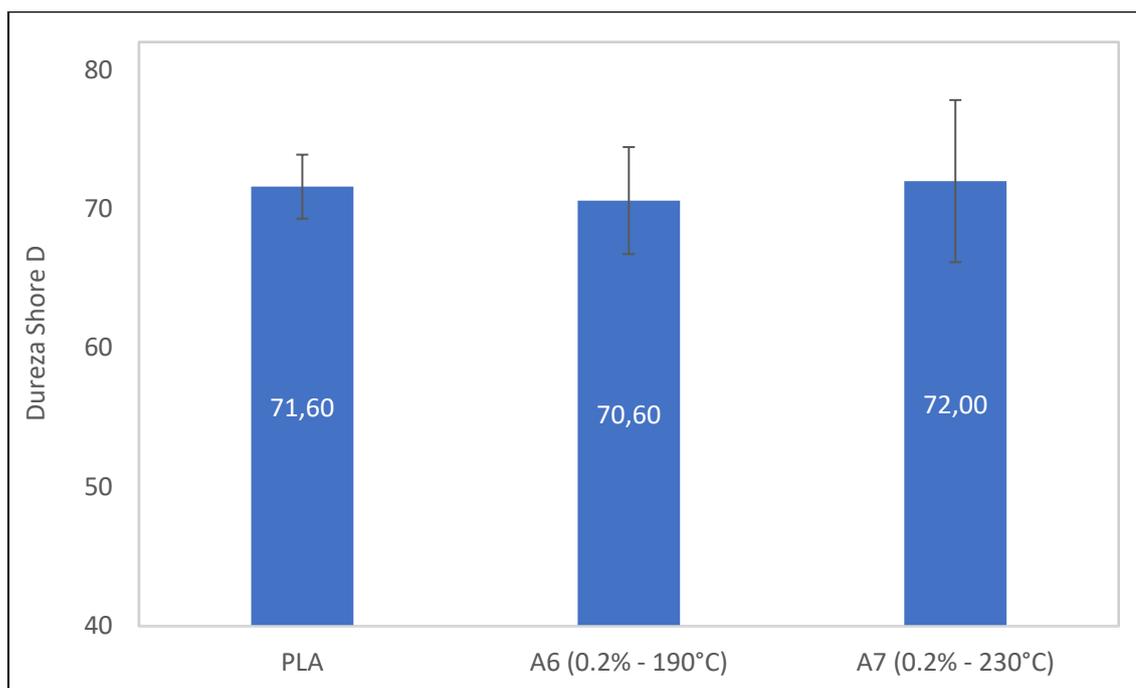


Figura 45: Dureza Shore D do PLA e PLA/OG conforme as diferentes combinações experimentais. Fonte: Autor.

Tabela 23: Dureza Shore D, aplicada no ensaio de dureza das amostras PLA/OG.

Dureza Shore D		
Amostra	Média	Desvio Padrão
PLA	71,60	2,30
A6 (0,2% - 190°C)	70,60	3,85
A7 (0,2% - 230°C)	72,00	5,83

O processo de manufatura aditiva por FDM (Fused Deposition Modeling) deve resultar em geometrias bem definidas, com boa adesão entre as camadas depositadas. Contudo, na prática, os ciclos de aquecimento e resfriamento do termoplástico durante a impressão induzem variações dimensionais devido à expansão, contração e possíveis alterações na cristalinidade. Esses efeitos podem gerar tensões residuais significativas, favorecendo o surgimento de defeitos estruturais em escalas macro e micro. Tais imperfeições podem estar associadas tanto às propriedades intrínsecas do material, como sua composição e estrutura, quanto aos parâmetros operacionais da impressão.

Além disso, o PLA é um polímero conhecido por seu caráter higroscópico. Nesse contexto, suspeita-se que a presença de umidade durante o processo de impressão 3D tenha contribuído para processos de degradação do filamento, impactando negativamente na qualidade final das peças impressas e consequentemente, nas propriedades mecânicas (JAAFAR, 2024).

5.6 Caracterização Morfológica

5.6.1 Caracterização Morfológica das Nanopartículas por MEV e MET

As nanopartículas de nanotubos de carbono (NTC) e óxido de grafeno (OG) foram caracterizadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), com o objetivo de analisar a morfologia e as características estruturais dos materiais carbonosos. Essas técnicas permitiram observar detalhes da forma, dimensão e organização superficial das nanopartículas, fornecendo informações complementares para a compreensão de seu comportamento nos nanocompósitos desenvolvidos.

As imagens obtidas por MET e MEV dos nanotubos de carbono (NTC) são apresentadas na Figura 46 e 47, respectivamente.

A análise por MEV permitiu observar a morfologia típica dos nanotubos de carbono, evidenciando sua forma alongada e flexível, com alta razão de aspecto e formação de redes entrelaçadas — características favoráveis ao reforço mecânico de materiais compósitos (PAZ-GONZÁLEZ et al, 2025) (SANTOS, 2023) (PERDIGÃO, 2021).

A aglomeração é uma limitação recorrente na síntese de nanotubos de carbono, resultante de sua elevada energia superficial e das forças de Van der Waals, que favorecem a união entre estruturas. Essa agregação dificulta a dispersão homogênea dos nanotubos na matriz compósita, comprometendo o desempenho mecânico do material (PAZ-GONZÁLEZ et al, 2025).

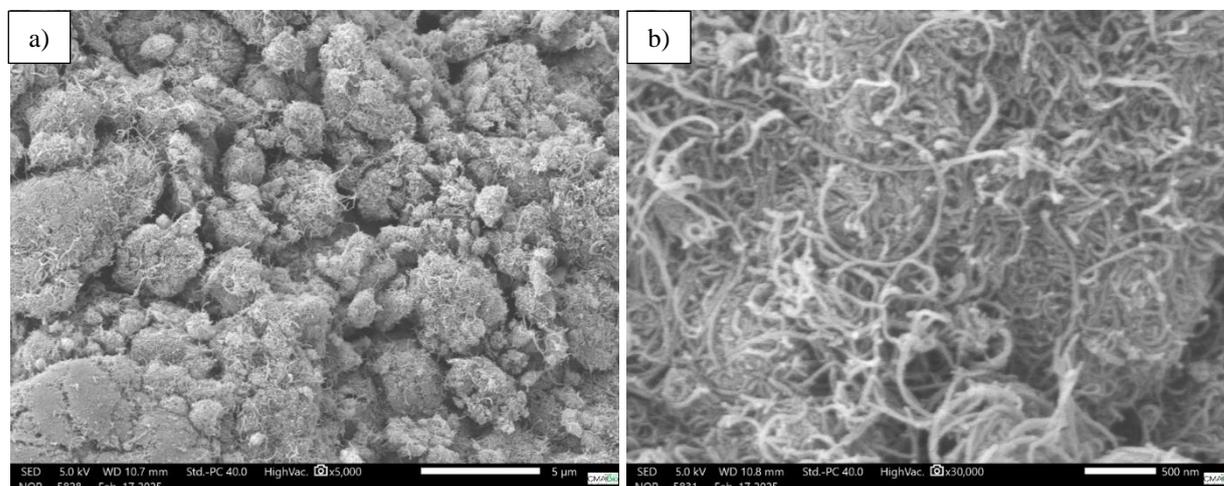


Figura 46: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de NTC a) ampliação de 5000x e b) ampliação de 30.000x. Fonte: Autor.

A análise de MET das imagens revela que os nanotubos possuem diâmetros variando entre 7,67 e 25,2 nm. O comprimento dos nanotubos de carbono exerce influência direta na eficiência de reforço em matrizes poliméricas, sendo que nanotubos mais longos favorecem uma transferência de carga mais eficaz. Em contraste, nanotubos curtos tendem a se desprender sob tensão, comprometendo a integridade do compósito e reduzindo sua resistência mecânica (PAZ-GONZÁLEZ et al, 2025) (PERDIGÃO, 2021) (KUMAR, 2021) (SANTOS, 2023).

Além disso, são visíveis leves defeitos nas paredes dos tubos, os quais são esperados em nanotubos funcionalizados quimicamente. Tais imperfeições estruturais corroboram os resultados obtidos por espectroscopia Raman, que indicaram a presença de defeitos (banda D). Adicionalmente, observa-se a presença de uma fina camada superficial ao longo dos nanotubos, possivelmente associada à presença de grupos funcionais introduzidos durante o processo de oxidação (PERDIGÃO, 2021).

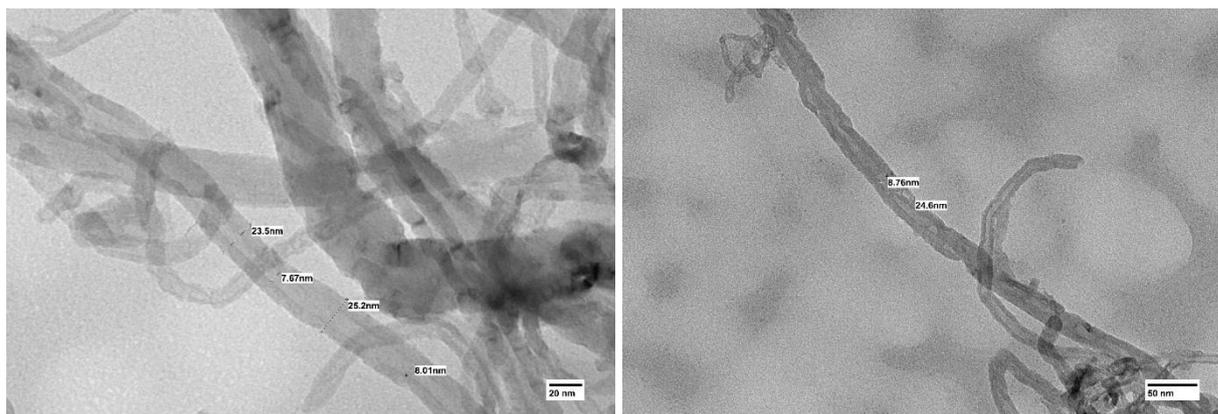


Figura 47: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das amostras de NTC, com medição de diâmetro entre 7,67 e 25,2 nm . Fonte: Autor.

As Figuras 48 e 49 mostram as microscopias obtidas para o óxido de grafeno. Onde pode-se notar uma estrutura em forma de folhas e uma estrutura irregular (kumar, 2021). Esses aspectos morfológicos são inerentes ao óxido de grafeno, pois a oxidação do grafite provoca a separação do material formando folhas, que possuem defeitos na sua superfície. Além disso, é possível observar defeitos na sua superfície (Santiago, et al. 2024) e identificar a dispersão das folhas de óxido de grafeno (GO).

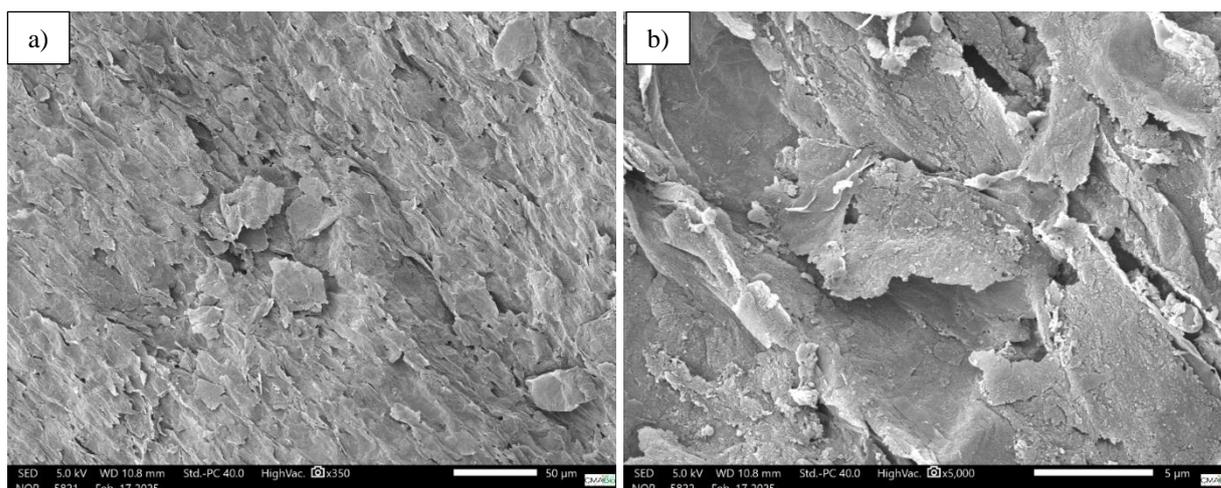


Figura 48: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de OG a) ampliação de 350x e b) ampliação de 5000x. Fonte: Autor.

A Figura 49 evidencia que as folhas de óxido de grafeno (GO) possuem grande extensão lateral e que há empilhamento de múltiplas camadas em determinadas regiões. Além disso, é possível identificar com clareza as bordas das folhas, o que contribui para a análise morfológica e da espessura das camadas presentes, conforme observado no trabalho de Santos (2023). Ademais são observadas partículas sobre as folhas de óxido de grafeno, que são decorrentes dos subprodutos não eliminados no processo de lavagem durante a esfoliação do grafite (SILVA, 2022).

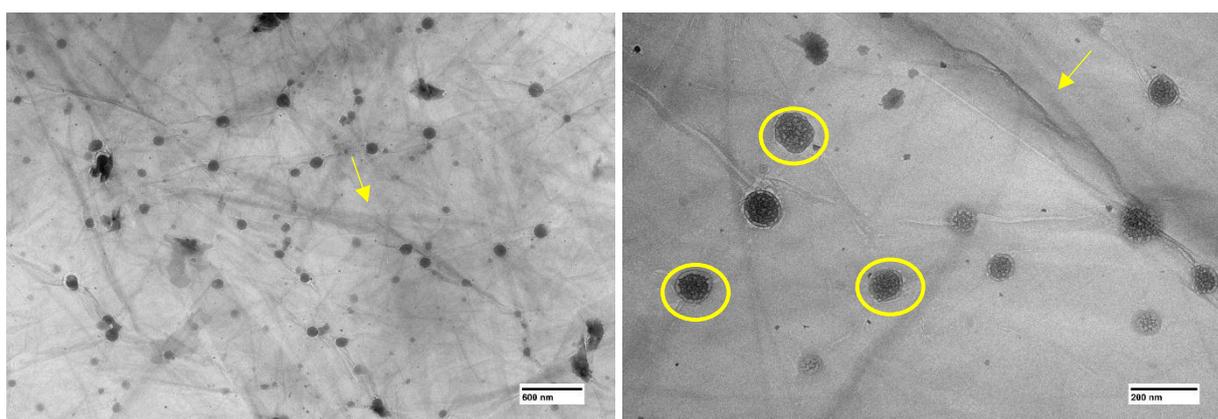


Figura 49: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das amostras de OG. Fonte: Autor.

5.6.2 Análise morfológica das amostras impressas utilizando MEV e Microscopia Óptica

Com o objetivo de avaliar a qualidade das peças produzidas por manufatura aditiva via FDM, foram realizadas análises morfológicas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises abrangeram tanto as regiões transversais quanto as superfícies de fratura obtidas após os ensaios de tração. Foram selecionadas amostras de PLA puro, bem

como dos nanocompósitos PLA/NTC (A1 e A4) e PLA/OG (A6 e A7), correspondentes, respectivamente, aos melhores e piores desempenhos em termos de propriedades mecânicas.

Essa abordagem permitiu uma correlação entre a microestrutura das amostras e seus comportamentos mecânicos, contribuindo para uma compreensão mais aprofundada da influência dos nanomateriais e da qualidade de impressão na performance final dos materiais.

As Figuras 50 e 51 apresentam as micrografias da região fraturada e da seção transversal da amostra de PLA puro.

Em determinadas regiões, observa-se a presença de vazios, os quais são característicos de falhas no processo de deposição. No entanto, tais vazios não foram evidenciados na micrografia da Figura 50 (b), obtida após os procedimentos de lixamento e polimento da amostra, o que sugere que esses defeitos estavam superficialmente localizados ou foram eliminados durante o preparo metalográfico.

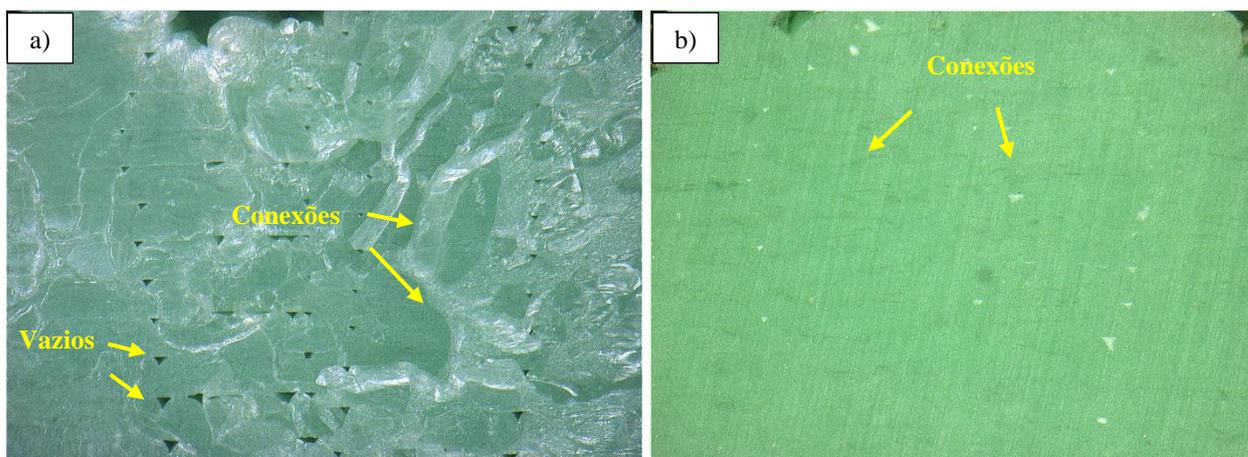


Figura 50: Microscopia ótica da amostra de PLA a) região da fratura; b) corte transversal. Ampliação de 100x. Fonte: Autor.

Na Figura 51, identifica-se uma lacuna, atribuída à falha na deposição da primeira camada, um defeito recorrente em processos de manufatura aditiva, especialmente em função da má adesão inicial de impressão. Apesar dessas imperfeições pontuais, observa-se uma boa coesão entre as camadas de PLA, indicando uma adesão interlaminar eficiente. Esse comportamento é coerente com os resultados obtidos nos ensaios mecânicos.

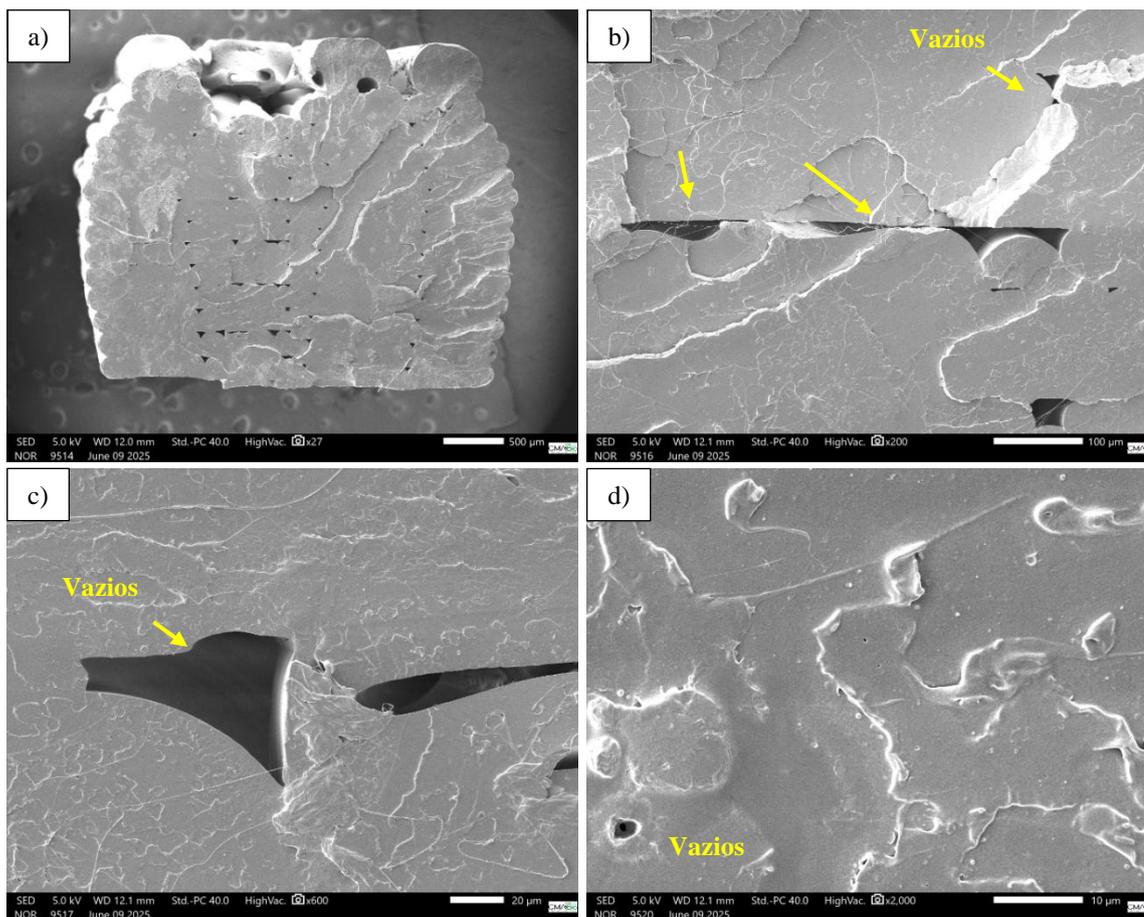


Figura 51: Microscopia eletrônica de varredura na região fraturada de PLA após o ensaio de tração a) região transversal-ampliação de 27x e b), c) e d) regiões de defeito - ampliação de 200x, 600x e 2000x, respectivamente. Fonte: Autor.

Nas micrografias das amostras A1 (0,2% NTC – 190 °C), Figura 52, e A4 (1,0% NTC – 190 °C), Figura 54, observa-se uma alteração na coloração do material, comportamento também identificado durante a etapa de preparação dos filamentos.

Além disso, a amostra A1 (Figuras 52 e 53) apresenta um aumento na quantidade e no tamanho dos vazios, enquanto a amostra A4 (Figuras 54 e 55) exhibe falhas de deposição mais expressivas e descontinuidades na estrutura.

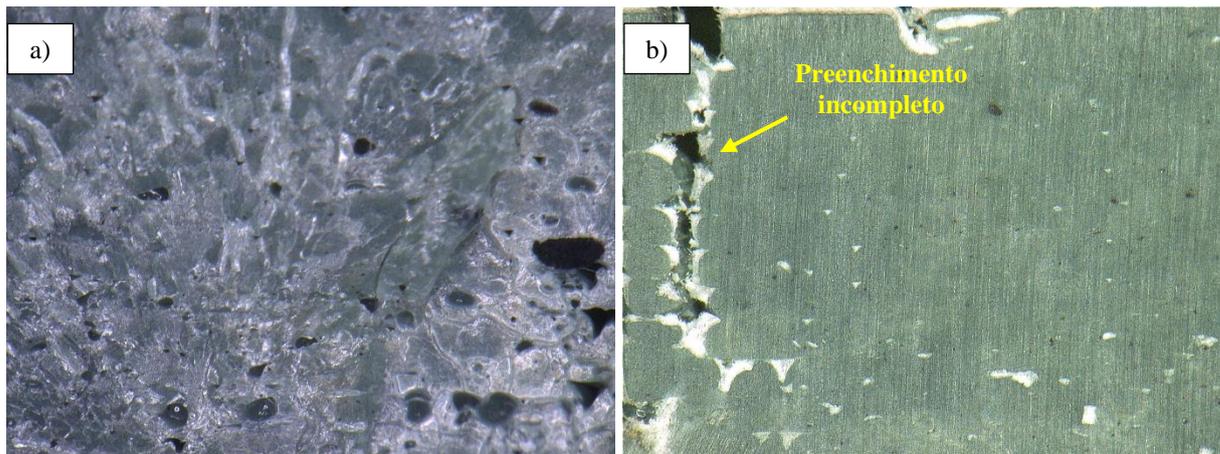


Figura 52: Microscopia ótica da amostra A1 (PLA/NTC) a) região da fratura; b) corte transversal. Ampliação de 100x.
Fonte: Autor.

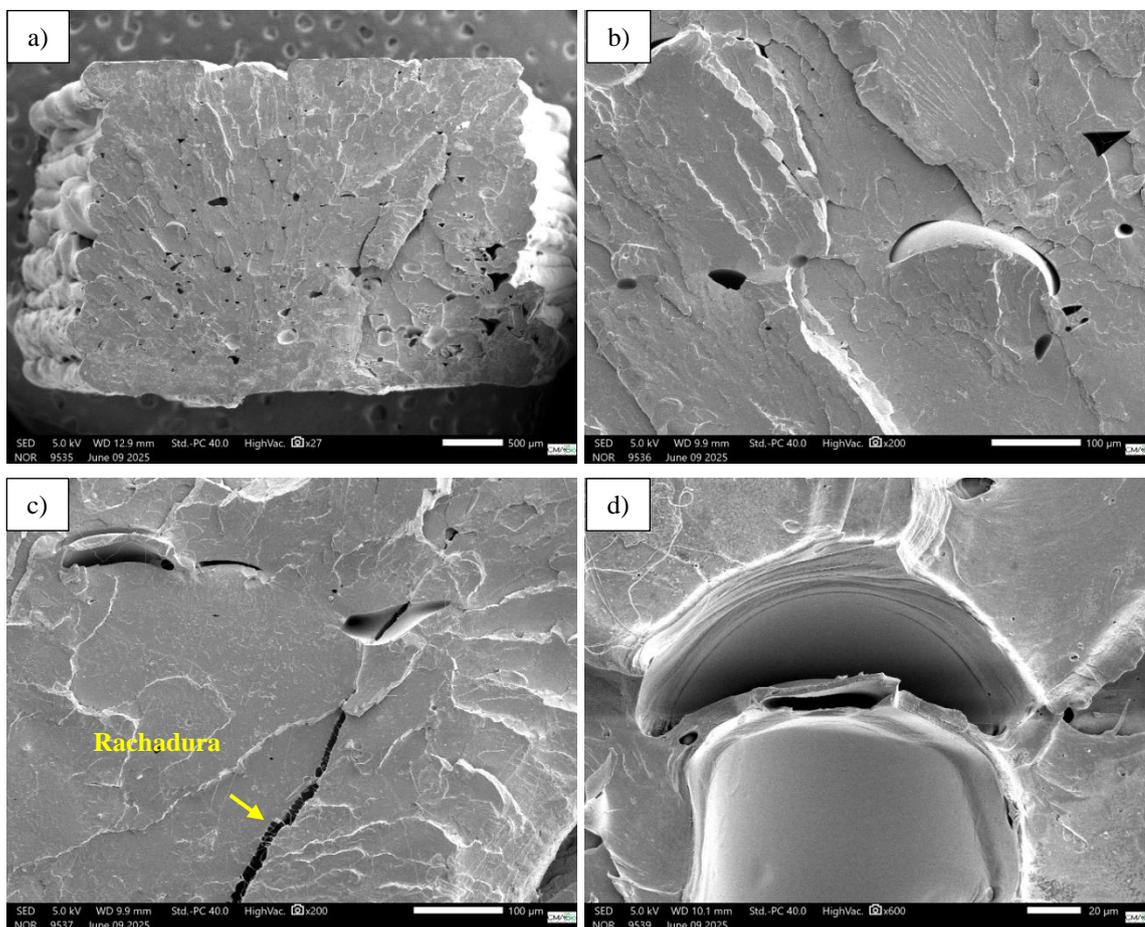


Figura 53: Microscopia eletrônica de varredura na região fraturada da amostra A1 (PLA/NTC) após o ensaio de tração a) região transversal-ampliação de 27x e b), c) e d) regiões de defeito - ampliação de 200x, 200x e 600x, respectivamente.
Fonte: Autor.

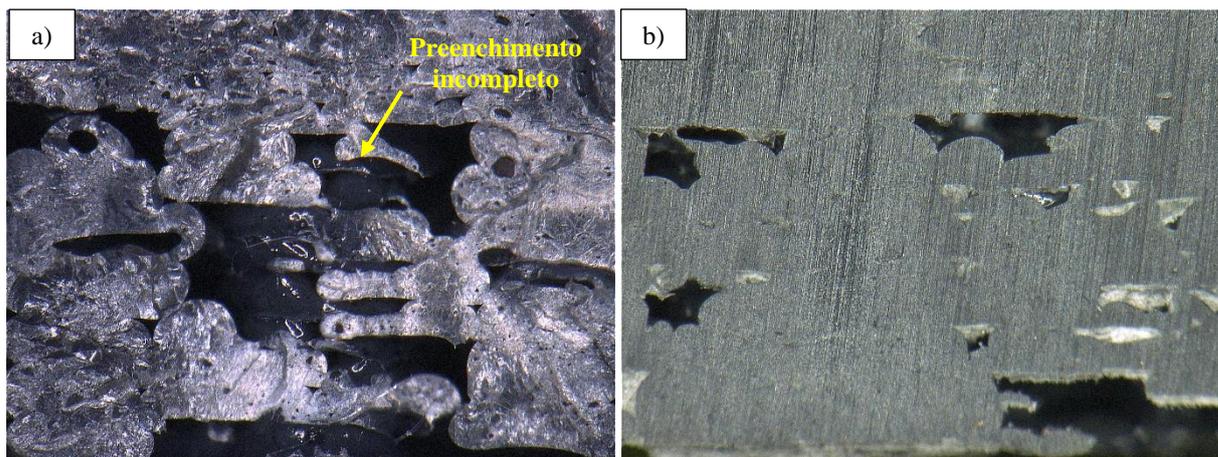


Figura 54: Microscopia ótica da amostra A4 (PLA/NTC) a) região da fratura; b) corte transversal. Ampliação de 100x.
Fonte: Autor.

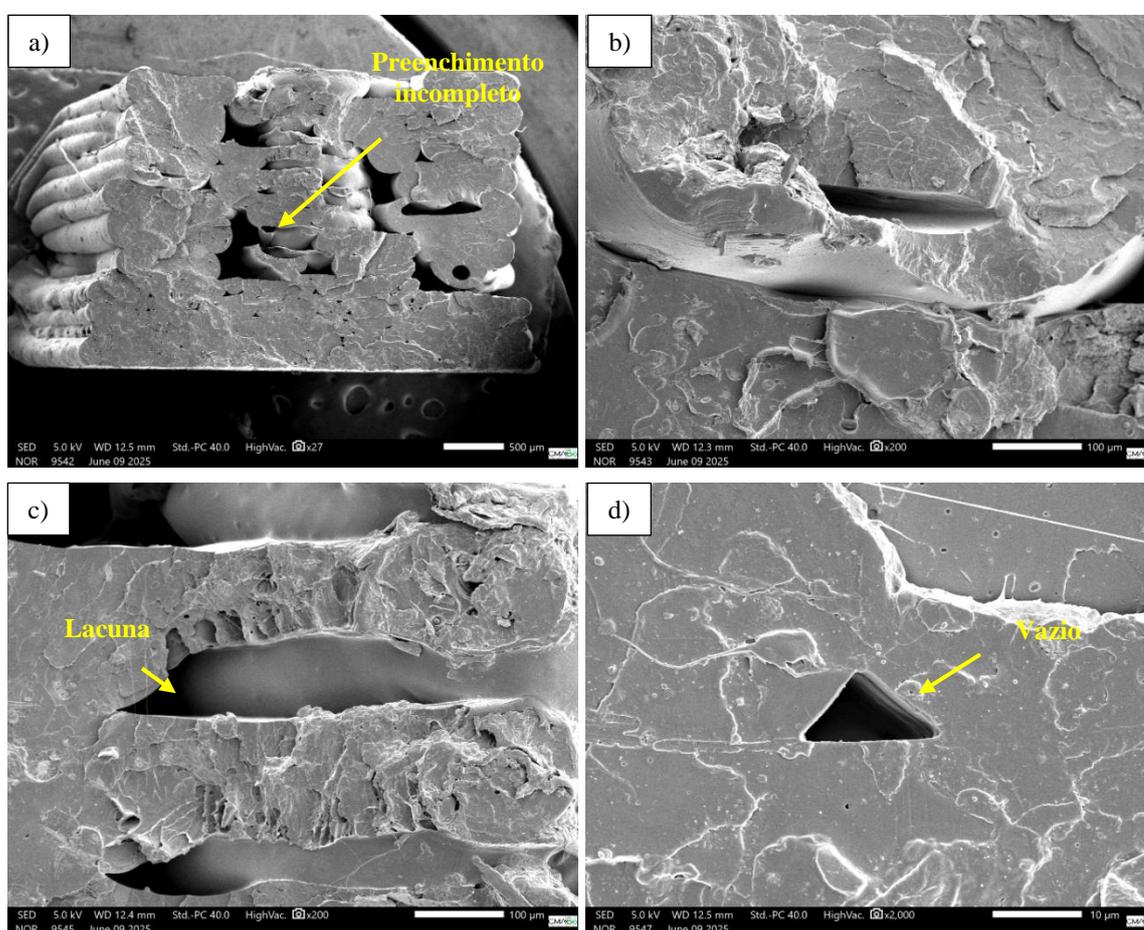


Figura 55: Microscopia eletrônica de varredura na região fraturada da amostra A4 (PLA/NTC) após o ensaio de tração a) região transversal-ampliação de 27x e b), c) e d) regiões de defeito - ampliação de 200x, 200x e 2000x, respectivamente.
Fonte: Autor.

Esses resultados indicam que, sob a mesma temperatura de processamento (190 °C), a variação no teor de nanopartículas exerce influência significativa sobre a qualidade da impressão. A maior concentração de NTC na amostra A4 comprometeu a fluidez do material e a adesão entre camadas, resultando em menor integridade estrutural. Essa agregação, devido a maior quantidade de NTC, influencia na dispersão homogênea dos nanotubos na matriz

compósita, comprometendo o desempenho mecânico do material (PAZ-GONZÁLEZ et al, 2025).

Tal comportamento é coerente com os resultados obtidos nos ensaios mecânicos, nos quais a amostra A4 apresentou a menor resistência à tração (23,36 MPa), em comparação com A1 (47,61 MPa) e com o PLA (47,23 MPa), conforme discutido nas seções anteriores.

Apesar do aumento na quantidade de vazios, a amostra A1 demonstrou boa coesão entre as camadas, com comportamento morfológico semelhante ao da amostra de PLA, indicando que a adição de 0,2% de NTC, nesta condição de processamento, não comprometeu significativamente a qualidade da impressão nem as propriedades mecânicas.

Nas micrografias das amostras A6 (0,2% OG – 190 °C), Figura 56, e A7 (0,2% OG – 190 °C), Figura 58, observam-se regiões escuras dispersas na matriz de PLA, atribuídas à presença de aglomerados de nanopartículas de óxido de grafeno (OG). A formação desses aglomerados indica uma dispersão inadequada do nanomaterial na matriz polimérica, o que compromete a homogeneidade do compósito.

Essa má dispersão pode ter contribuído para o surgimento de vazios e lacunas entre as camadas depositadas, defeitos visíveis nas Figuras 56, 57, 58 e 59, sendo mais evidentes na amostra A6. A presença desses defeitos estruturais está diretamente associada à redução da adesão interlaminar e, conseqüentemente, à perda de desempenho mecânico.

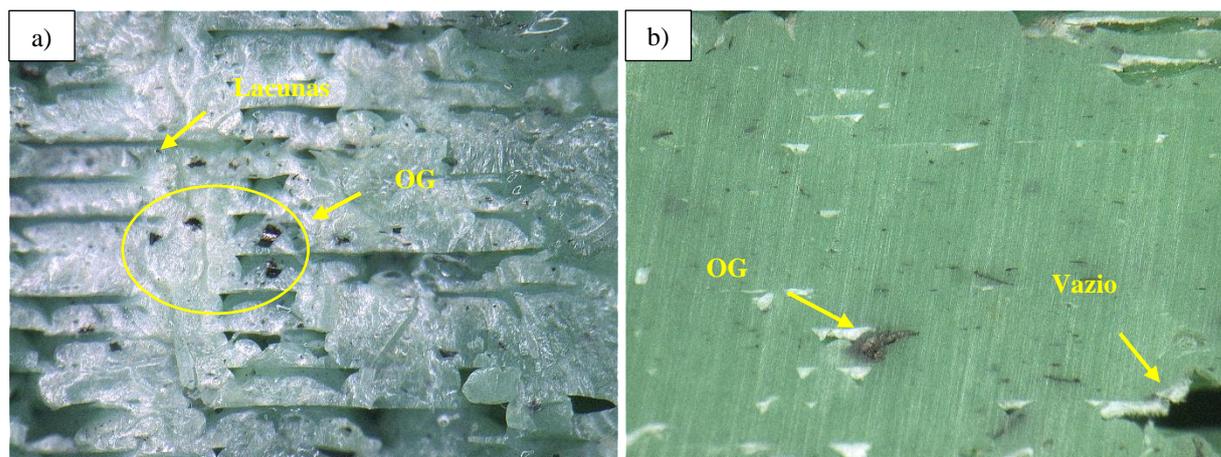


Figura 56: Microscopia ótica da amostra A6 (PLA/OG) a) região da fratura; b) corte transversal. Ampliação de 100x.
Fonte: Autor.

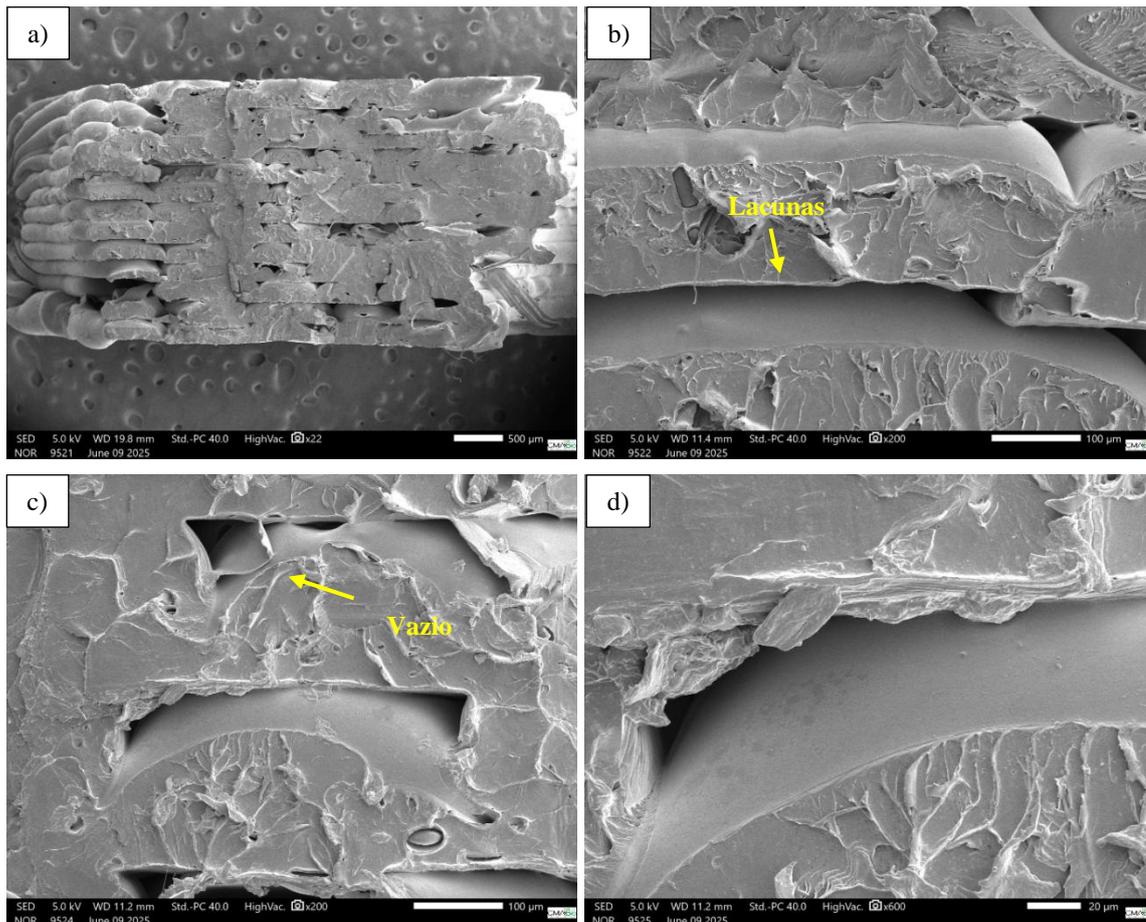


Figura 57: Microscopia eletrônica de varredura na região fraturada da amostra A6 (PLA/OG) após o ensaio de tração a) região transversal-ampliação de 22x e b), c) e d) regiões de defeito - ampliação de 200x, 200x e 600x, respectivamente.
Fonte: Autor.

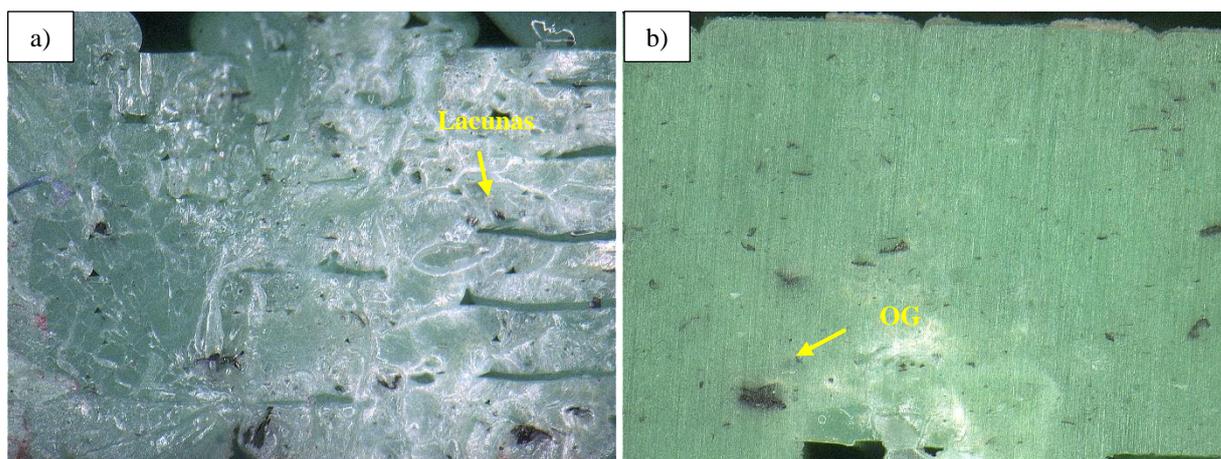


Figura 58: Microscopia ótica da amostra A7 (PLA/OG) a) região da fratura; b) corte transversal. Ampliação de 100x.
Fonte: Autor.

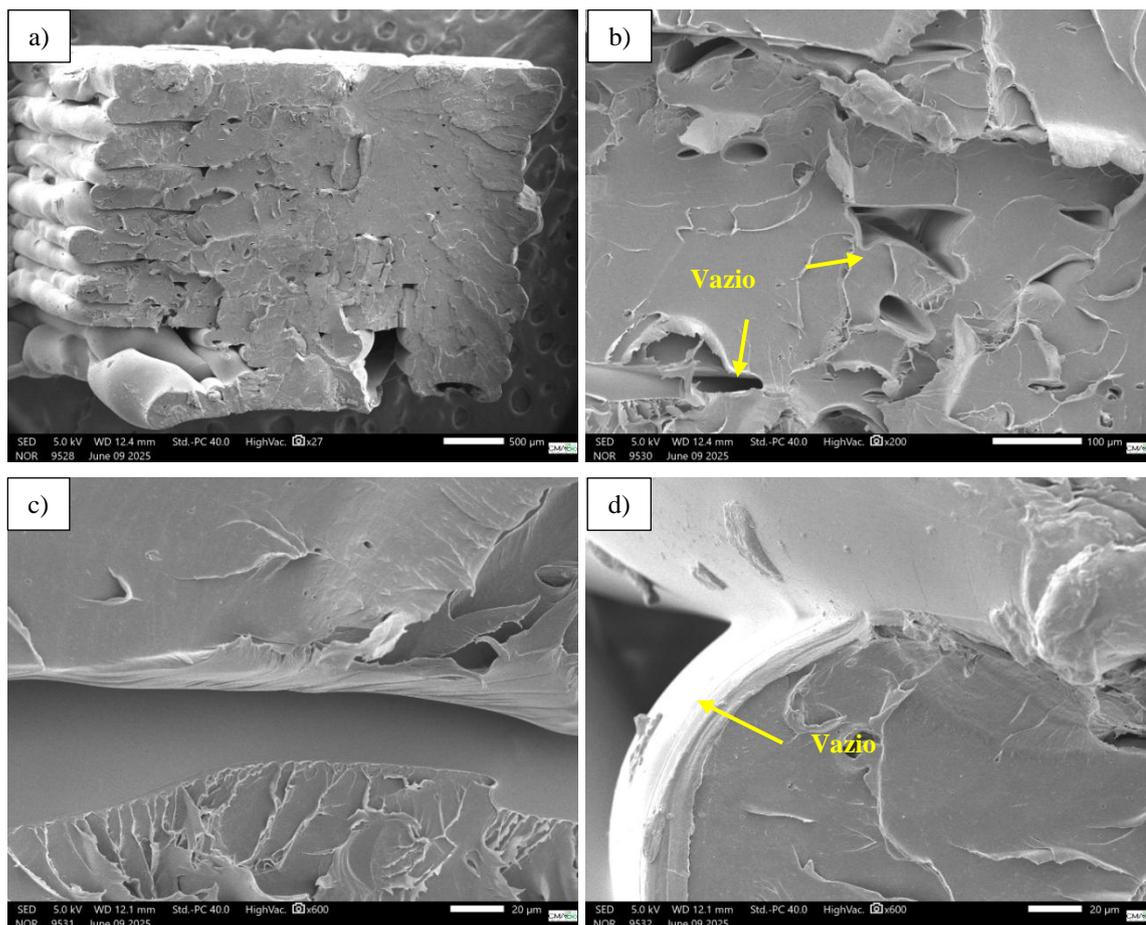


Figura 59: Microscopia eletrônica de varredura na região fraturada da amostra A7 (PLA/OG) após o ensaio de tração a) região transversal-ampliação de 27x e b), c) e d) regiões de defeito - ampliação de 200x, 600x e 600x, respectivamente. Fonte: Autor.

A redução da adesão interlaminar, observada nas figuras acima, é corroborado pelos resultados obtidos no ensaio de tração, em que as amostras contendo OG apresentaram valores inferiores de resistência quando comparadas ao PLA. A amostra A6 obteve a menor resistência à tração (38,81 MPa), seguida pela A7 (41,01 MPa), ambas inferiores ao valor registrado para o PLA (47,23 MPa). Esses resultados indicam que, mesmo em baixas concentrações, a dispersão inadequada do óxido de grafeno pode comprometer significativamente tanto a qualidade da impressão quanto as propriedades mecânicas do compósito.

A resistência mecânica de componentes obtidos por manufatura aditiva via FDM apresenta diferenças significativas quando comparada à de peças produzidas por moldagem por injeção convencional. Essa discrepância está fortemente associada à presença de vazios e descontinuidades entre as camadas depositadas, que comprometem a qualidade da adesão interlaminar e, conseqüentemente, a integridade estrutural do componente, conforme observado nos trabalhos de ISMAIL (2022), YAP (2022) e AHMED (2022).

Em todas as amostras analisadas, observou-se descolamento entre os filamentos adjacentes, atribuído à fraca adesão interfacial gerada durante o processo de FDM. Esse

comportamento pode estar relacionado à presença de vazios e ao encolhimento térmico dos filamentos, induzido pela natureza semicristalina do PLA, resultando em contato superficial limitado e concentração de tensões nas interfaces (AGALIOTIS, 2022).

Diversas pesquisas têm demonstrado que determinados defeitos intrínsecos a polímeros e compósitos reforçados impressos por FDM não podem ser completamente eliminados apenas com a otimização dos parâmetros de impressão. Tais imperfeições afetam diretamente não apenas o desempenho mecânico, mas também o acabamento superficial das peças produzidas. De modo geral, os principais defeitos observados incluem: distorções dimensionais provocadas por tensões residuais oriundas de gradientes térmicos não uniformes durante o resfriamento; formação de microvazios; distribuição heterogênea dos materiais de reforço ao longo do filamento termoplástico. A compreensão e o controle desses fatores são fundamentais para o aprimoramento do desempenho funcional de peças impressas por FDM (WICKRAMASINGHE, DO, TRAN, 2020) (DIAS, 2022).

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho investigou o efeito da adição de nanotubos de carbono (NTC) e óxido de grafeno (OG) nas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas de nanocompósitos em matriz de PLA, processados por manufatura aditiva utilizando a técnica de modelagem por fusão e deposição (Fused Deposition Modeling – FDM). Foram avaliadas diferentes concentrações de nanopartículas e temperaturas de extrusão, com o intuito de compreender a influência dessas variáveis no desempenho final dos compósitos.

As análises estruturais (DRX) e de espectroscopia FTIR, confirmaram a presença das fases cristalinas dos materiais utilizados. Os difratogramas permitiram identificar as estruturas hexagonais típicas do grafite nos nanotubos de carbono (NTC) e no óxido de grafeno (OG), com reflexos característicos do plano (0 0 2) e planos adicionais que indicam empilhamento ordenado em multicamadas. As diferenças nos picos de difração e espaçamentos interplanares entre o grafite, NTC e OG revelaram alterações estruturais atribuídas à funcionalização e oxidação das amostras. Para o PLA, os picos de difração indicaram uma fase semicristalina do tipo α , de estrutura ortorrômbica.

As análises Raman mostraram que os NTCs apresentaram menor razão I_D/I_G , evidenciando maior ordem estrutural em comparação ao OG, cuja razão elevada indicou maior densidade de defeitos associados à funcionalização com grupos oxigenados. Os espectros FTIR corroboraram essas observações, identificando bandas vibracionais associadas às ligações C–H, C–O, C=O e C=C nas amostras de NTC e OG, reforçando a presença de oxidação superficial. Para o PLA, os espectros revelaram bandas características das ligações C–H, C=O, C–O e C–O–C.

As análises termogravimétricas (TGA/DTG) indicaram que a adição de NTC e OG não comprometeu a estabilidade térmica da matriz de PLA. Todas as amostras analisadas apresentaram início de degradação térmica por volta de 334 °C, com evento principal de perda de massa em torno de 432 °C, comportamento compatível com o PLA puro. A ausência de eventos de perda de massa em faixas de temperaturas mais baixas sugere que não houve instabilidade térmica precoce associada à presença dos nanomateriais, mesmo em concentrações elevadas.

Nos ensaios mecânicos de tração, a amostra A1 (0,2 % NTC – 190 °C) apresentou desempenho semelhante ao PLA puro, com resistência à tração de 47,61 MPa contra 47,23 MPa do PLA, indicando que a adição controlada de NTC não compromete a integridade mecânica. Por outro lado, amostras com maiores concentrações de nanopartículas, como A4 (1,0 % NTC – 190 °C) e as amostras contendo OG (A6 e A7), apresentaram quedas expressivas nos valores

de resistência à tração, atribuídas à má dispersão e à formação de aglomerados. Essas variações também foram observadas nos ensaios de dureza Shore D: as amostras PLA/NTC e PLA/OG apresentaram valores próximos ao PLA puro, sugerindo que, apesar da redução na resistência à tração em algumas composições, a dureza superficial permaneceu praticamente inalterada. Essa estabilidade na dureza indica que a adição dos nanomateriais afetou preferencialmente a resistência estrutural interna (adesão interlaminar e coesão) mais do que a resistência superficial à indentação, reforçando a necessidade de otimização da dispersão e da adesão entre matriz e nanopartículas para melhorar o desempenho dos nanocompósitos.

As análises morfológicas por MEV e MET, nas amostras de NTC e OG, evidenciaram a forma e organização típica dos nanomateriais: os NTCs exibiram estruturas alongadas e entrelaçadas, com defeitos nas paredes consistentes com a funcionalização, enquanto o OG apresentou morfologia lamelar com empilhamento de folhas e presença de defeitos superficiais. Essas características estruturais e morfológicas influenciam diretamente o comportamento dos nanocompósitos, especialmente no que se refere à dispersão, adesão interfacial e desempenho mecânico, sendo cruciais para a interpretação dos resultados obtidos no presente estudo.

As análises morfológicas por Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), nas regiões de fratura, revelaram a presença de vazios, falhas de deposição e descontinuidades entre camadas, especialmente nas amostras com maior teor de nanopartículas ou com evidências de má dispersão. A amostra A1, no entanto, demonstrou microestrutura homogênea, com boa adesão interlaminar, o que corrobora seu bom desempenho mecânico. Já a amostra A4 apresentou falhas mais expressivas e menor resistência à tração (23,36 MPa), demonstrando a influência negativa da aglomeração de nanopartículas e da possível perda de fluidez do material.

Entre as amostras contendo óxido de grafeno (OG), a amostra A7 (0,2 % OG – 230 °C) apresentou o melhor desempenho mecânico, com resistência à tração de 41,01 MPa, valor superior ao observado para a amostra A6 (38,81 MPa), processada a 190 °C. Esse resultado sugere que a elevação da temperatura de extrusão favoreceu uma melhor fluidez do material e possivelmente contribuiu para uma dispersão ligeiramente mais eficiente das nanopartículas na matriz polimérica. Ainda assim, ambas as amostras apresentaram desempenho inferior ao PLA puro, o que reforça a importância de aperfeiçoamentos no processo de incorporação e dispersão do OG para viabilizar aplicações estruturais mais exigentes.

Dessa forma, conclui-se que a incorporação de nanopartículas de carbono em compósitos de PLA é promissora, desde que controlada em relação à concentração e às condições de processamento térmico. A dispersão homogênea e a interação eficiente entre a

matriz polimérica e os nanomateriais são fundamentais para o aprimoramento das propriedades mecânicas e estruturais dos compósitos produzidos por FDM.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como proposta para trabalhos futuros, recomenda-se a ampliação das análises funcionais dos nanocompósitos desenvolvidos, com foco na investigação de suas propriedades elétricas. As principais análises sugeridas incluem:

- **Caracterização da Condutividade Elétrica:** Avaliação do potencial de condução elétrica dos nanocompósitos contendo nanotubos de carbono (NTC) e óxido de grafeno (OG), além disso, investigação do comportamento dos nanocompósitos sob diferentes frequências, a fim de identificar suas características em regimes AC, relevantes para aplicações em dispositivos eletrônicos visando compreender sua aplicabilidade em sistemas condutores.
- **Análise da Permissividade Dielétrica:** Estudo do comportamento dielétrico dos materiais, permitindo entender sua capacidade de armazenamento de carga elétrica e resposta a campos elétricos externos.

A realização dessas análises permitirá estabelecer correlações entre a dispersão dos nanomateriais na matriz polimérica e o desempenho elétrico dos compósitos. Além disso, poderá viabilizar o desenvolvimento de materiais multifuncionais para aplicações em sensores, eletrônica flexível e dispositivos funcionais fabricados por manufatura aditiva.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM E D638 – 14. Standart Test Method for Tensile Properties of Plastics1. (2014).
- ASTM D2240 – 15. Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness. (2017).
- JR., William D. Callister,; Rethwisch, David G.. Callister's Materials Science and Engineering: uma introdução. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 1, f. 472, 2012. 944 p.
- Callister jr., William d.; Rethwisch, David G. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 9aed. [s. L.: s. N.], 2016.
- Sasaki, Lucas B. J. M. Introdução à difração de raios-x em cristais. Ceará: Universidade Federal do Ceará, 2000.
- Canevarolo Jr, Sebastião V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2024.
- NONATO, R.C *et al.* Nanocomposites of PLA containing ZnO nanofibers made by solvent cast 3D printing: Production and characterization. *European Polymer Journal*, v. 114, p. 271-278, 2019.
- SOUSA, Lídia Ruanny dos Santos. Análise experimental de polímeros recicláveis e biodegradáveis na manufatura aditiva. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Aeroespacial) - Universidade de Brasília - Unb , Brasília, 2019.
- BRANCO, Rodolfo, et al. Caracterização da performance do material Poliacido Lático (PLA) manufaturado pela tecnologia de Modelagem de Fusão e Deposição (FDM). *Research, Society and Development*, v. 10, p. 2525-3409, 2021.
- FILHO, Carlyle de Vasconcelos Camelo . Síntese e caracterização de nanotubos de carbono via método cvd. Dissertação (Departamento de Química Analítica e Físico-Química) - Universidade Federal do Ceará, fortaleza, 2022.
- CAMBRAIA, Luciana V *et al.* Desenvolvimento de filamentos de PLAe óxido de grafeno para melhoria termomecânica de peças produzidos por impressão 3D. *BrazilianJournal of Development*, Curitiba, v. 6, n. 9, p. 69623-69636, 2020.
- FILAMENTO PLA PLUS - Verde. 3DM da Amazonia. Manaus. Disponível em: <https://www.3mdaamazonia.com.br/product-page/filamento-pla-plus-3dm-verde-1>. Acesso em: 30 abr. 2024.
- Suspensão Aquosa de Óxido de Grafeno. NanoView Nanotecnologia. Disponível em: <https://nanoviewnanotecnologia.com/produto/suspensao-aquosa-de-oxido-de-grafeno/>. Acesso em: 2 jun. 2024.
- Santana, Jéssika dos Santos. Produção de membranas de óxido de grafeno por meio da técnica de freeze casting. Dissertação (Departamento de Engenharia Mecânica) - Universidade de Brasília, Brasília, 2022.
- SANTANA, Leonardo *et al.* Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. *Revista Matéria*, v. 23, n. 4, 2018.
- BRANDÃO, Octávio a. B et al. Estudo de estabilizantes para o óxido de grafeno reduzido por radiação gama. In: Associação Brasileira De Energia Nuclear – ABEN, Santos-SP: Agência Brasileira Do Isbn, 2019.

SANTOS, Luana Machado dos *et al.* Tipos de polímeros utilizados como materia prima no método de manufatura aditiva por fdm: uma abordagem conceitual. *In: XXXVIII Encontro Nacional De Engenharia De Producao, Alagoas, 2018.*

DA SILVA, Matheus Fernandes. Estudo de métodos de aumento das propriedades mecânicas de polímeros usados em manufatura aditiva. Dissertação (Engenharia Mecânica) - Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca – CEFET/RJ, Rio de Janeiro, 2021.

KNUTH, Rogério Daltro. Obtenção de Nanofolhas de Grafite Expandido (GNs) Visando à Incorporação em Eletrólito Polimérico Sólido para Potencial uso em Células Solares Sensibilizadas por Corante Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia De Materiais) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022

DIAS, Waldeir Silva. Obtenção e caracterização de filamentos e impressão 3D a partir de nanocompósitos poliméricos pla/nanopartículas de cobre com ação virucida. Dissertação (Pós graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2022.

OLIVEIRA, Sanches Ismael de. Desenvolvimento de filamentos para impressão 3D (de hélices de drones) a partir de nanocompósitos poliméricos poli (ácido láctico) e nanotubo de carbono. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2023.

DE OLIVEIRA, Hellen Cristina Novais. Eletrocatalisadores nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono para evolução de oxigênio. Dissertação (Instituto de Química - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG, 2023.

NASCIMENTO, Marcus Valério Botelho do. Soluções sólidas $\alpha\text{-ag2-xcuxwo4}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) obtidas por síntese hidrotermal: uma abordagem acerca das propriedades estruturais, morfológicas e fotocatalíticas. 2022. 148 f. Dissertação (Mestrado Em Ciência E Engenharia De Materiais) - Universidade Federal Do Amazonas, Manaus (AM), 2022

DOS SANTOS, Lucas Nonato. Estudo do óxido de grafeno; redução e ensaios sensoriais para determinação de etanol em meio aquoso. Trabalho de Conclusão de Curso (Ciências Naturais) - Universidade de Brasília, Planaltina - DF, 2019.

CORAZZA, Marcela Z *et al.* Avaliação de nanotubos de carbono funcionalizados visando o desenvolvimento de métodos de pré-concentração de íons metálicos e determinação por técnicas espectrométricas e eletroanalíticas. *Quim. Nova*, v. 43, n. 8, p. 1086-1103, 2020.

SANTOS, Leandro José Sena. Desenvolvimento de termosensores nanoestruturados impressos em 3D. Dissertação (Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Pará, ANANINDEUA, 2023.

MARTINS, Danilo; MIGLIORINI, Fernanda Lanzoni; TEODORO, Kelcilene Bruna Ricardo; FACURE, Murilo Henrique Moreira; CORRÊA, Daniel Souza (org.); "Nanocompósitos Poliméricos", p. 133-170. *In: Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*. São Paulo: Blucher, 2022. ISBN: 9786555502527, DOI 10.5151/9786555502527-04.

MELO, Ana Cristina de Oliveira. Obtenção de óxido de grafeno à partir da esfoliação eletroquímica de espuma leve de carbono produzida através da pirólise do polietileno de tereftalato pós-consumo. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2023.

NASCIMENTO, Rosinildo Fideles do. Estudo de nanomateriais híbridos à base de óxido de grafeno e nanocristais semicondutores. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Física) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2022.

RUIZ, Daniel Andrés Grajales Ruiz. Nanotubos de carbono e óxido de grafeno para a remoção de metais dissolvidos das águas contaminadas. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Inovação Tecnológica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022.

SPAZIANTE, Paulo Cesar et al. Aplicação da ferramenta doe para análise de fatores que implicam na montagem do componente slot liner na coluna de direção. XXXIX Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Santos, 2019. Disponível em: https://abepro.org.br/biblioteca/TN_STO_293_1659_37661.pdf. Acesso em: 15 mai. 2024.

FERREIRA, Greiciele da Silva. Preparação e caracterização de compósito híbrido de polipropileno (PP), juta, e nanotubo de carbono funcionalizado. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia De Materiais) - Universidade Federal Do Amazonas, Manaus - AM, 2019.

YUAN, Guang-jie et al. Thermally Reduced Graphene Oxide/Carbon Nanotube Composite Films for Thermal Packaging Applications. *Materials*, n. 13. 317 p, 10 Jan 2020. doi:10.3390/ma13020317.

PAVEZI, karen juliane pereira. Eletrofição e eletropulverização de soluções de poli(ácido láctico) em sistemas binários de solventes. Dissertação (Programa De Mestrado Em Ciência E Engenharia De Materiais) - Universidade Tecnológica Federal Do Paraná (UTFPR), Apucarana, 2020.

A. MOLDOVAN et al. Development and characterization of PLA food packaging composite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 150. 12 p, 27 Nov 2025. <https://doi.org/10.1007/s10973-024-13841-x>.

HERRERA, L. Itzkuautli Mondragón et al. Mechanical, thermal, and physicochemical properties of filaments of poly (lactic acid), polyhydroxyalkanoates and their blend for additive manufacturing. *Polymers*, 11 April 2024. <https://doi.org/10.3390/polym16081062>.

NASCIMENTO et al, Abraão CD Jr. Influence of the printing parameters on the properties of poly(lactic acid) scaffolds obtained by fused deposition modeling 3D printing. *Polymers and Polymer Composites*, v. 29. S1052–S1062 p, 2021. DOI: 10.1177/09673911211040770.

PERDIGÃO, Natália Fernandes. Avaliação da temperatura de transição vítrea em nanocompósitos de epóxi com nanotubos de carbono, óxido de grafeno e carbonato de cálcio. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal De Minas Gerais, Belo Horizonte - MG, 2021.

OLIVEIRA, R.A. et al. Manufacturing free-standing graphene oxide/carbon nanotube hybrid papers and improving electrical conductivity by a mild annealing treatment. *Materials Research*, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0131>.

Alzate, Manuela et al. Iron/multiwalled carbon nanotube (Fe/MWCNT) hybrid materials characterization: thermogravimetric analysis as a powerful characterization technique. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 147. 12355–12363 p, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11446-w>

JAAFAR, Che Nor Aiza et al. Mechanical properties of 3D printed PLA/fish scales hydroxyapatite composite for biomedical applications. *International Journal of Modern*

Manufacturing Technologies, v. XVI. 11 p, 2024. DOI: <https://doi.org/10.54684/ijmmt.2024.16.3.21>

KUMAR, Sumit et al. Hybrid structure of mwcnt/ferrite and go incorporated composites for microwave shielding properties and their practical applications. Rouyal Society of Chemistry, v. 11. 9775–9787 p, 01 03 2021. DOI: 10.1039/d1ra01129d.

SANTIAGO, T. de O.; OLIVEIRA, D. da S.; DINIZ, B. L.; SILVA, I. C. da; FARIAS, C. T. T.; CAVALCANTI, L. A. P. Avaliação das propriedades mecânicas de um nanocompósito polimérico de óxido de grafeno. REVISTA FOCO, [S. l.], v. 17, n. 11, p. e6868, 2024. DOI: 10.54751/revistafoco.v17n11-116. Disponível em: <https://ojs.focopublicacoes.com.br/foco/article/view/6868>. Acesso em: 16 jun. 2025.

ISMAIL, K.I.; Yap, T.C.; Ahmed, R. 3D-Printed Fiber-Reinforced Polymer Composites by Fused Deposition Modelling (FDM): Fiber Length and Fiber Implementation Techniques. Polymers 2022, 14, 4659. <https://doi.org/10.3390/polym14214659>

WICKRAMASINGHE, Sachini; Do, Truong ; Tran, Phuong . FDM-Based 3D Printing of Polymer and Associated Composite: A Review on Mechanical Properties, Defects and Treatments. Polymers, v. 12. 1529 p, 10 07 2020. doi:10.3390/polym12071529

THOMAZI, Eduardo. Compósitos baseados em pla e abs para impressão 3D de simuladores antropomórficos. Dissertação (Programa De Pós-Graduação Em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias Do Sul, 2023.

VASCONCELOS, Esleane Vilela. Biocompósito a partir de pla, biovidro e nanotubos de carbono por impressão 3D visando regeneração óssea. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC) - Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 2023.

SALLENAVE, Gabriela Cerveira. Análise da degradação do PLA em ambiente marinho simulado. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Design) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

BELO, Francilene da Luz. Manufatura aditiva de biocompósitos a partir de ácido poli láctico reforçado por hidroxiapatita e nanotubos de carbono para regeneração de tecido ósseo. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2024.

PUTRO, A.J.N.; BAGASKARA, G.; PRASETYA, I.A.; JAMASRI; WIRANATA, A.; WU, Y.-C.; MUFLIKHUN, M.A. Optimization of innovative hybrid polylactic acid+ and glass fiber composites: mechanical, physical, and thermal evaluation of woven glass fiber reinforcement in fused filament fabrication 3D printing. J. compos. Sci. 2025, 9, 164. <https://doi.org/10.3390/jcs9040164>.

PAULO, A.; SANTOS, J.; DA ROCHA, J.; LIMA, R.; RIBEIRO, J. Mechanical properties of PLA specimens obtained by additive manufacturing process reinforced with flax fibers. J. Compos. Sci. 2023, 7, 27. <https://doi.org/10.3390/jcs7010027>.

AGALIOTIS, E.M.; AKE-CONCHA, B.D.; MAY-PAT, A.; MORALES-ARIAS, J.P.; BERNAL, C.; VALADEZ-GONZALEZ, A.; HERRERAFRANCO, P.J.; PROUST, G.; KOH-DZUL, J.F.; CARRILLO, J.G.; ET AL. Tensile behavior of 3D printed polylactic acid (pla) based composites reinforced with natural fiber. Polymers 2022, 14, 3976. <https://doi.org/10.3390/polym14193976>.

SÁNCHEZ-RODRÍGUEZ, C.; AVILÉS, M.-D.; PAMIES, R.; CARRIÓN-VILCHES, F.-J.; SANES, J.; BERMÚDEZ, M.-D. Extruded pla nanocomposites modified by graphene oxide and ionic liquid. Polymers 2021, 13, 655. <https://doi.org/10.3390/polym13040655>.

PAZ-GONZÁLEZ, J.A.; GOCHI-PONCE, Y.; VELASCO-SANTOS, C.; ALCUDIA-ZACARIAS, E.; ZIZUMBO-LÓPEZ, A.; TRUJILLO-NAVARRETE, B.; MORALES-CONTRERAS, O.A.; VILLARREAL-GÓMEZ, L.J. Enhancing polylactic acid/carbon fiber-reinforced biomedical composites (pla/cfrcs) with multi-walled carbon nanotube (mwcnt) fillers: a comparative study on reinforcing techniques. *J. Compos. Sci.* 2025, 9, 167. <https://doi.org/10.3390/jcs9040167>.

JUNIOR, Ivo Aleixo Pathek . Análise comparativa das características térmicas, químicas e mecânicas do pla impresso com e sem reforço de fibra De Carbono Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2023.

RIBEIRO, Francisco de Assis Sales. FIBRAS ELETROFIADAS DE PLA/GO E PLA/RGO: Propriedades mecânicas e espectroscopia vibracional. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2021.

MENEZES, Lucio Roberto de. Desenvolvimento de filamento compósito de matriz termoplástica de PLA com reforço híbrido de fibras curtas de carbono e contínuas de kevlar29 para manufatura aditiva por extrusão de material. Dissertação (Programa de Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Uberlândia, UBERLÂNDIA, 2023.

OLIVEIRA, Giannini Barcellos DE. Manufatura aditiva de PLA extrudado associada à manufatura subtrativa objetivando tolerâncias dimensionais e geométricas mais estreitas: Uma abordagem híbrida. Trabalho de Conclusão de Curso (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

SILVA, Daniel Vieira da. Síntese de nanoestruturas à base de grafeno para aplicação em supercapacitores. Dissertação (Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.

XU, Zhenzhen et al. Three-dimensional-Printed Carbon Nanotube/Polylactic Acid Composite for Efficient Electromagnetic Interference Shielding. *Polymers*, v. 15, n. 14, art. 3080, 2023.

KHATER, Ali et al. Processing Dynamics of 3D-Printed Carbon Nanotubes-Epoxy Composites. *Pré-print (arXiv)*, mar. 2021.

EL MAROUAZI, Hamza et al. Great enhancement of mechanical features in PLA based composites containing aligned few layer graphene (FLG): effect of FLG loading, size and dispersion on mechanical and thermal properties. *Pré-print (arXiv)*, out. 2022