

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

SANCHES ISMAEL DE OLIVEIRA

DESENVOLVIMENTO DE FILAMENTOS PARA IMPRESSÃO 3D (DE
HÉLICES DE DRONES) A PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS
POLIMÉRICOS POLI (ÁCIDO LÁCTICO) E NANOTUBO DE
CARBONO

MANAUS - AM

2023

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

SANCHES ISMAEL DE OLIVEIRA

Desenvolvimento de filamentos para impressão 3D (de hélices de drones) a partir de nanocompósitos poliméricos Poli (ácido láctico) e Nanotubo de carbono

Dissertação do mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) para obtenção de título de mestre em ciências e engenharias de materiais

Orientador: Prof. Dr. José Costa Macedo Neto

MANAUS - AM
2023

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

O48d 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 / Sanches Ismael de Oliveira . 2023
80 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: José Costa Macedo Neto
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. Nanocompósito. 2. Manufatura aditiva. 3. doe. 4. Simulação numérica. 5. Hélices. I. Macedo Neto, José Costa. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

SANCHES ISMAEL DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE FILAMENTOS PARA IMPRESSÃO 3D (DE
HÉLICES DE DRONES) A PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS
POLIMÉRICOS POLI (ÁCIDO LÁCTICO) E NANOTUBO DE
CARBONO**

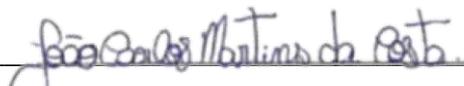
Dissertação do mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) para obtenção de título de mestre em ciências e engenharias de materiais

APROVADO POR:



PROF. DR. JOSÉ COSTA DE MACÊDO NETOR (Orientador)

Universidade do Estado do Amazonas (UEA)



PROF. DR. JOÃO CARLOS MARTINS DA COSTA

Universidade Federal do Amazonas (UFAM)



PROF. DR. GILBERTO GARCIA DEL PINO

Universidade Estadual do Amazonas (UEA)

MANAUS / AM, 15 DE DEZEMBRO DE 2023

RESUMO

O uso de drones atualmente está crescendo exponencialmente, seja para atividades recreativas ou comerciais, e um dos grandes problemas é o acesso a alguns componentes como a hélice. Normalmente tem uma construção frágil e os valores podem ser elevados, dificultando o acesso a esse item, que é fundamental para um bom uso do drone. O trabalho tem como objetivo obter nanocompósitos poliméricos poliácido láctico e nanotubo de carbono visando a aplicação em hélices de drones produzidas por meio da impressão 3D. Na literatura há ainda informações muito limitadas disponíveis sobre a incorporação de NTC funcionalizado em peças de PLA impressas em 3D produzidas pela FDM (*Fused Deposition Modeling*). Neste trabalho, um filamento à base de compósitos de Poli (ácido láctico) – PLA / nanotubo de carbono (NTC) foi preparado para o processo de modelagem por deposição fundida (FDM). Os efeitos do teor de NTC, variação de temperatura e variação de rotação das roscas da extrusora foram aplicados na ferramenta *Design of Experiments* (DOE), onde foram encontrados os principais fatores que contribuem para a qualidade do filamento, com foco na resistência mecânica. Por meio dessa ferramenta foi possível chegar a um ponto ótimo para resistência mecânica do material, onde apresentou um valor de 48,87 MPa, 43,17% acima do valor inicial, de 27,77 MPa. Pela da curva de superfície de resposta, foi observada a região onde pode ser encontrado novos filamentos com valores de resistência mecânico semelhantes ao encontrado neste trabalho. Os resultados demonstram que o teor de NTC, a rotação das roscas da extrusora e a temperatura da extrusora, influenciam diretamente a qualidade dos filamentos. Os dados encontrados nas curvas de TG e DTG, permite observar que a adição de NTC 0,6%, em peso não modifica significativamente a resistências à degradação do PLA, mesmo havendo uma pequena diferença nas temperaturas. Sendo o principal motivo dessas alterações a dispersão do NTC sobre a matriz de PLA e aglomeração do NTC. O nanocompósito encontrado assemelha-se mecanicamente a outros materiais utilizados na fabricação a injeção plástica de hélices de drones, tornando este um forte concorrente para a fabricação via manufatura aditiva FDM. Por meio da simulação demonstrada é possível confirmar a aplicação do material desenvolvido na fabricação de hélices de drones, facilitando o acesso e possibilitando novas oportunidades aos usuários.

Palavras chave: Nanocompósito; Manufatura aditiva; DOE; Simulação numérica; Hélices.

ABSTRACT

The use of drones is currently growing exponentially, whether for recreational or commercial activities, and one of the biggest problems is access to some components such as the propeller. It usually has a fragile construction and the prices can be high, making access to this item difficult, which is essential for good use of the drone. The work aims to obtain polymeric nanocomposites polyacidolactic acid and carbon nanotube with a view to application in drone propellers produced through 3D printing. In the literature there is still very limited information available about the incorporation of functionalized CNT in 3D printed PLA parts produced by FFF. In this work, a filament based on Poly(lactic acid) – PLA/carbon nanotube (CNT) composites was prepared for the fused deposition modeling (FDM) process. The effects of the CNT content, temperature variation and rotation variation of the extruder screws were applied to the Design of Experiments (DOE) tool, where the main factors that contribute to the quality of the filament were found, with a focus on mechanical resistance. Using this tool, it was possible to reach an optimum point for the material's mechanical resistance, where it presented a value of 48.87 MPa, 43.17% above the initial value of 27.77 MPa. Using the response surface curve, the region where new filaments with mechanical resistance values similar to those found in this work can be found was observed. The results demonstrate that the CNT content, the rotation of the extruder screws and the extruder temperature directly influence the quality of the filaments. The data found in the TG and DTG curves allows us to observe that the addition of 0.6% CNT by weight does not significantly modify the resistance to PLA degradation, even if there is a small difference in temperatures. The main reason for these changes is the dispersion of the CNT over the PLA matrix and theglomeration of the CNT. The nanocomposite found mechanically resembles other materials used in the manufacture of plastic injection of drone propellers, making it a strong competitor for the manufacture via FDM additive manufacturing. Through the simulation demonstrated, it is possible to confirm the application of the material developed in the manufacture of drone propellers, facilitating access and providing new opportunities for users.

Keywords: Nanocomposite; Additive manufacturing; DOE; Numerical simulation; Propellers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) Ligação interatômica; b) Estrutura de unidades repetidas.....	16
Figura 2-Estrutura molecular do poli(ácido láctico)	17
Figura 3 - Divisão das tecnologias de manufatura aditiva.....	24
Figura 4 - Esquematização de um equipamento de extrusão de mateiais.	25
Figura 5 - Relação entre espessura de camada e largura do filamento depositado.	26
Figura 6-Tensão máxima nas pás da hélice para PETG	29
Figura 7-Tensão máxima nas pernas da hélice para PETG.....	30
Figura 8 - Simulação estrutural hélice usando Ansys.....	31
Figura 9 - Forma de representação de um sistemas, ligando os fatores às respostas.	32
Figura 10 - a) curva da superfície de respposta; b) curva de nível da superfície de resposta .	33
Figura 11 - a) PLA; b) NTC	34
Figura 12 - Fluxograma de trabalho	36
Figura 13 - Quantidade de rodadas experimentais necessárias para obter um resultado satisfatório	38
Figura 14 - Criação de um experimento fatorial.....	38
Figura 15 - Quantidade de rodadas experimentais necessárias para obter um resultado satisfatório	40
Figura 16 - Granulador GRAN. 100 AX	41
Figura 17 - Estufa com Circulação e Renovação de ar SL – 102.....	42
Figura 18 - a) Pesagem do PLA; b) PLA misturado com o NTC.....	43
Figura 19 - Mini extrusora AX PLÁSTICOS.....	43
Figura 20 - Filamentos confeccionados.....	44
Figura 21 - Impressão dos corpos de prova do PLA puro	45
Figura 22- Processo de estufa dos filamentos	45
Figura 23 - CP de acordo com ASTM D638-tipo 5 (todas as medidas em mm).....	46
Figura 24 - a) Modelagem do CP no SolidWorks; b) Fatiamento do CP no Repetir-Host.	47
Figura 25 - CPs adquiridos.	47
Figura 26 - Ensaio de tração	49
Figura 27-a) Interface Ansys discovery; b)Condições de contorno; c)Opção de aplicação de valores.....	51
Figura 28 - Otimização da resposta.	58
Figura 29 - CPs após o rompimento no ensaio de tração	61
Figura 30 - Micrografias de MEV da superfície de fraturas dos corpos de referentes aos CPs 1 e 7 da superfície de resposta.	61
Figura 31 - Representação da mesoestrutura das peças fabricadas pelo processo de Impressão 3D por extrusão.	62
Figura 32-Micrografia de MEV da superfície de fratura do corpo de referente ao CP 11 da superfície de resposta.....	62
Figura 33-MET dos nanotubos usados: a)1 μ m; b)100nm	63
Figura 34-Imagem por MET do nanocompósito PLA/NTC: a) CP 11; b)CP1	64
Figura 35 – Resultado ensaio de tensão pelo MEF através do Ansys Discovery.....	70
Figura 36 - Resultado ensaio de tensão pelo MEF através do Ansys Discovery	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Levantamento bibliográfico de materiais para MA reforçados com nanopartículas.	28
Tabela 2-Dados análise estrutural.....	31
Tabela 3 - Propriedades do NTC	34
Tabela 4 - Propriedades do PLA utilizado.....	35
Tabela 5 - Planejamento experimental 23 (3 fatores e 2 níveis)	37
Tabela 6 – Worksheet fatorial completo.....	39
Tabela 7 – Worksheet superfície de resposta	40
Tabela 8 - Biblioteca com as propriedades no nanocompósito encontrado	50
Tabela 9 - Worksheet com a resposta encontrada par a tensão (MPa).	52
Tabela 10 - Worksheet Superfície de resposta com a tensão (MPa)	55
Tabela 11-Características Térmicas entre os corpos de prova	64
Tabela 12 - Temperatura versus porcentagem de massa degradada.....	66
Tabela 13-Valores da Curva para os corpos de provas	67

Sumário

1. INTRODUÇÃO	11
1.1 Objetivos	13
1.1.1 Objetivo Geral	13
1.1.2 Objetivos específicos	13
1.2 Justificativa	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
2.1 Polímeros	16
2.1.1 Poli (Ácido Láctico) (PLA).....	17
2.2 Nanocompósito poliméricos	18
2.3 Nanotubo de carbono (NTC)	19
2.3.1 NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALIZADO	21
2.4 Métodos de obtenção de nanocompósitos.....	21
2.4.1 Mistura por fusão: características importantes para o processamento	22
2.5 Manufatura aditiva	23
2.5.1 Nanocompósitos poliméricos para MA.....	27
2.6 Principais materiais utilizados na fabricação de hélices	29
2.7 Planejamento fatorial	31
2.8 Superfície de resposta	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 Materiais utilizados	34
3.2 Metodologia	36
3.1 Técnicas	36
3.1.1 DOE (Design of Experiments)	36
3.1.2 Fatorial completo 2^3	37
3.1.3 Superfície de resposta (<i>Box-Behnken</i>).....	39
3.2.1 Fabricação dos filamentos	41

3.2.2	Fabricação dos corpos de prova	44
3.2.3	Análise Termogravimetria (ATG).....	48
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	48
3.2.6	Radiação no Infravermelho por Transformada de Fourier (RITF)	49
3.2.7	Ensaio mecânico de tração	49
3.2.8	Simulação Computacional.....	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
4.1	Fatorial Completo	52
4.2	Superfície de resposta	54
4.3	Comparativo do Ensaio Mecânico	59
4.4	Estudo da fratura por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
4.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	63
4.6	Análise Termogravimétrica (ATG)	64
4.7	Análise de Termogravimetria Derivada (ATD).....	66
4.8	Radiação no infravermelho por Transformada de Fourier (RITF)	68
4.9	Simulação numérica computacional	69
	CONCLUSÃO.....	71
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1. INTRODUÇÃO

Os drones ou aeronaves remotamente pilotadas são bastante dispendiosos, podendo os seus preços subir das centenas aos milhares de euros, apesar da diversidade do mercado e da sua fácil disponibilidade. Sua construção frágil é frequentemente testada e exposta a condições climáticas adversas e variabilidade do terreno.

As pás das hélices dos drones geralmente são peças quebradas durante um pouso imperfeito ou em colisão com objetos ao ar livre. O uso de tecnologia computacional moderna, o desenho de uma forma adequada e a otimização do material contribuirá para a construção de uma lâmina correspondente usando uma impressora 3D baseada no princípio FDM (KRMELA et al., 2021a).

A *Fused Deposition Modeling* (FDM) é um processo de impressão 3D onde os materiais termoplásticos são depositados camada por camada através de um bocal de extrusão. Uma das principais vantagens de um processo FDM é que qualquer geometria de forma complexa pode ser impressa diretamente de um modelo CAD. Um dos materiais mais utilizados para impressão 3D é o PLA (BISWAS et al., 2018).

Devido à preocupação com o meio ambiente e o volume crescente de resíduos plástico em aterros sanitários, os polímeros biodegradáveis estão sendo estudados extensivamente. Um deles é o PLA, que possui propriedades comparáveis a polímeros commodities e polímeros de engenharia, porém, ainda é necessário melhorar certas características do PLA, como resistência ao impacto, para aplicações mais específicas (BARTOLOMEI, 2016).

Polímeros biodegradáveis podem ser definidos como materiais que podem se decompor rapidamente, entre 6 a 24 meses, pela ação de microorganismos, tais como bactérias e fungos, ao passo que os polímeros ditos não biodegradáveis levam centenas de anos para serem bioassimilados. Dentre os polímeros biodegradáveis podemos destacar o amido termoplástico, a poli(ϵ -caprolactona) e o poli (ácido láctico) (BODROS ET AL. 2007; BRITO ET AL. 2011; MOHANTY, MISRA, E DRZAL 2005; RAY E BOUSMINA 2005).

Para atender a diversos setores da indústria, os materiais sintéticos poliméricos vêm sendo constantemente aprimorados, visando facilitar sua capacidade de processamento, atender a grande variedade de itens de baixo custo, aumentar sua durabilidade e propriedades mecânicas, além de sua resistência a diferentes formas de degradação, como sua resistência à ataques químicos e biológicos (ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico, 2023).

As características acima citadas, que fazem dos polímeros materiais tão úteis, também contribuem para gerar impacto ambiental negativo, pois os materiais poliméricos se acumulam

nos aterros, levando mais de centenas de anos para se decompor.(BRITO et al., 2011; FARUK et al., 2012; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005).

A nanotecnologia é uma ciência relativamente recente, descoberta por Richard Feynman em 1959, que permite manipular os átomos em escala nanométrica e produzir compósitos com nanopartículas. Atualmente, a nanotecnologia é uma das precursoras da Quarta Revolução Industrial. Essa revolução é um processo histórico contemporâneo que diz respeito ao avanço tecnológico e científico, caracterizado por ondas de descobertas nas diversas áreas de conhecimento de forma rápida e simultânea (MONTEIRO et al., 2022).

De acordo com Pimenta e Melo (2007), esta área da ciência, mesmo que recente, assume um potencial colossal, devido a sua capacidade de modificação nas propriedades dos materiais, uma vez que esses, quando na escala nanométrica, possuem características específicas que divergem daquelas do seu tamanho original.

As novas aplicações estão associadas a vários tipos diferentes de nanomateriais, tais como: as nanopartículas, nanocompósitos, nanocristais, estruturas baseadas em carbono (nanotubos de carbono, grafeno, pontos quânticos e nanofibras), micelas poliméricas, etc (FECHINE, 2020).

Ademais, nanomateriais têm chamado atenção da comunidade científica, devido a propriedades que só podem ser atingidas, quando determinados materiais estão na escala nanométrica, ou seja, quando as dimensões estão entre 10 - 100nm, tais como: o grafeno, os nanotubos, os nanodiamantes, a platina, o dióxido de titânio, o ouro, a prata, o cobre, os nanobastões de hidroxiapatita e as nanopartículas de poli(alquil-cianoacrilato) (FECHINE, 2020).

Dentro dos nanomateriais, um dos materiais que mais se destacam são os nanotubos de carbono. Os Nanotubos de Carbono (NTCs) são materiais, relativamente novos, praticamente do século XXI, de resistência incomparável aos demais.

Os nanotubos de carbono (NTCs) são nanoestruturas que se formam, “a partir do enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno em seu próprio eixo, formando estruturas cilíndricas (tubulares), com diâmetros na faixa dos nanômetros (nanotubos) e comprimentos que variam de alguns micrometros até vários centímetros”(ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Quando os nanotubos de carbono são utilizados para formar nanocompósitos de matriz polimérica, o produto final apresenta maior rigidez, tenacidade, bem como elevada resistência ao choque térmico (SALES, 2013).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Obtenção e caracterização de filamentos de nanocompósitos poliméricos composto de Poli (ácido láctico) – PLA e nanotubo de carbono - NTC, para processamento via impressão 3D visando a produção de hélices de drones.

1.1.2 Objetivos específicos

- Determinar a melhor configuração do conjunto de variáveis controláveis para maximizar as propriedades mecânicas do filamento a base de PLA, utilizando a ferramenta DOE com o uso de 3 entradas para a confecção dos filamentos sendo elas:
 - Variação da temperatura (190°C-220°C) das resistências ao longo da extrusora;
 - Variação do RPM (30-60) dos parafusos da extrusora;
 - Variação da porcentagem (0,2-1,0%) de NTC.
- Caracterizar as amostras antes e após o material de adição;
- Utilizar o ansys Discovery para simular uma condição de voo.

1.2 Justificativa

A fabricação de drones é cara, trabalhosa e, devido ao seu peso, é limitada pelo alcance operacional e tempo de voo. Recentemente, muitas pesquisas foram realizadas usando MA para reduzir o peso da estrutura, maximizar o tempo e o alcance do voo, para produzir facilmente braços ajustáveis para fins específicos e construir o drone de forma rápida e econômica. No entanto, um dos fatores mais importantes é a hélice do drone, pois influencia diretamente no desempenho da aeronave e impacta no sistema de propulsão.

Por outro lado, a hélice desses pequenos drones é muito propensa a quebrar durante a operação, pois é frequentemente atingida por arbustos e pequenas árvores. Às vezes, esses pequenos drones não têm trem de pouso, requer pouso de barriga ou golpe em rede, que frequentemente danificam as hélices.

Portanto, muitas vezes é necessário substituir a hélice, e uma hélice impressa em 3D é a substituição mais adequada, rápida e econômica. E a adequação da impressão 3D para a fabricação de hélices dignas de voo foi investigada e considerada confiável. Em uma hélice

impressa em 3D, há uma chance de haver altas tensões térmicas e vazios entre os filamentos adjacentes ao redor do corpo da forma da curvatura, na raiz da pá ou nos bordos de fuga, o que leva a intercadas ligação fraca e delaminação daquela camada particular (BISWAS et al., 2018).

Dentre os materiais mais utilizados para o processo de impressão 3D, destacam-se os polímeros como ABS e PETG. Atualmente, a sociedade, a indústria e os órgãos governamentais têm manifestado grande preocupação na redução do volume de emissão de resíduos plásticos, que se acumulam nos aterros, levando mais de centenas de anos para se decompor (BRITO et al., 2011; CORREIA, 2015; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010).

Dentre as soluções propostas para o gerenciamento dos problemas causados pelos materiais poliméricos encontra-se a reciclagem e o uso de polímeros biodegradáveis (FOLLAIN et al., 2005). Destaca-se que atualmente o uso de polímeros biodegradáveis vem se tornando uma alternativa bastante interessante, atraindo tanto o interesse da comunidade científica, verificado pelos inúmeros artigos publicados neste tema, quanto da indústria, verificado pelo crescimento do mercado, de 20 a 30% por ano (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; HE; BENSON, 2013).

Um dos biopolímeros biodegradáveis mais utilizados comercialmente é o Poli (ácido láctico) (PLA), o qual possui propriedades semelhantes a vários polímeros de fontes fósseis comuns, como elevado módulo de elasticidade, rigidez e boa capacidade de moldagem (Brito et al. 2011; Correia, 2015; Perego e Cella, 2010)(Brito et al. 2011; Correia, 2015; Perego e Cella, 2010).

Apesar das perspectivas promissoras, algumas propriedades do PLA limitam o aumento de sua aplicabilidade, tais como: baixa barreira à umidade e a gases, baixa estabilidade térmica (HDT), sofre considerável degradação no estado fundido e preço elevado. Assim como o poliestireno, o PLA é um polímero frágil, com baixo alongamento na ruptura e baixos valores de resistência ao impacto (RAQUEZ et al., 2013).

Outra característica que limita sua implementação em diferentes aplicações, tais como as voltadas a produtos duráveis, para a indústria automobilística e eletrônica, é seu baixo grau de cristalinidade e sua dificuldade em cristalizar. A solução utilizada para melhorar suas propriedades, principalmente térmicas, é por adição de reforços em escala nanométrica, formando os denominados nanocompósitos (NAMPOOTHIRI; NAIR; JOHN, 2010; RAQUEZ et al., 2013).

Dentre as cargas nanométricas já utilizadas em nanocompósitos de PLA podemos citar argilas (principalmente montmorillonita, sepiolita e haloisita), nanotubos de

carbono, grafeno e óxido de grafeno, nanopartículas de prata, de zinco, de dióxido de titânio, de sílica, e nanopartículas de celulose. Geralmente, as principais vantagens obtidas com a incorporação destas nanocargas são melhorias em propriedades mecânicas; densidade do compósito próxima a do polímero matriz; aumento em estabilidade térmica; redução na permeabilidade a gases e retardância de chama (BODROS ET AL. 2007; BRITO ET AL. 2011; FORTUNATI ET AL. 2012; MOHANTY ET AL. 2005; RAQUEZ ET AL. 2013; RAY E BOUSMINA 2005; WU ET AL. 2008).

O trabalho que será apresentado, utilizará a ferramenta DOE (*Design of Experiments* – Planejamento de Experimentos), para determinar a melhor configuração que um conjunto de variáveis controláveis deve apresentar para se maximizar um resultado de interesse na pesquisa, que serão as tensões dos materiais.

A partir da realização de sucessivos testes que envolvem modificações propositais dos mais variados parâmetros do processo, esta ferramenta tem por finalidade determinar quais variáveis independentes (variáveis de entrada “X” que influenciam nas características de qualidade do produto/serviço) tem maior impacto sobre uma determinada variável resposta (variável de saída e dependente “Y”).

O Planejamento de Experimentos é uma importante ferramenta offline de controle de qualidade, uma vez que estas são geralmente utilizadas nas atividades de desenvolvimento e nos estágios iniciais de manufatura, e não em procedimentos online ou durante o processo. Paralelamente, além de maximizar o desempenho da pesquisa, tal ferramenta contribui para o aumento da velocidade de aprendizagem e a redução da variabilidade na confecção dos corpos de prova.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Polímeros

A palavra polímero, significa “muitas partes”. O termo monômero refere-se à pequena molécula a partir da qual um polímero é sintetizado. Em cada molécula, os átomos estão ligados entre si por ligações covalentes interatômicas. Para os polímeros com cadeias de carbono, a estrutura de cada cadeia é uma série de átomos de carbono. Muitas vezes, cada átomo de carbono se liga por ligações simples a dois átomos de carbono adjacentes, um em cada lado, o que pode ser representado esquematicamente em duas dimensões, da seguinte maneira (CALLISTER; RETHWISCH, 2018):

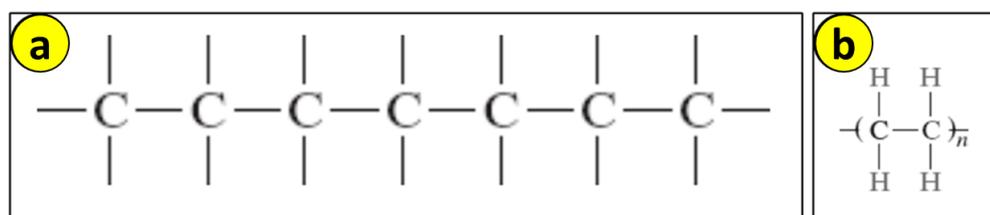


Figura 1 - a) Ligação interatômica; b) Estrutura de unidades repetidas.

Fonte: CALLSITER, 2018

Essas longas moléculas são compostas por entidades estruturais chamadas unidades repetidas, que se repetem sucessivamente ao longo da cadeia. Dessa forma, monômero e unidade repetida significam coisas diferentes, mas algumas vezes o termo monômero ou unidade monomérica é empregado em lugar do termo mais apropriado, unidade repetida.

Polímeros biodegradáveis são aqueles que sofrem degradação por meio da ação de micro-organismos vivos como bactérias, fungos e enzimas sem deixar resíduos no meio ambiente (BRITO et al., 2011).

Na realidade, todos os polímeros são biodegradáveis, só que em escalas de tempos diferentes. Os polímeros hoje chamados de biodegradáveis são aqueles que conseguem se decompor rapidamente (o tempo pode variar de poucos meses até dois anos em média), enquanto a grande maioria dos polímeros (os ditos não biodegradáveis) leva centenas de anos para ser bioassimilado. Porém, a biodegradação rápida ocorrerá apenas sob certas condições de temperatura, luz, oxigenação e na presença de nutrientes orgânicos e minerais (BRITO et al., 2011; ENGELBERG; KOHN, 1991; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; GARDETTE et al., 2011; GUTWALD et al., 2002; HE; BENSON, 2013; MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000; RAY; BOUSMINA, 2005; RHIM; PARK; HA, 2013; RUDNIK, 2008; SHI et al., 2012; TSUJI, 2005).

Esses polímeros podem ser, também, classificados como biopolímeros se polymerizados a partir de fontes naturais. Dentre os biopolímeros biodegradáveis existentes pode-se destacar o poli(ácido láctico) - PLA, a família dos Poli(hidroxicanoatos) (PHAs), como o homopolímero Poli(3-hidroxiobutirato) (PHB) e o amido termoplástico.

2.1.1 Poli (Ácido Láctico) (PLA)

O PLA é um polímero biodegradável que possui módulo de elasticidade e resistência à tração comparáveis aos plásticos de engenharia como o Poli(tereftalato de etileno) (PET) e as Poliamidas alifáticas, e a alguns polímeros commodities como o polipropileno (PP), poliestireno (PS) e o polietileno (PE). É um biopolímero, compostável, reciclável, biocompatível e absorvível pelo organismo humano (BARTOLOMEI, 2016).

O poli(ácido láctico) – PLA é um poliéster alifático, termoplástico, semicristalino ou amorfo, biocompatível e biodegradável, sintetizado a partir do ácido láctico, que pode ser obtido de fontes renováveis (DUFRESNE, 2017; FARUK et al., 2012; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010).

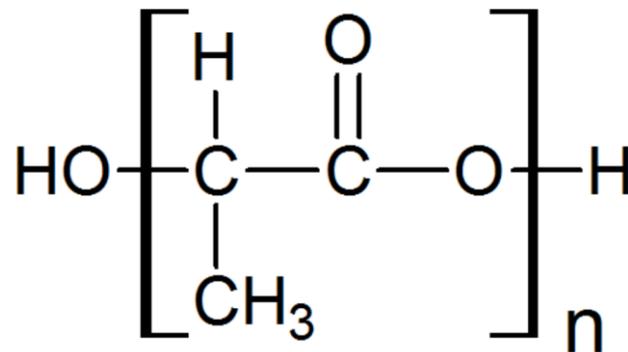


Figura 2-Estrutura molecular do poli(ácido láctico)
Fonte: DUFRESNE, 2017

A estrutura do mero do PLA contém variações quanto à isomeria óptica. Deste modo, tanto o poli(ácido láctico) como o polilactídeo podem ser obtidos pelos dois enantiômeros do ácido láctico e lactídeo, o L(+) e D(-), denominados PLLA e PDLA, respectivamente. Haverá a possibilidade também de uma mistura racêmica entre os dois enantiômeros para cada monômero, formando o PDLA (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010).

O poli-L ácido láctico e o poli-D ácido láctico, respectivamente, levogiro (+) e dextrogiro (-), referente ao sentido de rotação da luz plano-polarizada, são polímeros de alta cristalinidade, devido à alta estereorregularidade, ou taticidade, da cadeia polimérica, enquanto que o PDLA

é completamente amorfo (DUFRESNE, 2017; FARUK et al., 2012; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010).

Os polímeros à base de ácido lático são preparados por policondensação, polimerização de abertura de anel e outros métodos como extensão da cadeia e grafting. O PLA de alta massa molar geralmente é produzido pela polimerização por abertura de anel do monômero de lactídeo. A conversão de lactídeo em PLA de elevada massa molar é obtido comercialmente através de um processo desenvolvido pela Cargill Dow™, que consiste em três etapas separadas e distintas, que conduzem à produção de ácido lático e lactídeo em PLA (DUFRESNE, 2017; FARUK et al., 2012; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010).

Devido a estas propriedades o PLA pode ser utilizado em uma vasta área de aplicações (AURAS et al., 2003; AURAS; HARTE; SELKE, 2004; RAQUEZ et al., 2013; TSUJI, 2005):

- Nas aplicações de engenharia, além de ser empregado como polímero estrutural, o PLA também está presente na área automotiva e de embalagens (AURAS; HARTE; SELKE, 2004; BODROS et al., 2007; KORONIS; SILVA; FONTUL, 2013).

2.2 Nanocompósito poliméricos

O mundo dos materiais está experimentando uma revolução com o desenvolvimento de uma nova classe de materiais compósitos — os nanocompósitos. Os nanocompósitos são compostos por partículas com tamanho nanométrico (ou nanopartículas) que estão inseridas em um material de matriz. Eles podem ser projetados para possuir propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, óticas, térmicas, biológicas e de transporte que são superiores às de materiais carregados convencionais; além disso, essas propriedades podem ser adaptadas para aplicações específicas. Por essas razões, os nanocompósitos estão se tornando parte de uma variedade de tecnologias modernas (CALLISTER; RETHWISCH, 2018). Os nanocompósitos são materiais compósitos que possuem um componente que tem ao menos uma dimensão na escala nanométrica, sendo esta compreendida até 100 nm.

Além de melhorias nas propriedades dos materiais, geralmente os nanocompósitos são facilmente extrudados ou moldados à forma final, simplificando a produção industrial. Como alto grau de rigidez e resistência são obtidos com baixas concentrações de carga, até cerca de 10% em massa, estes materiais são muito mais leves que os compósitos poliméricos convencionais, resultando num grande benefício para aplicações em que leveza se torna

essencial, como por exemplo, na indústria aeronáutica, automobilística e de embalagens (CHAWLA, 2012; KRISHNAMOORTI; VAIA, 2001).

Comercialmente, os nanocompósitos apresentam várias vantagens, quando comparados aos polímeros sem adição de carga, permitindo sua viabilidade comercial (MIAO; HAMAD, 2013). Dentre elas, pode-se citar:

- Reforço eficiente com perdas mínimas em ductilidade e resistência ao impacto;
- Aumento em resistência térmica;
- Aumento em resistência à chama;
- Aumento nas propriedades de barreira;
- Aumento na resistência à abrasão;
- Aumento da estabilidade dimensional, e redução da tensão residual de peças moldadas;
- Alterações nas propriedades elétricas e ópticas

Além do desenvolvimento de melhores técnicas de processamento, métodos de caracterização também vêm sendo amplamente estudados na avaliação da influência das nanocargas na matriz polimérica.

2.3 Nanotubo de carbono (NTC)

A nanotecnologia é capaz de aprimorar o desempenho e a vida útil dos produtos que a possuem (KAMARULZAMAN et al., 2020; MONTEIRO et al., 2022). Os polímeros são um dos materiais mais utilizados para a produção de nanocompósitos, pois muitos já possuem propriedades físicas, mecânicas, térmicas, elétricas, magnéticas e ópticas interessantes.

Com a adição de nanomateriais, pode-se obter um aprimoramento dessas propriedades (BHATTACHARYYA et al., 2003). É importante ressaltar que se deve desenvolver formulações práticas e econômicas, para o desenvolvimento de nanocompósitos sustentáveis e funcionais.

O nanotubo de carbono consiste em uma única lâmina de grafita, enrolada na forma de um tubo e com ambas extremidades fechadas por hemisférios C_{60} de fulerenos. O prefixo nano indica que os diâmetros do tubo são da ordem do nanômetro (isto é 100 nm ou menos). Cada nanotubo é uma única molécula composta por milhões de átomos, o comprimento dessa molécula é muito maior (da ordem de milhares de vezes maior) que seu diâmetro, também foram descobertos nanotubo de carbono de paredes múltiplas, compostos por cilindros concêntricos (THAKUR; THAKUR; KESSLER, 2017).

Os nanotubo de carbono com paredes multiplas são extremamente resistentes e rígidos, além de serem relativamente dúcteis. Para os nanotubo de carbono com uma única parede, os

limites de resistência a tração variam entre 50 e 200 GPa, esse é o material mais resistente conhecido, os valores para o módulo de elasticidade são a ordem de [1TPa=103 Gpa] com deformação na fratura entre aproximadamente 5% e 20%, os nanotubo apresentam massa específica relativamente baixas, e são extremamente promissor como um reforço em materiais compósitos, podendo se comportar como um metal ou um semiconductor (LUCIA; AYOUB, 2018).

Os nanotubos de carbono provavelmente são as nanoestruturas mais interessantes devido ao seu grande potencial de aplicação. Os NTC foram descobertos em 1991 como um subproduto obtido na síntese do fulereno, desde então grandes progressos ocorrem como a descoberta tipos básicos de nanotubos: os nanotubos de camada única ou parede simples e os nanotubos de multicamadas ou paredes múltiplas (FANGUEIRO; RANA, 2018).

Os NTC, são formados de arranjos hexagonais de carbono que originam pequenos cilindros com diâmetro em dimensões nanométricas e podem ter comprimentos de vários micrômetros. Os nanotubos de camada única são formados por uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico com um diâmetro que varia de 0,4 nm até 3nm. Os nanotubos de paredes múltipla, apresentam um diâmetro de varia de 1,4 nm até 100 nm, eles são constituídos de 2 a 40 camadas de nanotubos concêntricos que se distanciam entre si por 0,34 nm sendo que suas propriedades estão diretamente ligadas ao número de camadas e ao seu diâmetro interno (KAZAKOVA et al., 2018; REZAUR, 2018).

Os nanotubos de carbono são insolúveis na maioria dos líquidos, tais como a água, resinas poliméricas e em quase todos os solventes. Para tornar os nanotubos solúveis em líquidos deve-se realizar um processo de funcionalização onde se incorpora grupos funcionais ou moléculas polares à superfície dos NTC, mudando quimicamente as suas estruturas sem alterar significativamente as suas propriedades. Além disso, a funcionalização é largamente utilizada para a purificação e classificação dos NTC em soluções (MOIGNE et al., 2018).

Os NTC possuem alta reatividade nas suas extremidades e nos defeitos presentes em suas paredes, logo a funcionalização que pode ser do tipo não-covalente (funcionalização física) ou covalente (funcionalização química) ocorre com maior facilidade nesses locais. Na funcionalização não-covalente é utilizados surfactantes que tornam os NTC mais solúveis em água, sendo que esse processo é resultado das interações do tipo van der Waals e do tipo π - π . (FIGUEIREDO et al., 2021)(FIGUEIREDO et al., 2021).

Nanotubos de carbono são estruturas nanométricas da ordem dos 10 nm (TOMA, 2009), reconhecidas como o material de maior resistência atualmente. Eles foram descobertos em 1991, quando o cientista japonês Sumio Ijima obteve fibras de carbono sintetizadas, em escala

nanométrica, pela técnica de descarga em arco. Através da microscopia de transmissão eletrônica (MET), o cientista observou estruturas de morfologia tubular de diâmetros nanométricos, em que as paredes eram formadas por camadas de grafite enroladas (SALES, 2013).

Os nanocompósitos, de modo geral, são largamente estudados atualmente por propiciar mudanças significativas nas propriedades do material final em escalas micro e macroscópicas (ARAÚJO; PIRES, 2013).

2.3.1 NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALIZADO

Esta seção trata das alterações nas propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubo de carbono, resultantes das diferentes formas de funcionalização. Neste caso, átomo ou moléculas podem ser adsorvidos ou ligados aos nanotubos, tornando-os interessantes e com novas propriedades.

Experimentos relacionados com funcionalização de nanotubos tiveram início com a adsorção de flúor em SWNT e substituição de SWNT fluoreto em solução. Também tem sido intensamente investigada, tanto teórica como experimentalmente, a funcionalização de nanotubo de carbono através de suas paredes com a adsorção de átomos ou moléculas através de dopagens substitucionais dos tubos por meio de deformação estruturais ou ainda por adsorção de grupos químicos como o COOH. Na maioria destes casos, as propriedades eletrônicas e, conseqüentemente, a reatividade química são alteradas em função da funcionalização (FERREIRA, 2019).

Uma forma de analisar a interação dos nanotubo de carbono com átomos e moléculas é através do comportamento da transferência de carga entre o SWNT e o sistema adsorvido.

2.4 Métodos de obtenção de nanocompósitos

Os polímeros são materiais de muito potencial para a produção de nanocompósitos, devido à diversidade de propriedades interessantes e muitas opções de baixo custo. Entretanto, deve-se ressaltar que, uma vez que os nanotubos de carbono se apresentam insolúveis a esses materiais poliméricos, é necessário, na maioria das vezes, uma funcionalização. Assim, obtém-se, com êxito, um nanocompósito com a uma boa dispersão dos nanotubos (FIM et al., 2014).

Monteiro et al, (2022), buscou a avaliar diferentes métodos de obtenção de nanocompósitos, realizando um comparativo entre diversos trabalhos envolvendo matrizes poliméricas e nanotubos de carbono. Os polímeros analisados foram o Acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), Polietileno de alta densidade (PEAD) e o Polipropileno (PP).

Os métodos de obtenção são:

- Mistura por solvente: Envolve a obtenção do nanocompósito pela mistura de solventes que solubilizam a matriz polimérica como o clorofórmio e o tolueno;
- Mistura por fusão: A mistura em estado fundido se refere a um método, em que os nanotubos de carbono são adicionados, juntamente com o polímero, em uma extrusora nas proporções desejadas. Esse método envolve a ocorrência da mistura em uma temperatura muito próxima ao estado fundido das substâncias (MONTEIRO et al., 2022);

Neste trabalho será utilizado o método por fusão, pela disponibilidade de equipamentos, então o foco será mostrar que esse método é eficaz conforme já mostrado na pesquisa realizada em (MONTEIRO et al., 2022).

2.4.1 Mistura por fusão: características importantes para o processamento

O maior desafio ao desenvolver nanocompósitos com nanotubos de carbono é evitar a formação de aglomerações e obter uma dispersão efetiva (MONTEIRO et al., 2022).

Resultados superiores tiveram ações semelhantes, como por exemplo: a secagem dos compostos em uma estufa a vácuo por um período considerável, antes da mistura por fusão. De forma geral, a presença de umidade nas matérias-primas possibilita a formação de aglomerados.

Inclusive, essa pode ser a causa do resultado da mistura por solventes ter tido resultados superiores ao método por fusão; visto que a maioria dos autores, que fazem a comparação, realizam o último método, adicionando os componentes diretamente na extrusora (MONTEIRO et al., 2022).

É necessário observar que a ausência da secagem na estufa a vácuo pode ser a razão da divergência nas tangentes de perda, para os métodos por fusão (MOUSAVI et al., 2012; SCHIMITZ, 2018). Uma vez que a temperatura interfere na dispersão dos nanotubos, pode-se afirmar que, ao se obter um nanocompósito polimérico, é necessário investigar qual a melhor temperatura para os nanotubos de carbono obterem a melhor dispersão na matriz polimérica escolhida.

Como observado pelos autores, ao aumentarmos a concentração de nanotubos, temos como resultado o inverso do desejado, ou seja, torna-se difícil dispersar os NTCs na matriz. A dureza e a resistência ao impacto do nanocompósito também são diminuídas.

Os resultados em ambas as pesquisas são semelhantes e, portanto, pode-se afirmar que as melhores concentrações de NTCs são de até 1% em peso (MONTEIRO et al., 2022). Dessa maneira, dos métodos analisados, pode-se afirmar que a mistura por solvente foi o menos eficaz, visto que produz muito resíduo e provoca menos melhorias, mas propriedades mecânicas. Enquanto isso, a mistura por fusão mostrou-se um método mais prático e eficiente, pois se faz necessário o uso de poucos equipamentos e resultados superiores. (MONTEIRO et al., 2022)

Outros fatores devem, de maneira geral, ser levados em consideração para evitar aglomerações e má dispersão. São eles: a temperatura de dispersão, o tempo de sonicação, a concentração de NTCs e a utilização de um método de secagem antecedente da produção dos nanocompósito. Por conta disso, acredita-se que outro ponto importante na elaboração de um nanocompósito é a utilização de Microscopia Eletrônica de Varredura, a fim de verificar se as nanopartículas foram bem dispersas na matriz polimérica.

Durante a análise, deve-se observar se as moléculas de NTCs apresentam-se individualmente, associadas entre as cadeias poliméricas ou se ficaram agrupadas, ou seja, aglomeradas. Caso tenham apresentado muitos agrupamentos, pode-se afirmar que foram criados pontos de tensão, que irão prejudicar a rigidez do material, tornando-o mais quebradiço. (MONTEIRO et al., 2022)

2.5 Manufatura aditiva

O processo de Manufatura Aditiva (MA) (do termo em inglês, Additive Manufacturing), referenciado como impressão 3D, vem sendo considerado um importante avanço tecnológico da atualidade, que possibilitou o surgimento de novos modelos de negócios e produtos, devido a aproximação entre design e a produção. Ainda emergente, esta tecnologia se destaca por ser sustentável, de baixo custo e flexível (JIANG; KLEER; PILLER, 2017; PENG, 2016; PRIETO et al., 2015).

Uma das tecnologias de MA mais populares, é a extrusão de material, que comumente utiliza de filamentos poliméricos como matéria prima, para a construção de peças por adição de camadas, a partir da deposição de polímeros termoplásticos aquecidos por um bico extrusor (GALANTUCCI et al., 2015; MIER; ESPINOSA; DOMÍNGUEZ, 2015).

A norma ISO/ASTM 52900 (2015), descreve o termo Manufatura Aditiva (MA) como um processo de união de materiais para construção de objetos a partir de um modelo 3D, usualmente através da adição de camadas.

Ainda de acordo com a norma o termo impressão 3D é utilizado, no entanto, associado principalmente a equipamentos de baixo custo e limitada capacidade de produção (ISO/ASTM 52900, 2015).

As tecnologias de MA têm em comum a utilização de informações computacionais de geometria (modelo 3D), separadas em fatias, que contém informações de linhas ou áreas (curvas 2D) em um plano, que limitam a maneira como a fabricação por camadas ocorrerá (ALLEN; TRASK, 2015; CHAKRABORTY; REDDY; CHOUDHURY, 2008).

O comitê ISO/ASTM 52900 (2015) propõe uma divisão das diferentes técnicas de fabricação aditiva, conforme ilustrado na Figura 3, entre as quais se destaca o grupo designado por extrusão de materiais.



Figura 3 - Divisão das tecnologias de manufatura aditiva
Fonte: (TONATTO, 2017)

O primeiro processo de manufatura aditiva baseado na extrusão de materiais foi patenteado como FDM (*Fused Deposition Modeling*) ou modelagem por fusão e deposição de material (termo utilizado para descrever exclusivamente equipamentos construídos pela empresa Stratasys Inc.), que consiste na utilização de um polímero termoplástico fundido, extrudado e posteriormente sendo depositado camada por camada (ISO/ASTM 52900, 2015).

As tecnologias baseadas na FDM, inventada por Scott Crump (Fundador da Stratasys Inc.) em 1988, objetivam servir a um público alvo que engloba desde grandes fabricantes, designers, engenheiros, educadores até outros profissionais ou usuários hobbistas, e é considerado processo de MA mais comum (MIER; ESPINOSA; DOMÍNGUEZ, 2015).

Versões domésticas de baixo custo, baseadas em tecnologia aberta (open source) e o desenvolvimento e utilização de uma variedade de polímeros, que tem apresentados diariamente ao mercado consumidor (DIEGEL et al., 2011; SANTANA, 2015).

Neste processo, Figura 4, a matéria-prima, usualmente na forma de filamentos é fundido em um canal aquecido e extrudada por um mecanismo extrusor, que descreve movimentos nos planos x-y sobre uma plataforma com movimento no eixo z (VOLPATO et al., 2007).

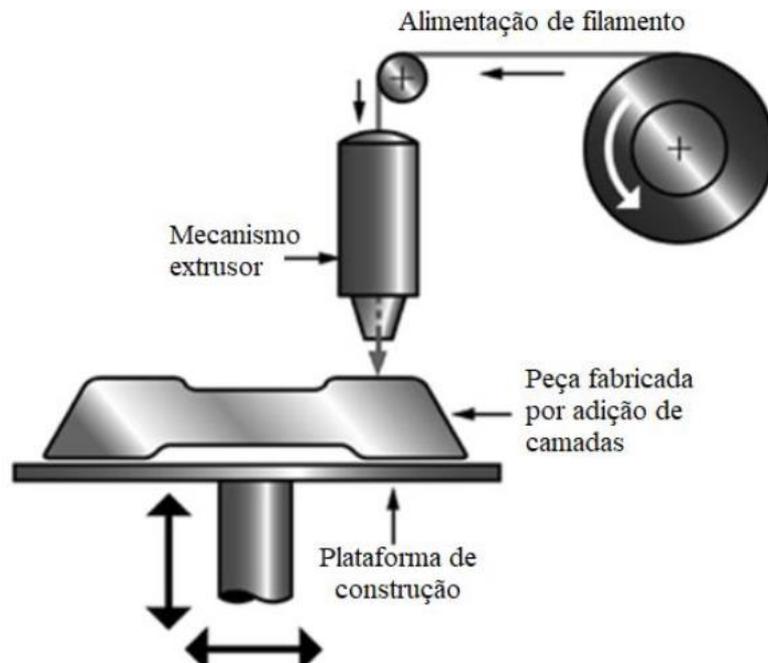


Figura 4 - Esquemática de um equipamento de extrusão de materiais.
Fonte: (VOLPATO et al., 2007)

A mesa ou plataforma de construção movimenta-se ao longo do eixo vertical, com uma distância especificada em relação ao bico extrusor, de forma a permitir que novas camadas sejam depositadas sobre as camadas já criadas, dando prosseguimento a produção do objeto 3D. Sobre a mesa, a peça resfria e se solidifica. (GURRALA; REGALLA, 2014; TYSON; HILTON; ANDREAE, 2015).

Equipamentos *opensource* permitem a modificação de parâmetros do processo de fabricação, tais como a velocidade de impressão, espessura de camada, diâmetro do bico extrusor e distância entre filamentos depositados. A manipulação destes fatores influencia

diretamente a microestrutura e o comportamento mecânico de peças fabricadas (CIURANA; SERENÓA; VALLÈS, 2013; SINGAMNENI et al., 2012).

Ainda segundo Wu et al (2017) e Carneiro et al. (2015) proporcionais, e a escolha de tais fatores está vinculada ao diâmetro do bico extrusor. Melhorias no acabamento são notadas a medida que a espessura da superfície diminui, Figura 5 (ANITHA; ARUNACHALAM; RADHAKRISHNAN, 2001).

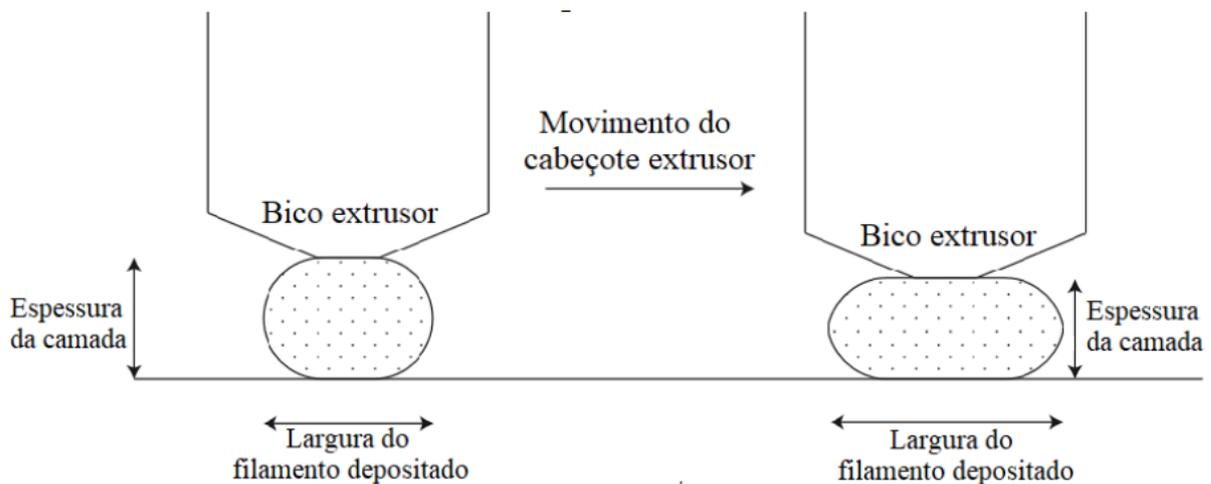


Figura 5 - Relação entre espessura de camada e largura do filamento depositado.

Fonte: (CARNEIRO; SILVA; GOMES, 2015)

Valores fixados para velocidade de impressão e temperaturas da plataforma de construção e extrusão, têm efeito na viscosidade e no processo de resfriamento e cristalização do material (AHN et al., 2002; FAES; FERRARIS; MOENS, 2016).

O uso inadequado dos fatores pode levar a uma menor penetração de macromoléculas por entre as camadas adicionadas, conduzindo a uma interface coesiva entre filamentos e camadas fabricadas (SANATGAR; CAMPAGNE; NIERSTRASZ, 2017).

A modificação do multiplicador de extrusão impacta na formação de vazios no interior do produto fabricado, assim como na mudança de valores pré-fixados para a espessura e largura dos cordões depositados (KAVEH et al., 2015).

A ligação entre os filamentos depende da energia térmica do material semi-fundido e mecanismos de difusão, que levam à formação de contatos e posterior aleatoriedade de formação de cadeias, entre os filamentos adjacentes. Da mesma maneira, a interação entre as camadas depositadas é oriunda da penetração de macromoléculas por entre estas, que é dificultada devido ao gradiente de temperatura entre as camadas fabricadas (LEE; AN; CHUA, 2017; SANTANA, 2015).

O filamento em não operação, deve ser protegido da umidade e intempéries, uma vez que a umidade modifica o diâmetro, temperatura da transição vítrea, viscosidade e propriedades mecânicas do material (HALIDI; ABDULLAH, 2012; KIM et al., 2017).

Entre os polímeros intensivamente utilizados em equipamentos *opensource* e de baixo custo estão o PLA (Poli(Ácido Lático)) e o ABS (Acrilonitrila Butadieno Estireno) (DAWOUD; TAHA; EBEID, 2016; GNANASEKARAN et al., 2017; SZYKIEDANS; CREDO, 2016; WANG et al., 2017; WITTBRODT; PEARCE, 2015).

2.5.1 Nanocompósitos poliméricos para MA

Os nanotubos de carbono (NTC), também são uma opção de aditivo, por serem fibras de pequeno diâmetro, 10nm, e comprimento, tornando fácil a penetração na matriz. Seu uso possibilita ao compósito condução de eletricidade combinada, associada a uma maior razão de aspecto entre os materiais carbonáceos (CZYŻEWSKI et al., 2009).

Como uma das tecnologias de impressão 3D mais promissoras, a FDM mostra alto potencial de aplicação, incluindo, mas não se limitando a testes funcionais, verificação de projeto e aplicações médicas (FORD; DESPEISSE, 2016).

Devido à anisotropia microestrutural e ao efeito camada a camada do processo de conformação, os comportamentos mecânicos e as qualidades de fabricação da peça acabada formada pelo processo FDM são inferiores aos da peça acabada formada pelas técnicas convencionais de fabricação. Dois tipos de métodos para vencer essa restrição foram recomendados (MOHAMED et al., 2016; YU et al., 2017).

O primeiro método é fortalecer as propriedades mecânicas e qualidades de fabricação com base no ajuste e otimização dos parâmetros do processo. (SOOD; OHDAR; MAHAPATRA, 2010) conduziram experimentos baseados em projeto *compost central* (CCD) e estabeleceram uma relação funcional entre os parâmetros do processo e a resistência. A validade dos modelos foi testada por meio de análise de variância (ANOVA).

Rayegani e Onwubolu (2014) adotaram um método de planejamento fatorial completo, o método de grupo de dados manipulação (GMDH) e evolução diferencial (DE) e também propôs que a orientação de construção, entreferro, compensação da largura do fio e ângulo raster afetam a resistência à tração das peças fabricadas em FDM.

Peng, Xiao e Yue (2014) usaram a metodologia de superfície de resposta (RSM) combinada com um sistema de inferência fuzzy (FIS) para analisar os resultados de parâmetros como velocidade de extrusão, largura, espessura da camada e velocidade de enchimento na precisão e eficiência da fabricação.

Como resultado, uma velocidade mais lenta e uma espessura de camada mais baixa levaram a uma qualidade de superfície elevada. Embora alguns estudos preliminares em diferentes compósitos poliméricos de reforço tenham sido realizados para melhorar as propriedades das peças processadas por FDM, a influência do carbono nas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas do filamento preparado com PLA/CNT não foi sistematicamente relatada (PENG; XIAO; YUE, 2014)

Além disso, parâmetros do processo, como velocidade de enchimento, temperatura do liquefeito e espessura da camada, foram investigados e otimizados à luz de seus efeitos na resistividade elétrica das peças FDM. Durante o processo FDM, o diâmetro do bocal, temperatura do liquefeito, velocidade de enchimento e espessura da camada foram definidos em 0,8 mm, 215°C, 50 mm/s e 0,2 mm, respectivamente (PENG; XIAO; YUE, 2014)

Validaram que os valores de calor de fusão dos compósitos são superiores aos valores correspondentes do PLA puro. A T_c (temperatura de cristalização) das medições demonstraram claramente o efeito de nucleação do NTC no comportamento de cristalização do PLA. A T_c (temperatura de cristalização) os valores dos compósitos PLA/NTC foram inferiores aos do PLA puro. Por exemplo, T_c diminuiu de 117,55°C para PLA/2% em peso de NTC a 109,92°C para PLA/8% em peso de CNT. Os valores demonstraram que a cristalização a frio nos compósitos é mais espontânea do que no PLA puro, pois o NTC fortalece a cristalização do PLA, atuando como nucleador. Todos estes resultados demonstram que a adição de NTC é desvantajosa para a printabilidade dos filamentos PLA/NTC.

As propriedades de fluxo, cristalização e comportamento de fusão do PLA podem ser degradadas pela adição de NTC, o que é desvantajoso para o processo FDM. (YANG et al., 2019).

Como fonte de pesquisa, Tabela 1, demonstrando que a utilização de nanopartículas podem elevar as propriedades mecânicas de materiais utilizados na MA, temos o quadro abaixo com um breve resumo dos ganhos com a adição de nanopartículas para reforçar os polímeros e assim resultar os nanopolímeros.

Tabela 1-Levantamento bibliográfico de materiais para MA reforçados com nanopartículas.

IT	MATERIAL BASE	CARGA	%	GANHOS	PRODUÇÃO	CITAÇÃO
1	PLA	NTC - COOH	0,50	Elevação da tensão de 39,5MPa para 42,8MPa (+7%) Elevação da resistência	Mistura por fusão	(ZHOU et al., 2018)

				ao impacto de 15,5KJ/m ² para 27,7Kj/m ²)		
2	PLA	f-NTC	0,50	Elevação da tensão de 29,4MPa para 41,6MPa	Funcionalização com HNO ₃	(BORTOLI et al., 2022)
3	PLA	NTC	5,00	Elevação da tensão para 34,8MPa (+42%) Elevação do módulo de elasticidade para 2,09 Gpa (+173%) Redução da ductilidade para 1,87% (-88%)	Mistura por fusão	(MALDONADO, 2020)
4	PLA	NTC	0,50	Aumento de 64% da tensão máxima	Mistura por fusão	(VERGINIO, 2022)

Fonte: Autor

2.6 Principais materiais utilizados na fabricação de hélices

Krmela (2021), realizou um trabalho com objetivo de otimizar o material da hélice de drones utilizando o método computacional. No trabalho utilizou os materiais mais comuns usados para a fabricação de hélices sendo eles: PLA, ABS e PETG. O valor da resistência à tração, dependendo do fabricante dos materiais, do processo utilizado e da própria impressora 3D, são dados para ABS na faixa de 60 a 150 MPa. Para PLA, a resistência à tração varia de 50 a 135 MPa e a faixa de PETG é de 45 a 140 Mpa.

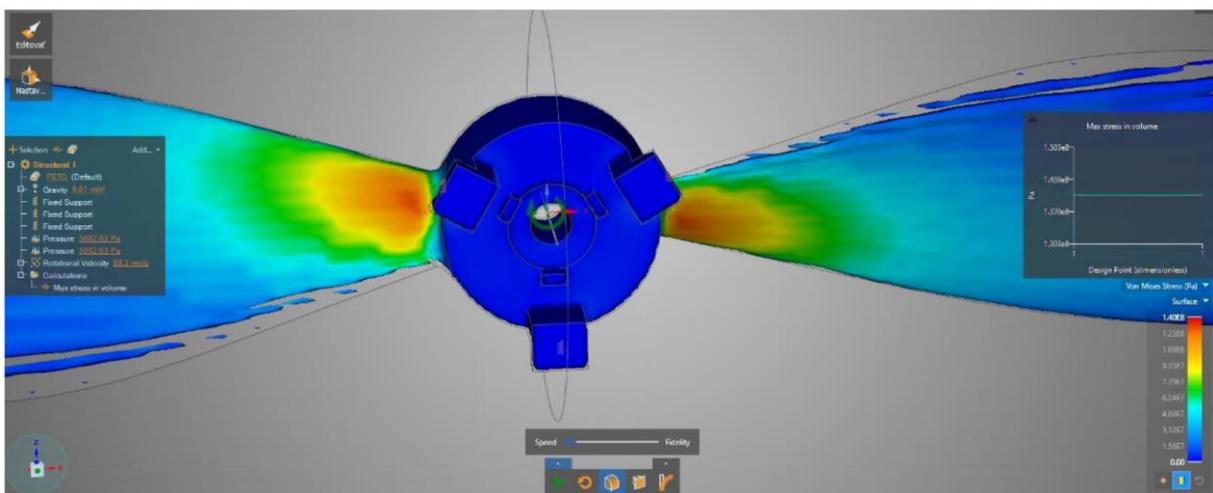


Figura 6-Tensão máxima nas pás da hélice para PETG

Fonte: (KRMELA et al., 2021b)

O maior valor de tensão de Von Mises nas pás da hélice foi calculado para a pá ABS, que foi de 145,5 MPa. O segundo maior valor de 140,3 MPa pertenceu à lâmina de PETG. O menor valor foi de 55,4 MPa para a pá de PLA, 62% menor do que para a pá de ABS.

Os menores valores de tensão nas pernas da hélice foram de 5,95 MPa para o material da hélice PLA. A tensão para a hélice PETG foi de 5,88 MPa, Figura 6, que é o menor valor de tensão de todos os materiais, e a maior tensão de 5,96 MPa foi na hélice ABS (KRMELA et al., 2021b).

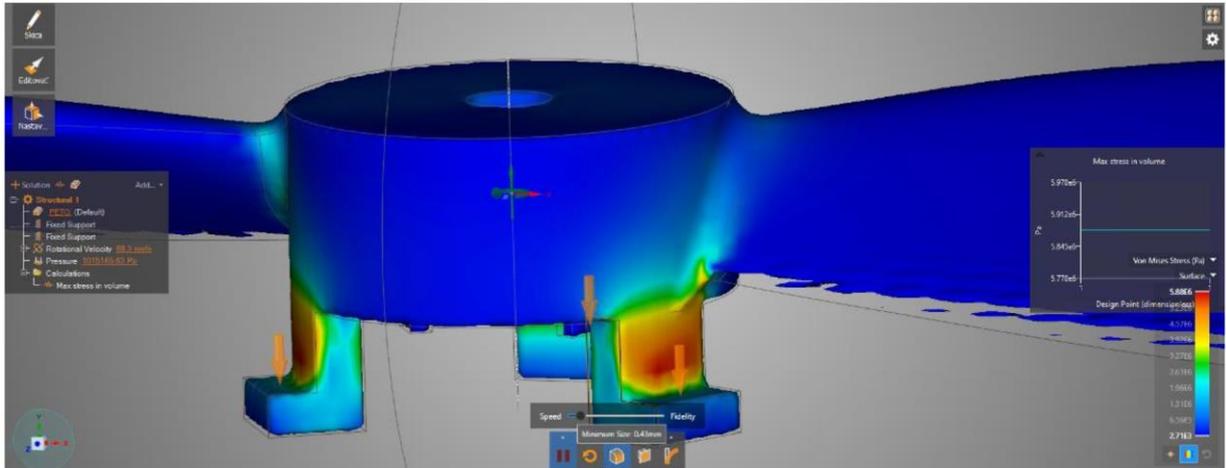


Figura 7-Tensão máxima nas pernas da hélice para PETG.
Fonte: (KRMELA et al., 2021b)

Os maiores valores de tensão na região da lâmina foram para o material ABS e os menores para o material PLA. Na área das pernas da hélice, que simulam a fixação ao drone, o material ABS apresentou os maiores valores de tensão e o material PETG apresentou os menores valores de tensão.

A maior deformação na parte das folhas das folhas foi registrada pelo material ABS e a menor pelo PLA. As simulações de voo e condições de voo foram simuladas em diferentes temperaturas de -2 e + 25 °C e tempos de voo de 1 e 10 s para cada material. Com base nos resultados computacionais, o material PETG foi selecionado para impressão 3D da pá da hélice do drone (KRMELA et al., 2021b).

Yajamím e López (2020), fizeram um estudo completo para definição de geometria e material para otimizar o sistema de empuxo do drone, o processo começa com a seleção do aerofólio NACA 6609 com base em análises aerodinâmicas descritas nos relatórios NACA nº 824 e NACA nº 460, este perfil é usado para o projeto da hélice APC 1555 em que um total de oito foram feitas diferentes modificações no ângulo da ponta da asa também chamadas de "winglet".

Mais tarde o projeto procede à simulação de cada hélice modificada através de um estudo de fluidos no software ANSYS, os resultados pelo CFD para as hélices com os ângulos

de 60 e 45 graus na ponta da asa mostram uma melhoria notável em relação aos outros projetos, por isso essas hélices foram selecionadas para impressão 3D com material PLA.

A validação experimental foi realizada a uma altitude de 2600 m.s.n.m. através de um banco modelo de teste *RCbenchmark* 1520, um motor GARTT ML4112 400 KV e uma bateria de Grafeno de 14,8 VDC com quatro células de capacidade de 1300 mAh. Os resultados obtidos em dyno para hélice de 60 graus mostra aumento médio na eficiência de 9,49%, e para a hélice de 45 graus há um aumento de 8,42% em relação à hélice original.

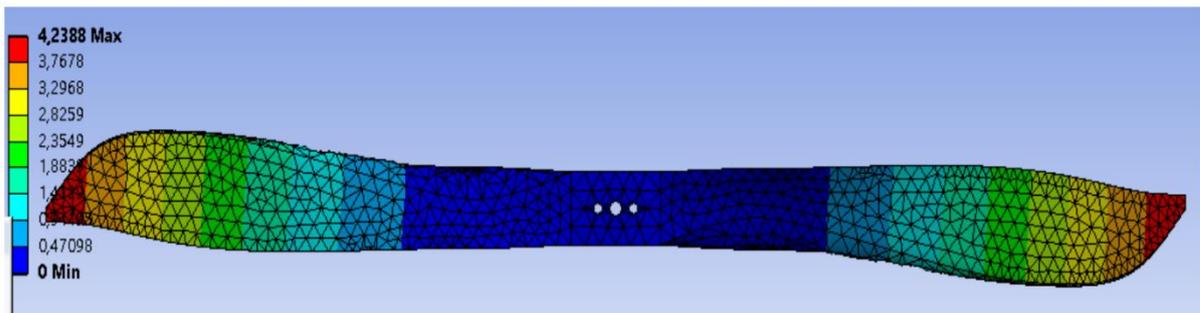


Figura 8 - Simulação estrutural hélice usando Ansys
Fonte: (YAJAMÍN; LÓPEZ, 2020)

Os valores de deformações encontrados no trabalho, utilizando o PLA foram os seguintes:

Tabela 2-Dados análise estrutural

HÉLICE	DEFORMAÇÃO TOTAL (mm)	CARGAS (Pa)	MÓDULO DE YOUNG (Pa)	n(ver/min)
ORIGINAL	4,2388	Min: - 1,5618e+008 Max: 8,4257e+008	1,1e+009	20000
45°	5,2298	Min: - 1,337e+008 Max: 8,9293e+008	1,1e+009	20000
60°	4,8822	Min: - 1,864e+008 Max: 8,7504e+008	1,1e+009	20000

Fonte: (YAJAMÍN; LÓPEZ, 2020)

2.7 Planejamento fatorial

Um dos problemas mais comuns, para quem faz experimentos, é determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre uma outra variável de interesse. No linguajar estatístico, dizemos que ele está interessado em descobrir como a **resposta** (valor de tensão) depende dos **fatores** temperatura, porcentagem de NTC e rotação. No planejamento de qualquer

experimento, a primeira coisa que devemos fazer é decidir quais são os fatores e as respostas de interesse. Também podem ser qualitativas ou quantitativas. Dependendo do problema, podemos ter várias respostas de interesse, que talvez precisem ser consideradas simultaneamente (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

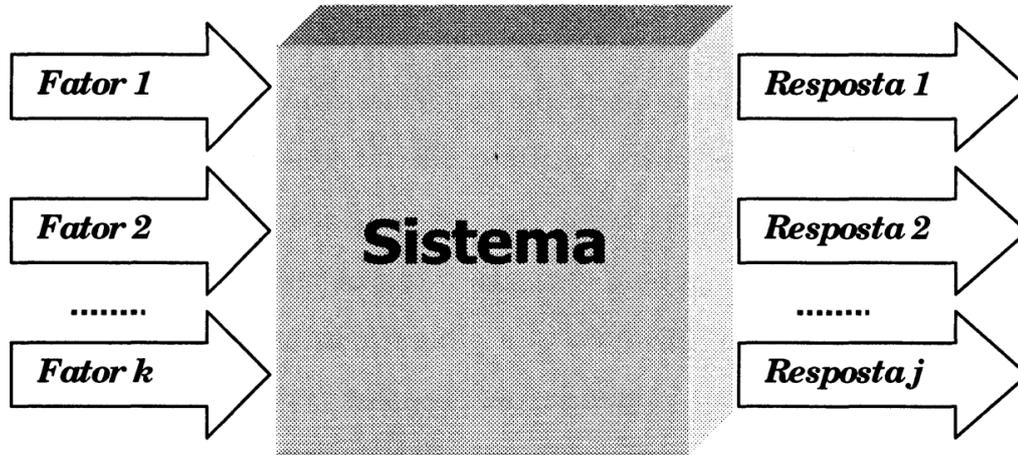


Figura 9 - Forma de representação de um sistema, ligando os fatores às respostas.
Fonte: (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001)

As respostas são as variáveis de saída do sistema, nas quais estamos interessados, e que serão ou não afetadas por modificações provocadas nos fatores (as tais manipulações). Tendo identificado todos os fatores e respostas, nosso próximo passo é definir, com o máximo de clareza, o objetivo que pretendemos alcançar com os experimentos.

Para que então possamos escolher o planejamento mais apropriado, planejamentos fatoriais de dois níveis, que são muito úteis em investigações preliminares, quando queremos saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta, e não estamos preocupados ainda em descrever muito rigorosamente essa possível influência (BOX, HUNTER E HUNTER, 1978).

São planejamentos muito simples de executar, que depois podem ser ampliados para formar um planejamento mais sofisticado, se quisermos conhecer melhor a relação entre a resposta e os fatores importantes. Se estivermos considerando um número de fatores relativamente grande, é possível que alguns deles não tenham influência significativa sobre a resposta.

Nesse caso, um planejamento completo seria um desperdício. Para fazer um planejamento fatorial completo, devemos realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Para k fatores, isto é, k variáveis controladas pelo experimentador, um planejamento completo de dois níveis exige a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo chamado por isso de planejamento fatorial 2^k .

Quando o efeito de uma variável depende do nível de outra, como neste caso, dizemos que as duas variáveis interagem, e podemos calcular o valor do efeito de interação entre elas (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

2.8 Superfície de resposta

A metodologia de superfícies de resposta (ou RSM, de Response Surface Methodology) é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais que foi introduzida por G. E. P. Box nos anos cinquenta, e que desde então tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais.

A metodologia de superfícies de resposta tem duas etapas distintas, modelagem e deslocamento, que são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada, Figura 10. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais ou com planejamentos fatoriais ampliados.

O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

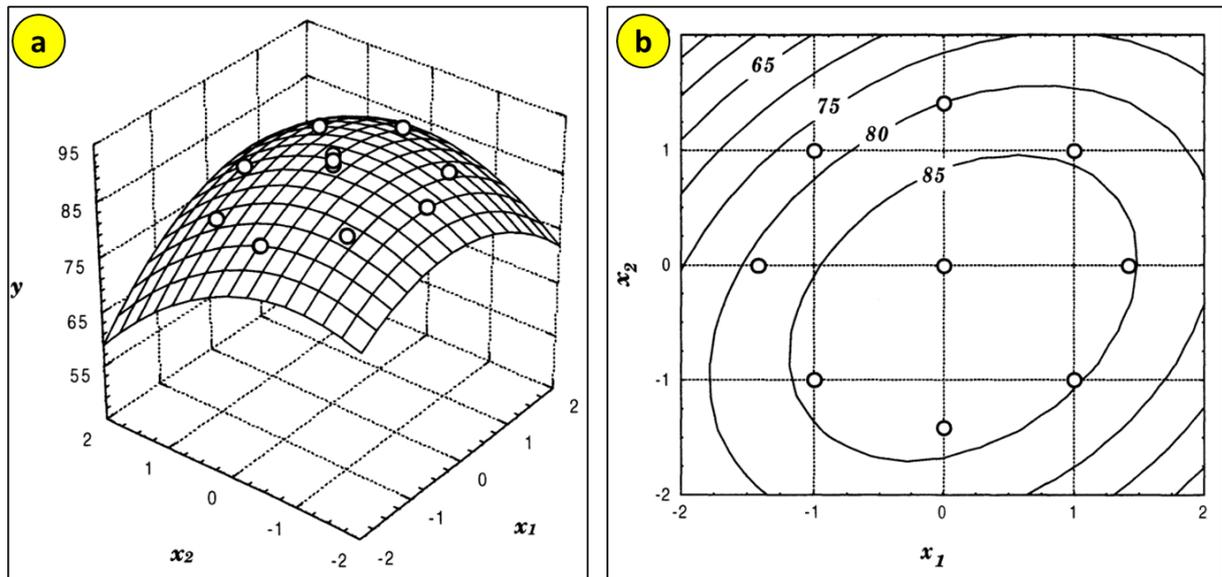


Figura 10 - a) curva da superfície de resposta; b) curva de nível da superfície de resposta
Fonte: (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais utilizados

- Nanotubo de Carbono cedido pelo Centro de Tecnologia de Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais.
- Os filamentos de PLA virgem fornecido pela 3D LAB.

No presente trabalho foi estudado o nanocompósito formado pela matriz polimérica com nanopartículas de nanotubo de carbono (NTC), Figura 11b, e poli(ácido lático) (PLA), fornecido pela 3DLAB, Figura 11a . O filamento possui diâmetro de 1,75mm e coloração Pantone 706C. As propriedades do NTC e do PLA, fornecidas pelo fabricante, podem ser encontradas nas Tabelas 3 e 4, respectivamente.



Figura 11 - a) PLA; b) NTC
Fonte: Autor

Tabela 3 - Propriedades do NTC

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

Fonte: Autor

Tabela 4 - Propriedades do PLA utilizado

Matéria Prima		
Propriedades Físicas	PLA	Norma
Densidade	1,24 [g/cm ³]	ASTM D792
Temp. Fusão	165 - 180 [°C]	ASTM D3418
Tg	55 - 60 [°C]	ASTM D3418
Propriedades Mecânicas	-	-
Tensão de Escoamento	51 [Mpa]	ASTM D882
Módulo de Elasticidade	2315 [Mpa]	ASTM D790
Resistencia a Tração	50 [Mpa]	ASTM D790
Alongamento	3,31 [%]	ASTM D882
Corpos de Prova Impressos		
Propriedades Mecânicas	PLA	Norma
Tensão de Escoamento	24,8 [Mpa]	ASTM D638
Módulo de Elasticidade	1896 [Mpa]	ASTM D638
Tensão de Ruptura	46 [Mpa]	ASTM D638
Alongamento	3,69 [%]	ASTM D638
Dureza	85 [Shore D]	ASTM D2240
Temperatura HDT	55,11 [°C]	ISO 75
Tolerância dimensional	+/- 0,05mm	-
Características de Impressão 3D		
Temp. de Impressão	195 – 220 [°C]	-
Temp. da Mesa	55 – 70 [°C]	-
Cooler Resfriamento de Peça	Indicado	-
Enrolamento	Eletrônico	-
Cor	Uniforme	-

Fonte: 3DLAB

3.2 Metodologia

De forma resumida, podemos ver na Figura 12 uma passo a passo de como ocorreu o trabalho no fluxograma abaixo, onde demonstra quais etapas foram cumpridas respectivamente.

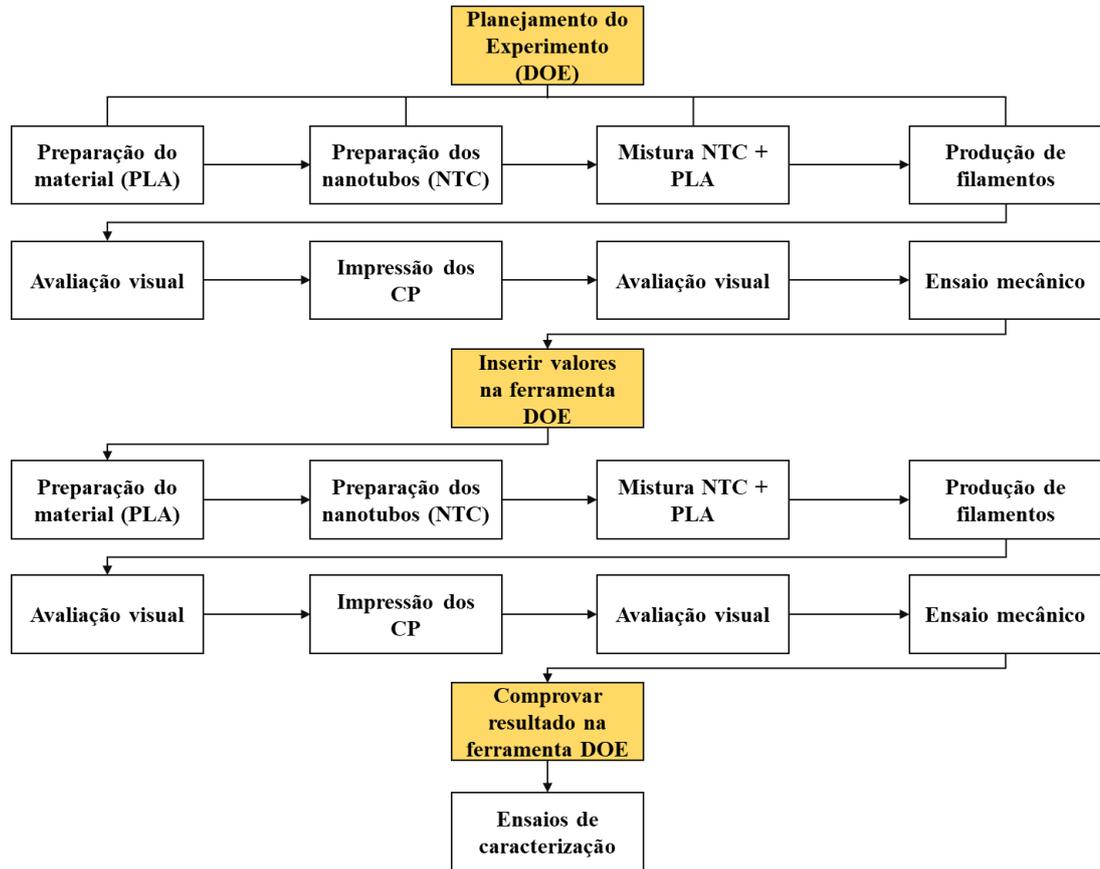


Figura 12 - Fluxograma de trabalho
Fonte: Autor

3.1 Técnicas

3.1.1 DOE (Design of Experiments)

A principal técnica que foi utilizada no trabalho, se trata da utilização da ferramenta DOE (*Design of Experiments* – Planejamento experimental) para encontrar a melhor composição de mistura entre o PLA e o NTC, para a fabricação dos filamentos que serão utilizados nos CPs. Essa ferramenta estatística é comumente utilizada para determinar a melhor configuração que um conjunto de variáveis controláveis deve apresentar para se maximizar um resultado de interesse no processo, que é um dos pontos principais do trabalho. Ela tem por finalidade determinar quais variáveis independentes (variáveis de entrada “X” que influenciam nas características de qualidade do produto/serviço) tem maior impacto sobre uma determinada variável resposta (variável de saída e dependente “Y”).

Utilizou-se no trabalho, o **planejamento de experimento fatorial completo**, para determinar os fatores mais relevantes que afetam ou não a resposta, **e a superfície de resposta**, para determinar a combinação entre os fatores para maximizar a resposta, com o software Minitab®2023, versão gratuito por 30 dias, sendo este um estudo normalmente realizado quando se pretende analisar a influência de todas as combinações de fatores, e seus respectivos níveis, sobre uma variável resposta de interesse e otimizá-la.

3.1.2 Fatorial completo 2³

Na pesquisa foram determinados 3 fatores como variáveis de entrada, com dois níveis cada um, como pode ser visto na Tabela 5, sendo eles:

- Teor de NTC (%NTC): 0,2~1%;
- Temperatura de extrusão do filamento (ΔT): 190~220°C (mesma temperatura nas 3 zonas);
- RPM das roscas da extrusora (RPM): 30~60rpm;

Tabela 5 - Planejamento experimental 2³ (3 fatores e 2 níveis)

Fator 1: %NTC	Nível 1: 0,2% Nível 2: 1,0%
Fator 2: Temperatura	Nível 1: 190°C Nível 2: 220°C
Fator 3: RPM	Nível 1: 30 rpm Nível 2: 60rpm

Fonte: Autor

Definido os fatores, verificou-se a quantidade de rodadas experimentais necessárias para obter um resultado satisfatório, na imagem abaixo, podemos verificar que a quantidade de ensaios deve ser no mínimo 8, para podermos ter bons resultados, conforme a Figura 13.

- Verde: bons resultados;
- Amarelo: resultados razoáveis;
- Vermelho: resultados indesejados.

Criação de um Experimento Fatorial: Exibir Experimentos Disponíveis

Experimentos Fatoriais Disponíveis (com Resolução)

	Fatores														
Ens	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
4	Com	III													
8		Com	IV	III	III	III									
16			Com	V	IV	IV	IV	III							
32				Com	VI	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	
64					Com	VII	V	IV							
128						Com	VIII	VI	V	V	IV	IV	IV	IV	

Resolução Disponível III Experimentos Plackett-Burman

Fatores	Ensaio	Fatores	Ensaio	Fatores	Ensaio
2-7	12,20,24,28,...,48	20-23	24,28,32,36,...,48	36-39	40,44,48
8-11	12,20,24,28,...,48	24-27	28,32,36,40,44,48	40-43	44,48
12-15	20,24,28,36,...,48	28-31	32,36,40,44,48	44-47	48
16-19	20,24,28,32,...,48	32-35	36,40,44,48		

Ajuda OK

Figura 13 - Quantidade de rodadas experimentais necessárias para obter um resultado satisfatório
Fonte: Autor

Definidas as variáveis, elas foram imputadas no software Minitab, como na Figura 14.

Criação de um Experimento Fatorial: Fatores

Fator	Nome	Tipo	Inferior	Superior
A	%NTC	Numérico	0	1
B	°C	Numérico	190	220
C	RPM	Numérico	30	60

Ajuda OK Cancelar

Figura 14 - Criação de um experimento fatorial
Fonte: Autor

Após realizar todas as etapas necessárias, foi gerado um *worksheet* e nele consta o roteiro de experimentação aleatorizada, como pode ser visto na Tabela 6.

Tabela 6 – Worksheet fatorial completo

C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
OrdemPad	OrdemEns	PtCentral	Blocos	%NTC	°C	RPM
3	1	1	1	0,2	220	30
1	2	1	1	0,2	190	30
11	3	0	1	0,6	205	45
10	4	0	1	0,6	205	45
4	5	1	1	1,0	220	30
9	6	0	1	0,6	205	45
7	7	1	1	0,2	220	60
6	8	1	1	1,0	190	60
2	9	1	1	1,0	190	30
5	10	1	1	0,2	190	60
8	11	1	1	1,0	220	60

Fonte: Autor

De forma resumida, o roteiro de experimentação gerado informa que para iniciarmos o trabalho com um fatorial completo é necessário a fabricação de 11 filamentos com as configurações do roteiro, com variação de teor de NTC, temperatura da extrusora e rotação do parafuso extrusor.

3.1.3 Superfície de resposta (*Box-Behnken*)

Para iniciar o experimento foram utilizados os mesmos dados do fatorial completo 2³:

- Teor de NTC (%NTC): 0,2~1%;
- Temperatura de extrusão do filamento (ΔT) 190~220°C;
- RPM da rosca da extrusora (RPM): 30~60rpm;

Assim como no processo anterior, a primeira etapa trata-se de definir a quantidade mínima de ensaios para termos um resultado satisfatório. Como podemos ver Figura 15, o mínimo necessário para realizar o experimento são 15 ensaios, 7 a mais que o anterior.

Criação de um Experimento de Superfície de Resposta: Exibir Experimentos Disponív... X

Experimentos de Superfície de Resposta Disponíveis

Experimento		Fatores Contínuos								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
Central composto completo	Desbloquead	13	20	31	52	90	152			
	bloqueado	14	20	30	54	90	160			
Meio central composto	Desbloquead				32	53	88	154		
	bloqueado				33	54	90	160		
Quarto central composto	Desbloquead							90	156	
	bloqueado							90	160	
Oitavo central composto	Desbloquead									158
	bloqueado									160
Box-Behnken	Desbloquead		15	27	46	54	62		130	170
	bloqueado			27	46	54	62		130	170

Ajuda OK

Figura 15 - Quantidade de rodadas experimentais necessárias para obter um resultado satisfatório
Fonte: Autor

Após realizar todas as etapas necessárias, foi gerado um *worksheet*, Tabela 7, e nele consta o roteiro de experimentação aleatorizada.

Tabela 7 – Worksheet superfície de resposta

C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
OrdemPad	OrdemEns	TipoPt	Blocos	%NTC	°C	RPM
14	1	0	1	0,6	205	45
11	2	2	1	0,6	190	60
15	3	0	1	0,6	205	45
3	4	2	1	0,2	220	45
8	5	2	1	1,0	205	60
12	6	2	1	0,6	220	60
9	7	2	1	0,6	190	30
2	8	2	1	1,0	190	45
5	9	2	1	0,2	205	30
13	10	0	1	0,6	205	45
1	11	2	1	0,2	190	45
10	12	2	1	0,6	220	30
4	13	2	1	1,0	220	45
6	14	2	1	1,0	205	30
7	15	2	1	0,2	205	60

Fonte: Autor

De forma resumida, o roteiro de experimentação gerado informa que para iniciarmos o trabalho para a superfície de resposta é necessário a fabricação de 15 filamentos com as configurações do roteiro, com variação de teor de NTC, temperatura da extrusora e rotação das roscas da extrusora.

Os valores determinados para os níveis de cada fator, foram baseados na pesquisa bibliográfica realizada, que nos traz informações de que podemos ter um retorno considerável de propriedades mecânicas variando a porcentagem de NTC até 1%, com valores maiores passamos a ter perdas.

3.2.1 Fabricação dos filamentos

Para a fabricação dos filamentos, o primeiro passo foi granular o filamento de PLA já existente. Para isso foi utilizado um granulador (GRAN. 100, AX, Brasil), como pode ser visto na Figura 16, no qual foram obtidos peletes de 1,0mm.



Figura 16 - Granulador GRAN. 100 AX
Fonte: Autor

Assim como Yang et al. (2019) fez, após o filamento ser granulado, foi levado para uma estufa controlada com circulação e renovação, deixado na estufa por 08 horas a 80°C, como ser visto na Figura 17. Como o PLA é um material higroscópico, o processo da estufa é necessário para evitar umidade no material e ocorrer possível defeitos ao obter o compósito final.



Figura 17 - Estufa com Circulação e Renovação de ar SL – 102
Fonte: Autor

Em seguida foi iniciado o processo de preparação do NTC, onde primeiramente foi realizada a mensuração da massa. A quantidade NTC utilizado foi de acordo com a Tabela 5, onde há uma variação em massa de 0~1% de NTC, em relação ao PLA. Para a mensuração dessas massas, foi utilizada uma balança analítica, modelo L SERIES LA 110 – ACCULAB, do laboratório de matérias e processamento da UEA.

Finalizando as 08 horas de estufa para manter o PLA livre de umidade, foi iniciado a mistura junto ao NTC. Primeiramente foi realizado a mensuração da massa de PLA, e em seguida, no mesmo béquer foi adicionado a quantidade necessária de NTC, de acordo com a Tabela 6. Como pode ser visto na Figura 18, o material apresentou uma coloração mais escura em relação a coloração inicial, devido a mistura.

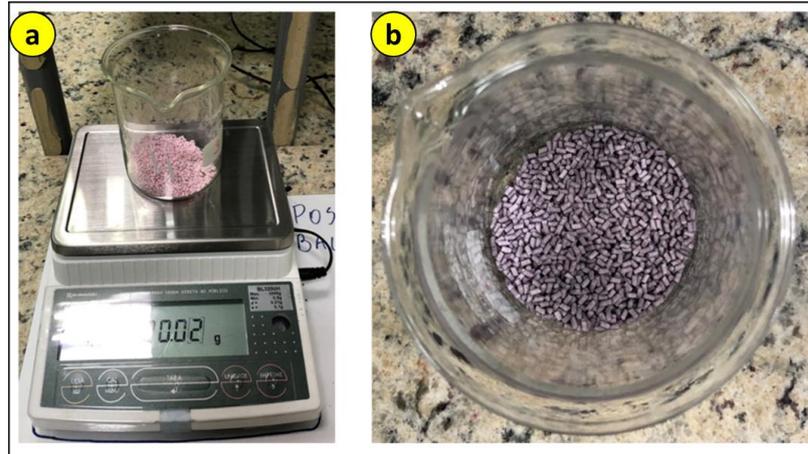


Figura 18 - a) Pesagem do PLA; b) PLA misturado com o NTC.
Fonte: Autor

O processo seguinte, tratava-se da confecção do filamento. Para isso, foi utilizada uma mini extrusora da AX Plásticos, Figura 19. No processo de extrusão foi utilizada a mistura de PLA com NTC, para gerar o filamento, com a variação de RPM e de temperatura de extrusão. O resfriamento foi realizado em água a 28°C.



Figura 19 - Mini extrusora AX PLÁSTICOS
Fonte: Autor

Foram confeccionados no total, 11 filamentos de acordo com as características da Tabela 6. Como pode ser visto na Figura 20, os filamentos tiveram colorações diferentes devido a quantidade de NTC em cada.

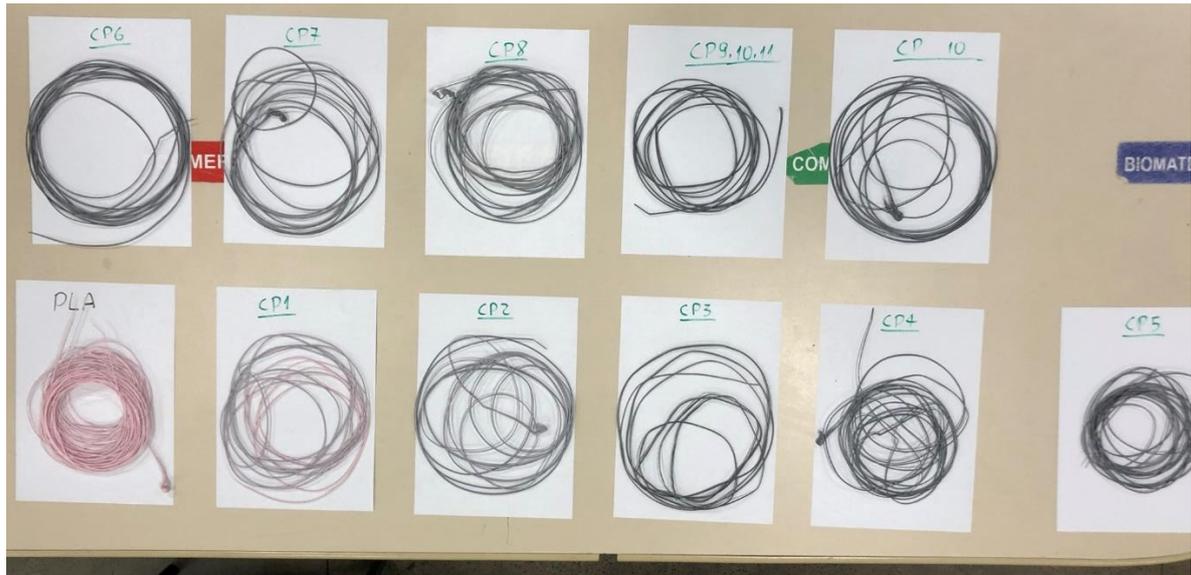


Figura 20 - Filamentos confeccionados

Fonte: Autor

3.2.2 Fabricação dos corpos de prova

Finalizado a confecção dos filamentos, o passo seguinte é adquirir os CPs, para isso foi utilizada uma impressora 3D, marca 3D Rise FDM Mini, Brasil, Figura 21.

Características da impressora:

- Tecnologia de Impressão: Modelagem por deposição de material fundido (FDM)
- Resolução da camada: 100Microns
- Volume da Impressão: 100 x 140 x 120 mm
- Precisão: Eixos X e Y: 11Microns (0,0011mm); Eixo Z: 2,5Microns (0,00025mm)
- Diâmetro do Filamento: 1,75mm
- Filamentos Compatíveis: PLA:

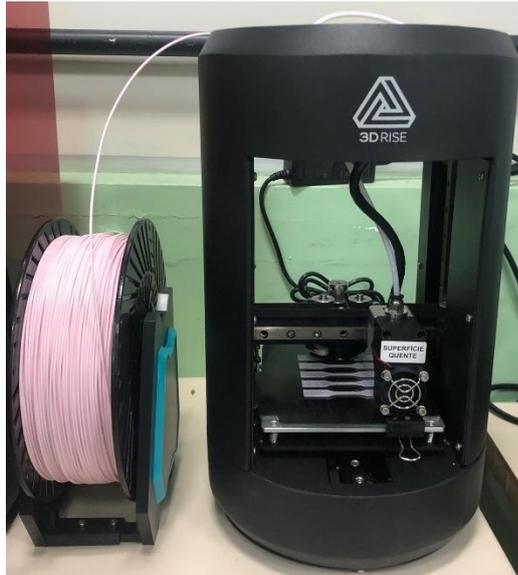


Figura 21 - Impressão dos corpos de prova do PLA puro
Fonte: Autor

Os filamentos adquiridos foram levados novamente para a estufa, Figura 22, pois anteriormente foram resfriados em água. Durante essa etapa, os filamentos ficaram na estufa por 06 horas a uma temperatura de 60 °C.



Figura 22- Processo de estufa dos filamentos
Fonte: Autor

A impressora foi preparada e ajustada com os seguintes parâmetros para receber os filamentos:

- Qualidade de impressão: 0,2mm;
- Velocidade de impressão: 50mm/s;

- Velocidade do perímetro exterior: 45mm/s;
- Velocidade de enchimento: 80mm/s;
- Densidade de enchimento 80mm/s;
- Taxa de alimentação: 110%;
- Taxa de vazão: 110%;
- Temperatura do bico extrusor: 210°C.
- Preenchimento: 40%
- Orientação de impressão: 45° / -45°

Vale ressaltar que foram testados outros parâmetros de impressão, entretanto não houve êxitos, ocorrendo problemas de enchimento e deformação.

Com os parâmetros definidos, foram retirados em seqüências da estufa os filamentos, para poder fabricar os CPs na impressora 3D. O padrão de CP utilizado foi de acordo com a norma ASTM D638 tipo 5, conforme a Figura 23.

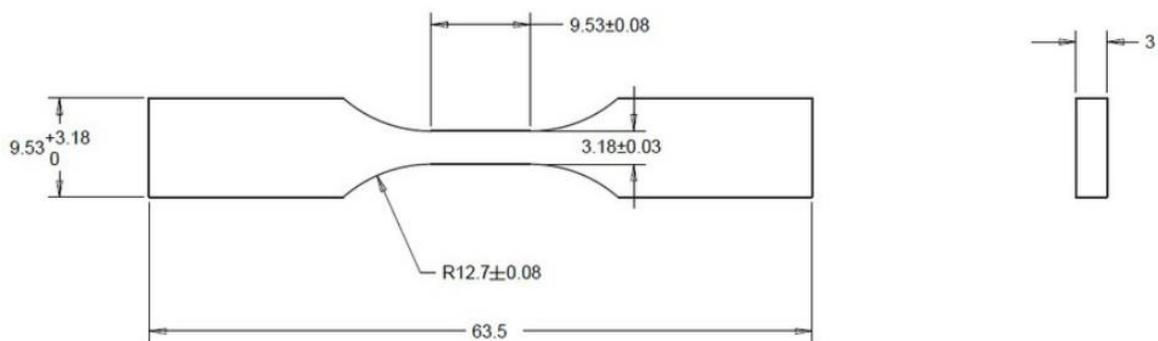


Figura 23 - CP de acordo com ASTM D638-tipo 5 (todas as medidas em mm)
Fonte: ASTM D638

Antes de iniciar a impressão, foi modelado no software CAD SolidWorks o CP, como ser visto na Figura 24 e em seguida foi exportado para o software Repetier-Host para realizar o fatiamento e impressão.

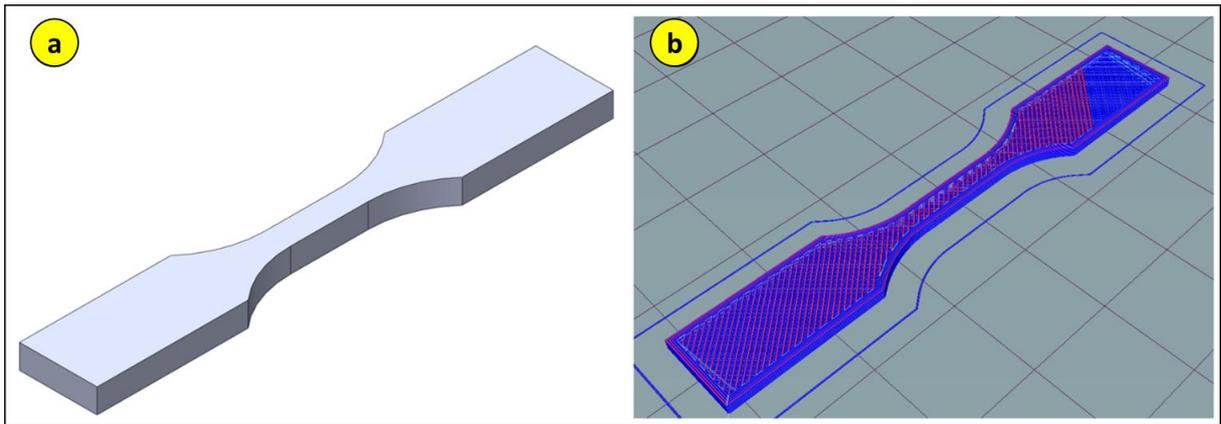


Figura 24 - a) Modelagem do CP no SolidWorks; b) Fatiamento do CP no Repetir-Host.
Fonte: Autor

O processo seguinte foi a impressão dos CPs, para os casos do fatorial completo, onde foram impressos 11 exemplares, e para a superfície de resposta, onde foram impressos 15 exemplares, como pode ser visto na Figura 25.

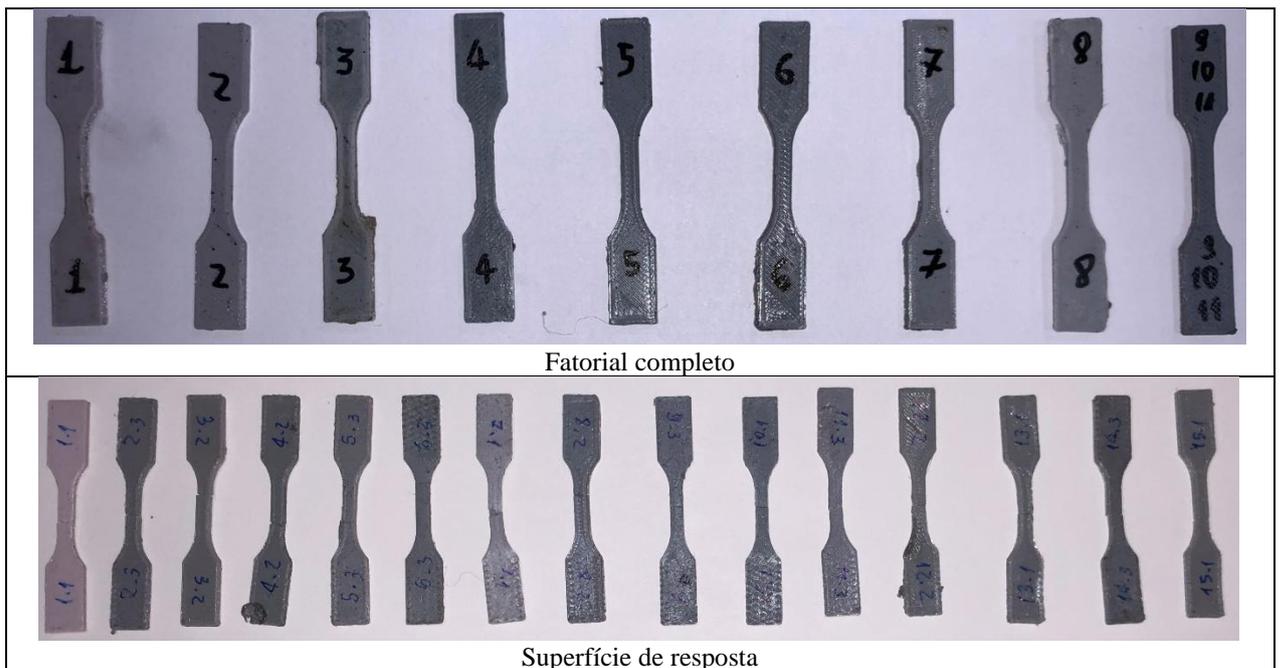


Figura 25 - CPs adquiridos.
Fonte: Autor

Para a impressão houve algumas dificuldades, que levaram a um longo tempo e muitas tentativas para a fabricação dos CPs, como:

- Adequar temperatura do bico extrusor;
- Entupimento do bico extrusor;
- Velocidade de impressão;
- Temperatura ambiente.

3.2.3 Análise Termogravimetria (ATG)

A análise foi realizada nos nanocompósitos que apresentaram melhores resultados mecânicos, a fim de determinar a temperatura de início de degradação e caracterizar a composição a partir das perdas de massa de cada evento térmico.

As análises de Termogravimetria ATG foram realizadas em um DTG-60 da *SHIMADZU* localizada no laboratório de eletroquímica e energia – LEEN (FT/UFAM). As amostras foram aferidas aproximadamente 20 mg do nanocompósito a taxa de aquecimento foi de 10°C. min⁻¹ até a temperatura final de 800°C, com fluxo de gás N₂ (Taxa de 50 ml.min⁻¹). O cadinho utilizado nessa análise foi o de alumina de 90 microlitros sem tampa.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens da fratura dos nanocompósitos (proveniente dos ensaios de tração) foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), foram recobertas por uma fina camada de prata pulverizada catódica revestido sobre as amostras, o equipamento utilizado foi o MEV do Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos - CMABio, na Universidade do Estado do Amazonas (UEA), possuía um filamento capilar de Tugnstênio (eletrodo negativo) com a aplicação de uma diferença de potencial de 5,0 KV, no modelo Jeol Marca JSM-IT500HR.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Foram obtidas imagens dos NTC, para verificar as suas dimensões e buscar prever o seu comportamento, assim como também foram obtidas imagens dos nanocompósitos com o objetivo de verificar o comportamento das nanopartículas com o PLA. Os nanocompósitos caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram preparados a partir dos filamentos injetados e moídos posteriormente. As amostras foram produzidas através de cortes ultrafinos (~100 nm), utilizando navalhas de diamante em um ultramicrotomo Leica em UC7.

As micrografias foram obtidas com um microscópio eletrônico de transmissão com canhão de elétrons por emissão de campo operando a 80KV, com o equipamento da marca JEOL JEM-1400Flash, localizado no Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos - CMABio, na Universidade do Estado do Amazonas (UEA).

3.2.6 Radiação no Infravermelho por Transformada de Fourier (RITF)

Com a finalidade de analisar as evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura do nanocompósito e do PLA puro, foi realizada a análise via FTIR.

Na seguinte pesquisa foi realizado a análise de RITF nos nanocompósitos com melhores resultados mecânicos, os espectros foram obtidos em um espectrômetro Thermo Electron (Modelo Nicoleti S10) localizada no laboratório de espectroscopia de infravermelho da central analítica UFAM, com 32 varreduras na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . Cada amostra foi misturada com Kbr na proporção 1:100 e prensada em disco na pressão de 80 KN por 2 min

3.2.7 Ensaio mecânico de tração

O ensaio de tração foi realizado de acordo com a norma ASTM D638, utilizando o equipamento de ensaio universal INSTRON, tipo 5984 do laboratório de P&D da Escola Superior de Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas (EST-UEA), com capacidade da célula de carga de 150kN, o software utilizado foi o Bluehil 3, os ensaios foram realizados com temperatura ambiente.

Através deste ensaio foram determinadas as propriedades mecânicas do material impresso, tensão de ruptura, para inserir no nosso worksheet como dado de saída.

Para isso foi realizado o ensaio de tração, utilizando o equipamento Instron, de acordo com a norma ASTM 638, como pode ser visto na Figura 26.

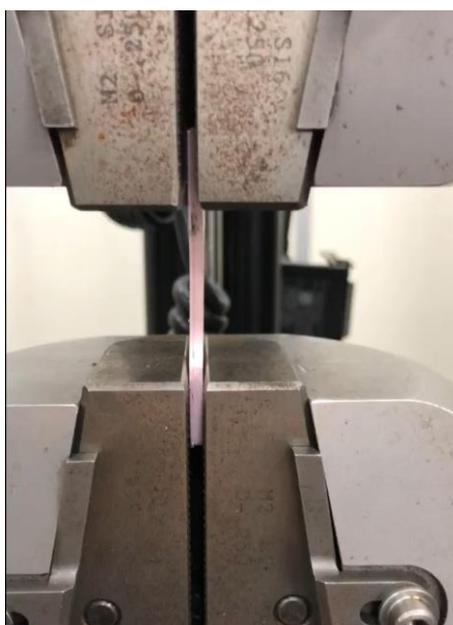


Figura 26 - Ensaio de tração
Fonte: Autor

3.2.8 Simulação Computacional

Para a simulação numérica computacional, a análise por elementos finitos foi realizada utilizando os dados encontrados para o material otimizado, composto de PLA e NTC, para realizar um comparativo das propriedades aplicadas na utilização do material na hélice, conforme proposta do trabalho.

Para o nanocompósito de PLA+NTC, foram inseridas as propriedades encontradas na biblioteca do Ansys Discovery, como a curva tensão-deformação, Tabela 8.

Tabela 8 - Biblioteca com as propriedades no nanocompósito encontrado

Density		1,97e3 kg/m ³
Young's modulus		1,9e9 Pa
Poisson's ratio		0,3
Shear modulus		7,29e8 Pa
Bulk modulus		1,58e9 Pa
Tensile yield strength		0 Pa
Tensile ultimate strength		4,6e7 Pa
Material		PLA + NTC
Save to local library		

Fonte: Autor

Uma vez inseridas no programa todas as informações necessárias do material para a análise por elementos finitos, neste caso a análise da utilização da hélice, se passa ao aplicativo de cálculo, o *solver* do programa. Como o trabalho está focado em desenvolver um material alternativo para a fabricação de hélices, se interessa na falha do material como o seu limite de aplicabilidade, então usará o critério de falha de von Mises, como limite superior. Embora o critério de Tresca forneça uma hipótese razoável para o escoamento em materiais dúcteis, a teoria de von Mises se correlaciona melhor com os dados experimentais e, desse modo, é geralmente mais utilizada.

Definido o material o próximo passo é definir as características de simulação da hélice, para trazer para a situação mais real possível, sendo utilizados os seguintes valores e condições.

- Gravidade: 9,81 m/s²;
- Rotação da hélice 12000 rpm;
- Pressão na superfície da pá a partir do fundo de 5882,63Pa;
- Carga na hélice 19,6 N;

Os valores citados foram calculados a partir do peso real do drone, sua aceleração, a velocidade máxima de subida e descida (KRMELA et al., 2021a).

As opções necessárias ao pré-processamento estão na ordem que devem ser inseridos os parâmetros. Se começa pela definição do material e com isso, todas as propriedades do material são utilizadas para a formação da matriz de rigidez. Uma vez confirmado o material (i), se parte para a segunda opção, para a definição da utilização das propriedades da gravidade (ii). Em seguida, a definição da velocidade da hélice (iii) e suas respectivas conexões (iv), que são os componentes em contato, quando se trata de sistemas ou desenho de conjuntos, onde se deseja conhecer não somente o comportamento individual de um componente, mas também o resultado da interação com os outros componentes, como o eixo que vai a hélice.

A simulação foi realizada com o auxílio do software Ansys Discovery, versão estudante 2023. Realizando somente a simulação estrutural.



Figura 27-a) Interface Ansys discovery; b)Condições de contorno; c)Opção de aplicação de valores
Fonte: Autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A fabricação do nanocompósito otimizado, em relação a apresentação das características mecânicas. Para isso foi necessário a melhor combinação possível entre PLA e NTC, que foi definida através da ferramenta DOE, utilizando o planejamento fatorial completo 2^3 e análise por superfície de resposta, ambas utilizando o minitab.

Com as variações de %NTC, temperatura e rotação, foi possível encontrar um filamento com propriedades elevadas para aplicação na impressora 3D por FFF (fabricação de filamento fundido), aumentando o alcance da utilização do PLA.

4.1 Fatorial Completo

Após realizados os ensaios de tração, foi inserido no modelo do fatorial completo como resposta para obtermos as informações do que realmente é significativo para o processo, Tabela 9.

Tabela 9 - Worksheet com a resposta encontrada par a tensão (MPa).

C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
OrdemPad	OrdemEns	PtCentral	Blocos	%NTC	°C	RPM	Tensão
3	1	1	1	0,2	220	30	17,07
1	2	1	1	0,2	190	30	16,14
11	3	0	1	0,6	205	45	26,45
10	4	0	1	0,6	205	45	28,85
4	5	1	1	1,0	220	30	18,16
9	6	0	1	0,6	205	45	27,30
7	7	1	1	0,2	220	60	27,13
6	8	1	1	1,0	190	60	23,29
2	9	1	1	1,0	190	30	24,49
5	10	1	1	0,2	190	60	27,34
8	11	1	1	1,0	220	60	22,57

Fonte: Autor

Através do gráfico de Pareto, Gráfico 1, podemos verificar os fatores que mais impactam no final do processo. No caso do gráfico abaixo, pode-se certificar que os fatores C (RPM) e a interação AC (RPM e %NTC) influenciam significativamente no processo.

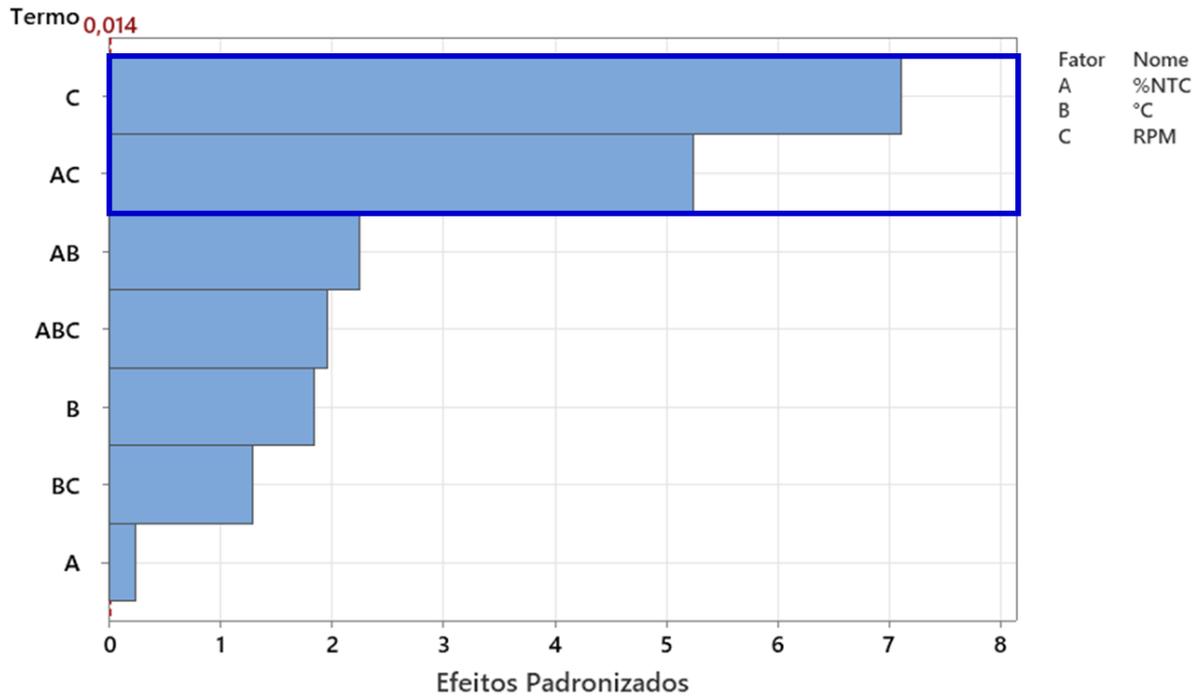


Gráfico 1- Gráfico de pareto dos efeitos padronizados (a resposta é Tensão; $\alpha=0,99$)

Fonte: Autor

O gráfico de Efeitos Principais, Gráfico 2, avaliou a configuração das variáveis isoladas que mais impactaram o processo, individualmente. Quanto maior a inclinação da reta, maior é a relevância das variáveis e seus níveis no resultado final.

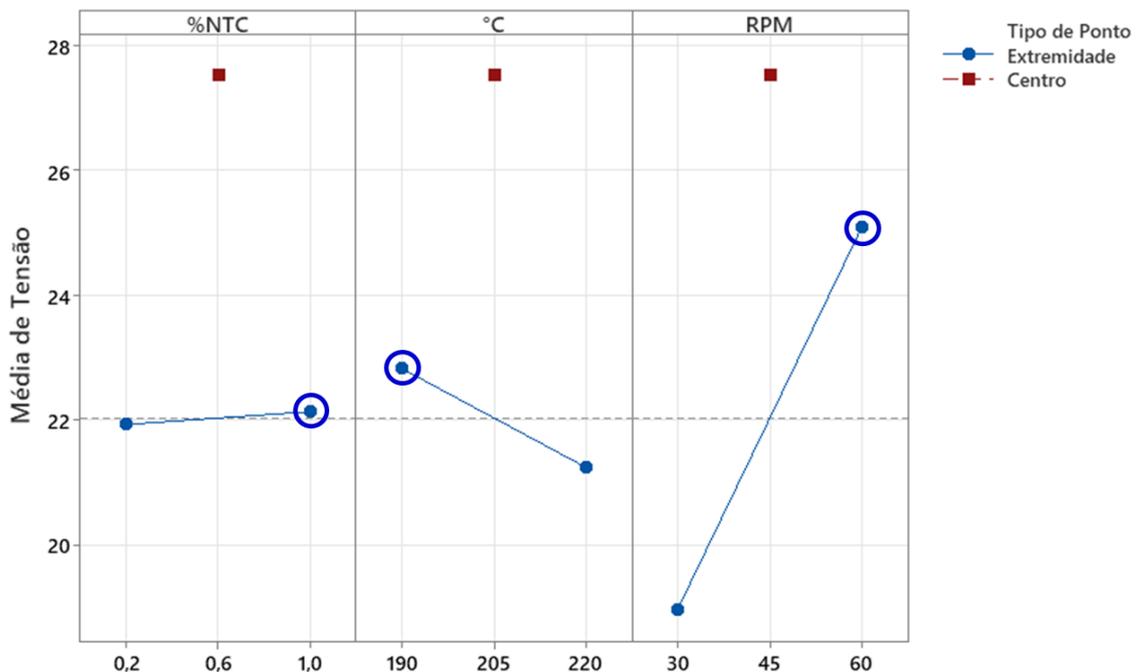


Gráfico 2 - Gráfico de Efeitos Principais para Tensão – médias ajustadas

Fonte: Autor

No gráfico em estudo, Gráfico 2, verifica-se que a inclinação da reta referente à variável “RPM” é maior que o restante e, conseqüentemente, maior é o impacto sobre os valores de tensão finais.

O gráfico de Interação, Gráfico 3, avaliou as interações entre as variáveis e seu impacto no processo. Quanto menos as retas estiverem paralelas entre si, maior é a interação entre as variáveis. Quando há cruzamento, há interação. No gráfico obtido, foi avaliado a interação entre “%NTC” e “RPM”, e “%NTC” e “°C”.

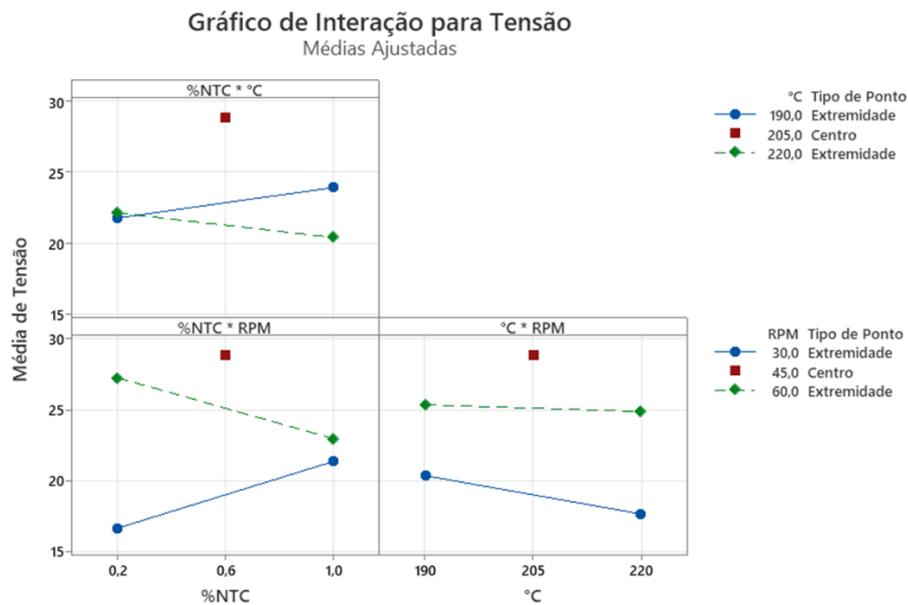


Gráfico 3 - Gráfico de Interação para Tensão
Fonte: Autor

Para o estudo utilizando o fatorial completo, pode-se concluir que o fator “RPM” tem grande significância no processo, como mostra o diagrama de pareto e o gráfico de efeitos principais, assim também como a interação de “%NTC” e “RPM”, e “%NTC” e “°C”.

4.2 Superfície de resposta

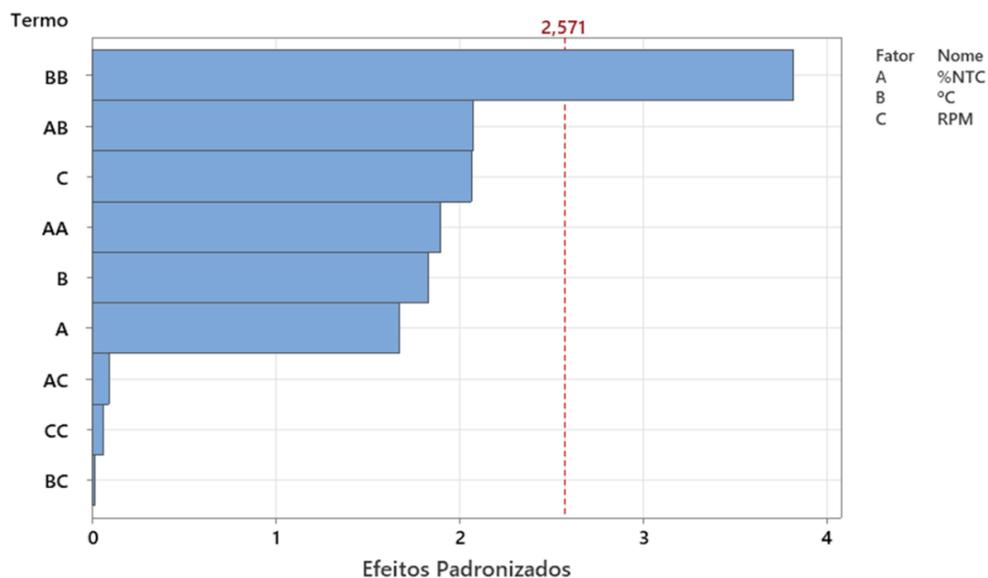
Após realizados os novos ensaios de tração, foi inserido no modelo da superfície de resposta como resposta para obtermos as informações de como os termos afetam a resposta, Tabela 10.

Tabela 10 - Worksheet Superfície de resposta com a tensão (MPa)

C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
OrdemPad	OrdemEns	TipoPt	Blocos	%NTC	°C	RPM	σ_T (MPa)
14	1	0	1	0,6	205	45	20,96
11	2	2	1	0,6	190	60	33,29
15	3	0	1	0,6	205	45	23,32
3	4	2	1	0,2	220	45	30,47
8	5	2	1	1,0	205	60	31,23
12	6	2	1	0,6	220	60	31,16
9	7	2	1	0,6	190	30	32,01
2	8	2	1	1,0	190	45	32,63
5	9	2	1	0,2	205	30	22,87
13	10	0	1	0,6	205	45	24,92
1	11	2	1	0,2	190	45	48,87
10	12	2	1	0,6	220	30	30,05
4	13	2	1	1,0	220	45	32,43
6	14	2	1	1,0	205	30	20,04
7	15	2	1	0,2	205	60	34,89

Fonte: Autor

Se compararmos o gráfico de pareto da superfície de resposta, Gráfico 4, com o gráfico de pareto do fatorial completo, Gráfico 1, podemos verificar que há mais combinações, pois no experimento de superfície de resposta, considera a forma quadrática de todos os fatores. Dessa forma podemos concluir que a combinação BB se sobressai em relação aos outros, ou seja, afeta de forma significativa a resposta e mesmo abaixo da linha crítica, as combinações AB e C também afetam de forma significativa a resposta.

Gráfico 4 - Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados (a resposta é Tensão; $\alpha=0,05$)

Fonte: Autor

No gráfico de efeitos principais, Gráfico 5, podemos ver o comportamento real dos fatores sobre a resposta, com atenção de que não são modelos lineares e sim quadráticos para %NTC e °C, ou seja, há uma região onde é possível encontrar valores otimizados dentro de uma faixa de trabalho.

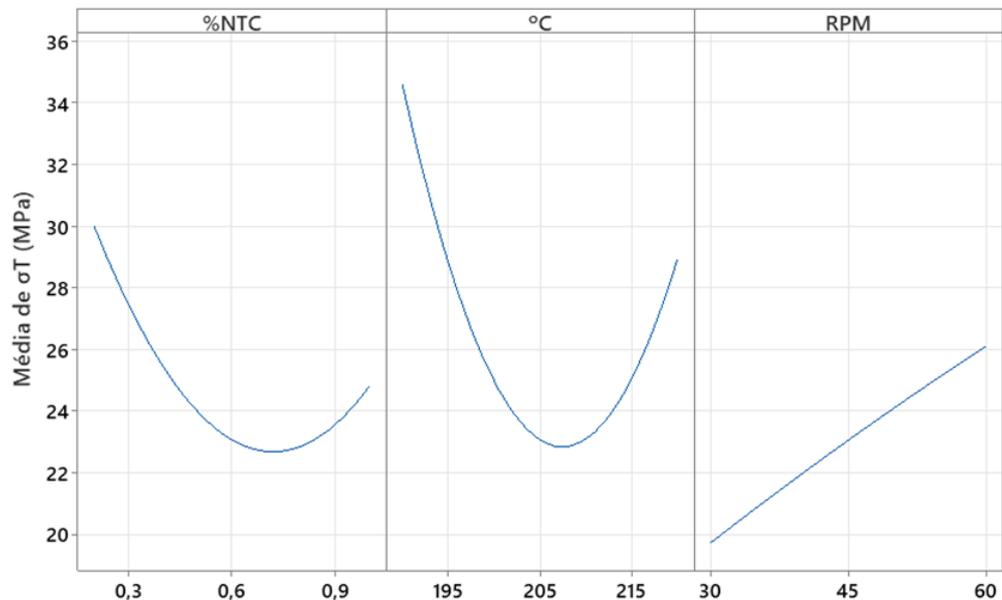


Gráfico 5 - Gráfico de Efeitos Principais para Tensão

Fonte: Autor

No gráfico de interação. Gráfico 6, podemos verificar que temos maiores valores de tensão para 190°C, 60 RPM e 0,2%NTC.

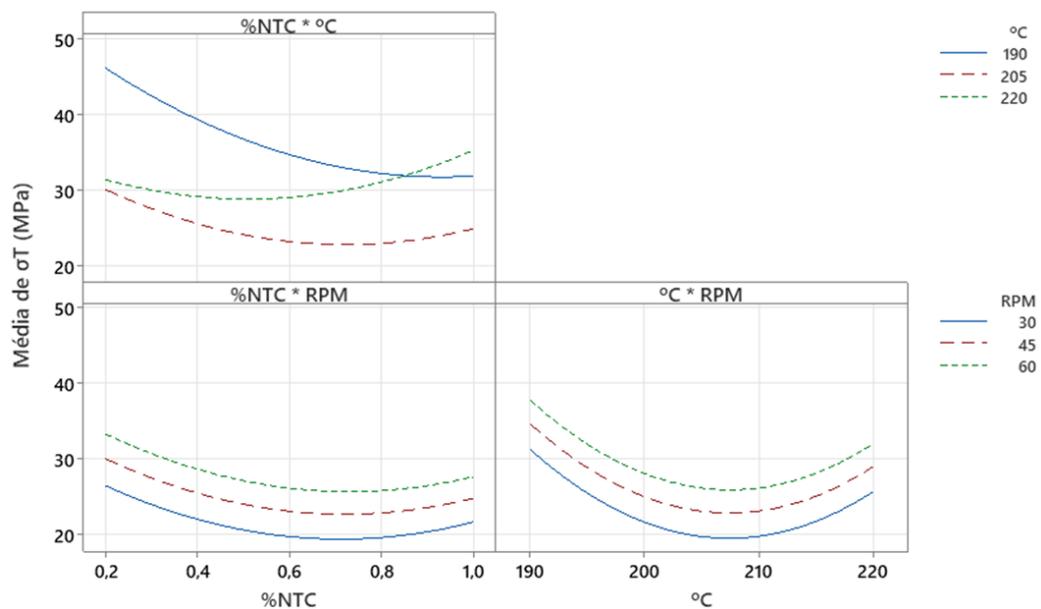


Gráfico 6 - Gráfico de interação para a tensão

Fonte: Autor

No Gráfico 7, podemos verificar o comportamento dos fatores junto a resposta, sendo possível verificarmos a região de trabalho como já comentado. Dessa forma podemos encontrar o filamento otimizado, onde de acordo com os gráficos é a combinação 190°C, 60 RPM e 0,2%NTC, mas podendo encontrar resultados semelhantes nas regiões destacadas.

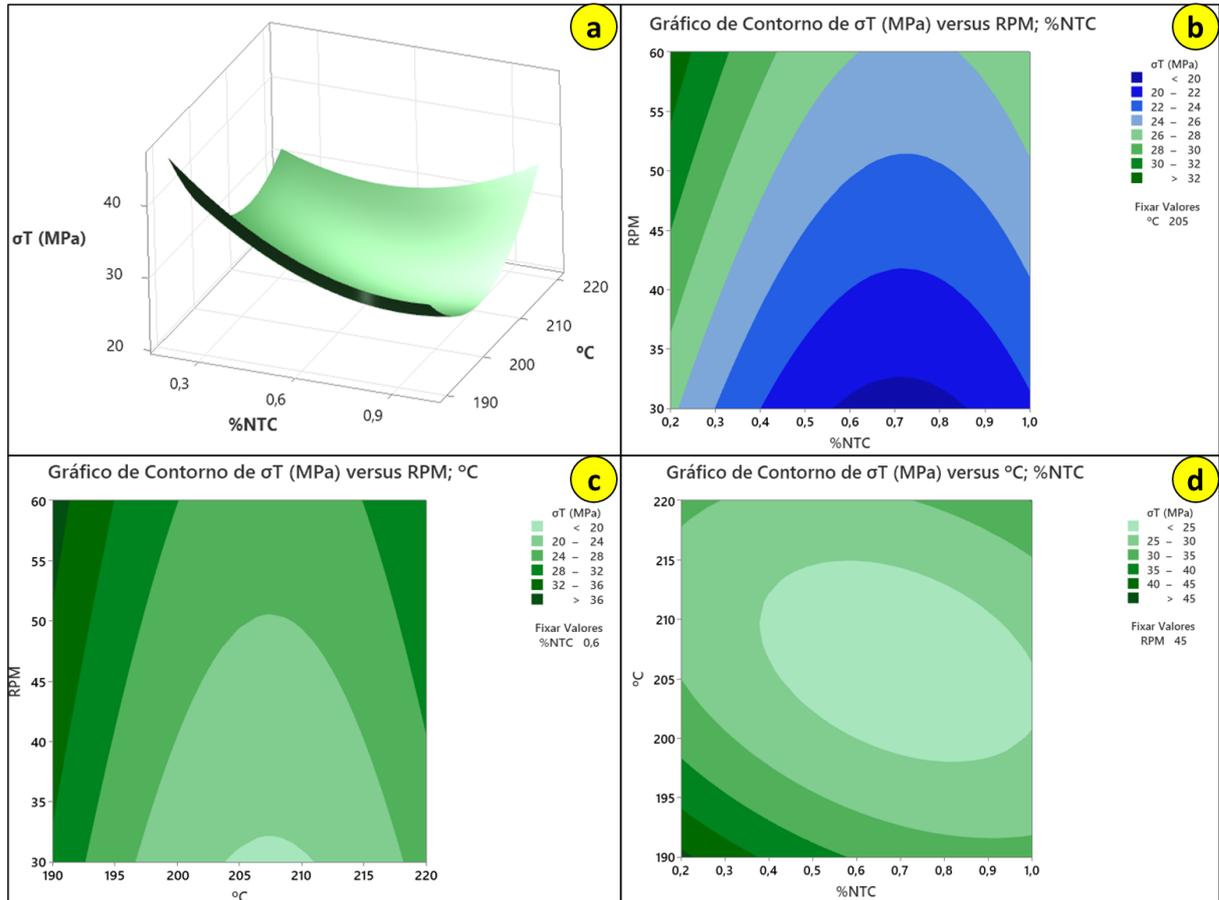


Gráfico 7 - a) Gráfico de superfície da Tensão versus °C; %NTC; b)Gráfico de Contorno de Tensão versus RPM; %NTC; c)Gráfico de Contorno da Tensão versus RPM; °C; d)Gráfico de Contorno da Tensão versus °C; %NTC;

Fonte: Autor

Para comprovar que os valores analisados nos gráficos estão de acordo, foi gerado uma otimização para identificar os parâmetros maximizados e o valor otimizado. A resposta otimizada pode ser encontrada na figura 28.

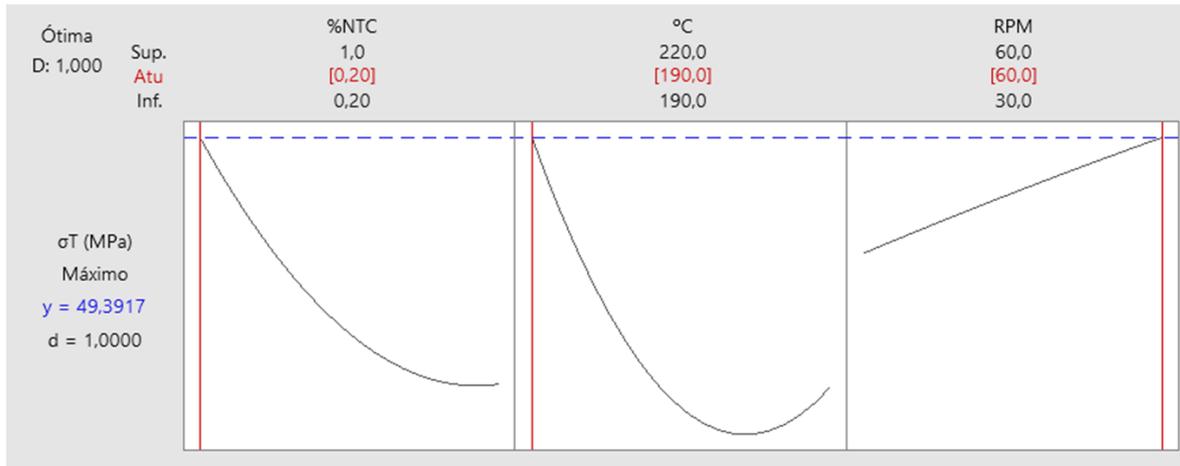


Figura 28 - Otimização da resposta.
Fonte: Autor

Através da análise realizada, foi possível observar que não somente a concentração de nanopartículas pode influenciar as características mecânicas do material, mas também a temperatura e a rotação que esse material é extrusado. Pode ser visto que para cada cruzamento de fatores há um resultado diferente, podendo ser encontrados cruzamentos onde os resultados mecânicos são mais elevados, sem a necessidade de grandes concentrações de nanopartículas.

Para o trabalho realizado, foi observado que o melhor resultado é encontrado com os parâmetros de 190°C, 60 RPM e 0,2%NTC, mas que de acordo com o Gráfico 7 podemos encontrar valores elevados para outras regiões, o que permite analisar novos parâmetros e novos resultados, dependendo de qual o objetivo da pesquisa. Através da interação desses fatores podemos encontrar bons valores para as faixas:

- 55 a 60 RPM (Gráfico 7b)
- 192 – 190°C e >220°C (Gráfico 7c)
- 0,6 a 0,2 %NTC (Gráfico 7d)

Percorrendo a superfície do Gráfico 7a, podem ser encontrados valores com elevadas tensões.

Podendo, através dessa pesquisa confirmar que a ferramenta DOE contribui significativamente para determinar a melhor configuração que um conjunto de variáveis controláveis deve apresentar para se maximizar um resultado de interesse.

4.3 Comparativo do Ensaio Mecânico

Quando é realizado comparativo entre os valores obtidos em cada etapa, é possível ver com clareza a variação das tensões, Gráfico 8. Comparando os valores do material puro com os valores obtidos na superfície de resposta, temos um ganho de 43% em relação ao CP SR-1 e 20 % em relação ao CP SR-7.

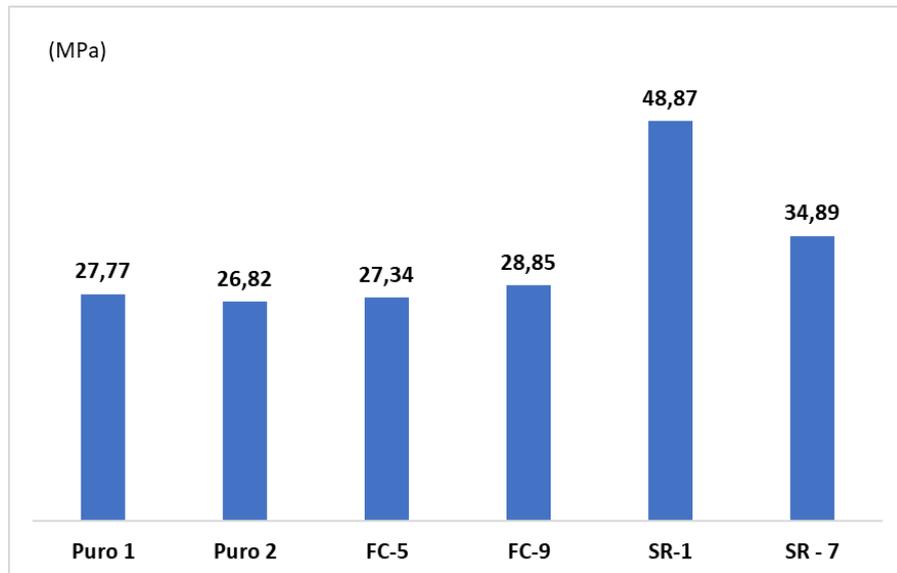


Gráfico 8 - Gráfico comparativo de tensão A tração em resistência à tração (MPa) entre material Puro x FC x SR
Fonte: Autor

O mesmo vale para o Módulo de elasticidade, como pode ser visto no Gráfico 9, há uma elevação devido os nanotubos e interação entre temperatura x rotação das roscas.

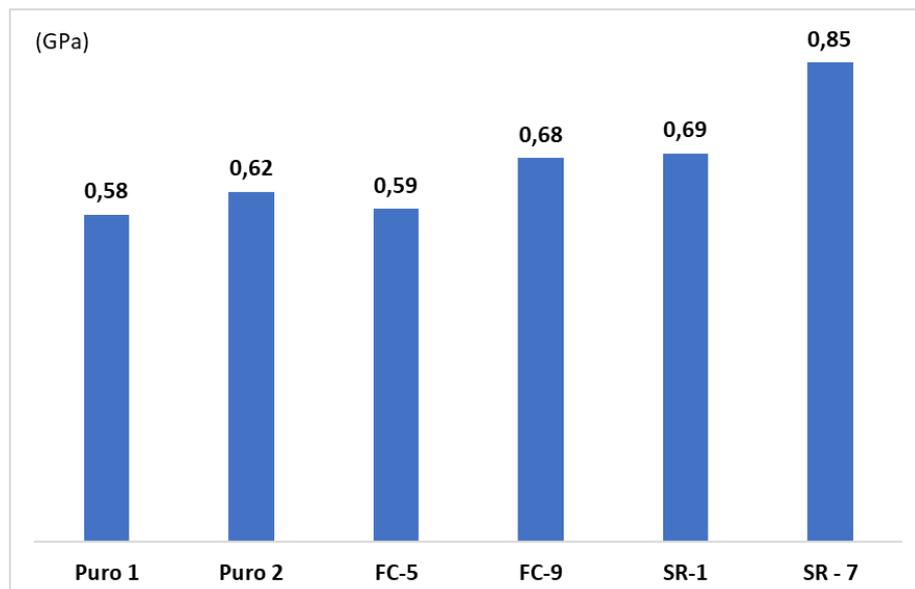


Gráfico 9 - Gráfico comparativo de módulo de elasticidade (MPa) entre material Puro x FC x SR

Fonte: Autor

Segundo Ferreira (2019), Wang (2018) com a adição do nanotubo de carbono no compósito, o material foi nucleado de forma heterogênea, aumentando a velocidade, temperatura de cristalização, e o grau de cristalinidade, este efeito traz um ganho para o módulo de elasticidade, pois diminui a mobilidade das cadeias da matriz. Este comportamento explica o motivo pelo qual o módulo de elasticidade do PLA puro foi menor que o nanocompósito obtido após o acréscimo de NTC.

A variação da temperatura de extrusão e de impressão, o aumento desses parâmetros (temperatura, %NTC e rotação), reduz o tempo de ciclo de processo de moldagem, isto porque reduz a energia livre crítica para a consolidação do núcleo e acelerando o processo global de cristalização.

Na pesquisa realizada por, Zhou et al, (2021) relataram que a adição de baixas concentrações de CNT (1 e 3% em peso) em matrizes de PLA aumenta o grau de cristalinidade e leva a um efeito benéfico na resistência à tração e na estabilidade de fusão dos componentes do PLA, facilitando o processo de impressão 3D. Portanto, é viável avaliar menores concentrações de CNT em matrizes de PLA, mas mantendo as melhorias desejadas no desempenho mecânico do componente.

4.4 Estudo da fratura por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O ensaio de tração foi realizado para todos os CPs, conforme o planejado no worksheet. Na Figura 29, podemos ver que a zona onde ocorreu a ruptura, em alguns casos (6) foi longe da região central, ocasionado devido alguma falha durante o processo de impressão, que pode contribuir com a fragilização da região, entretanto a maioria (18) ocorreu na região central.

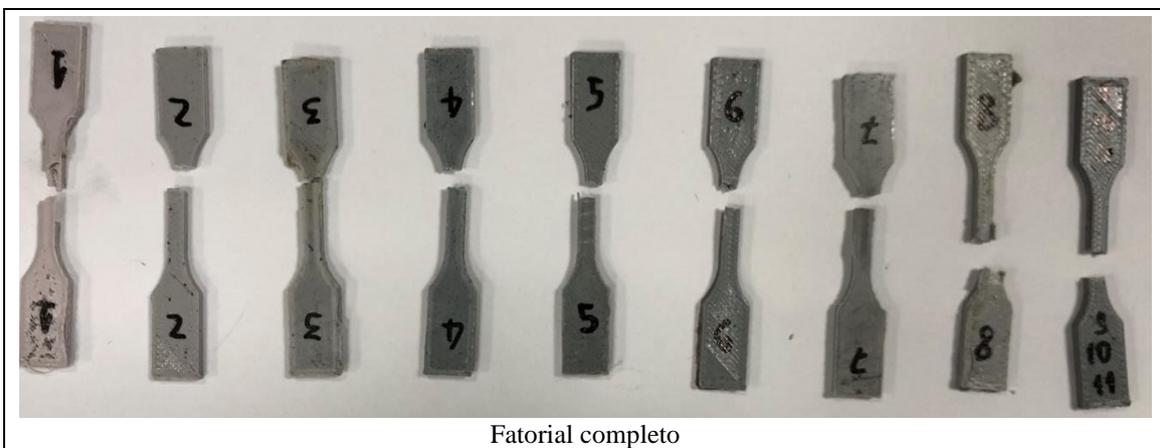




Figura 29 - CPs após o rompimento no ensaio de tração
Fonte: Autor

Para evidenciar o comportamento das amostras em relação as proporções de NTC na matriz do PLA, e como o processamento do material influenciou nas propriedades, foi realizada uma análise sistemática das suas morfologias.

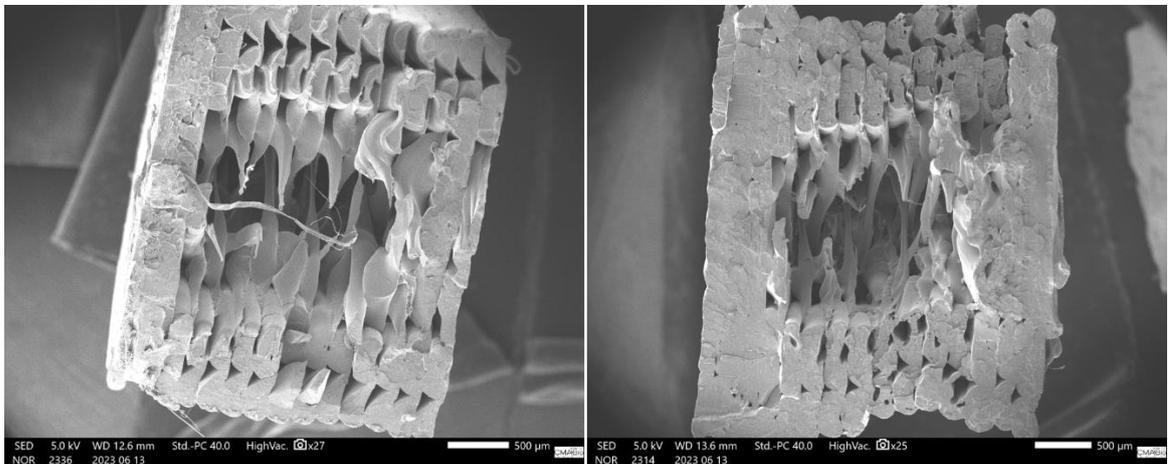


Figura 30 - Micrografias de MEV da superfície de fraturas dos corpos de referentes aos CPs 1 e 7 da superfície de resposta.
Fonte: Autor

Os corpos de prova foram impressos com 40% de preenchimento, podendo ser vistos regiões não preenchidas na seção transversal das amostras, ficando uma espécie de casca. Entretanto com uma excelente coesão entre os filamentos depositados, o que contribui diretamente para a performance das amostras nas análises mecânicas.

Conforme Santana et al. (2018), peças fabricadas pelo processo de Impressão 3D por extrusão apresentam uma mesoestrutura formada por uma densidade de vazios e pela existência de ligações filamento a filamento depositado, dentro e entre as camadas, Figura 30.

A mesoestrutura, Figura 31, por sua vez, é determinada pelas trajetórias de deposição dos filamentos e pelos parâmetros de processo. A presença de vazios no interior das peças se dá pela forma oblonga dos filamentos que as constituem. O tamanho e a forma dos vazios, bem como a extensão da união entre filamentos individuais (área de contato), são fatores que

influenciam na anisotropia e na magnitude da resistência mecânica desenvolvida pelas peças (SANTANA et al., 2018).

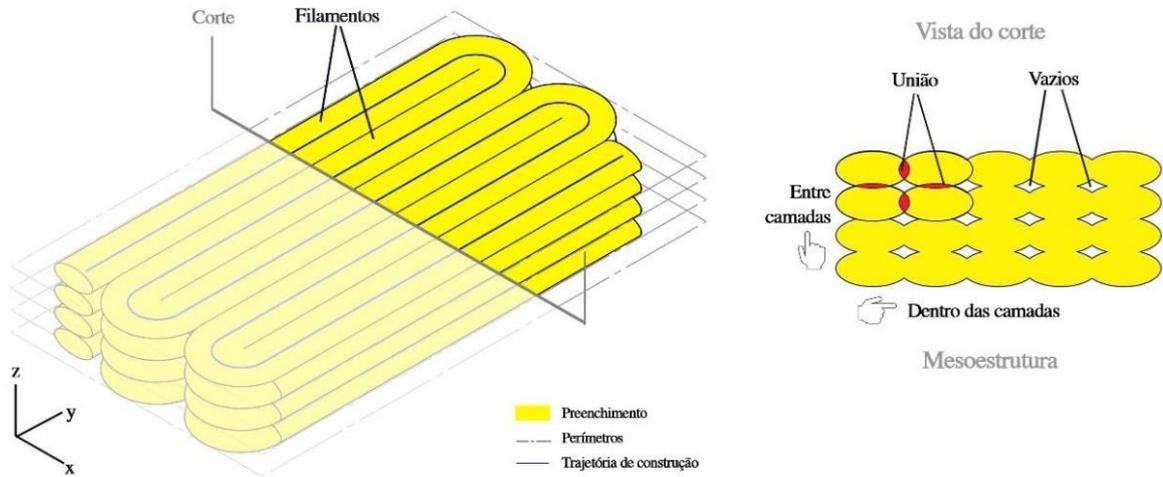


Figura 31 - Representação da mesoestrutura das peças fabricadas pelo processo de Impressão 3D por extrusão.
Fonte: Santana et al. (2018)

Quando comparamos a Fig 31 referentes aos CPs 1 e 7, que têm concentração de 0,2%NTC e a Fig 32 referente ao CP 11, vemos que há uma pequena mudança, já que na segunda figura passamos a ter algumas falhas de impressão, ocasionando poros, que podem influenciar durante os ensaios mecânicos. Fato que ocorreu durante os ensaios, onde os CPs 1 e 7 apresentaram tensões superiores ao CP 11. O que indica que ao elevar a quantidade de NTC, reduz a eficiência na coesão do material durante o processo de impressão.

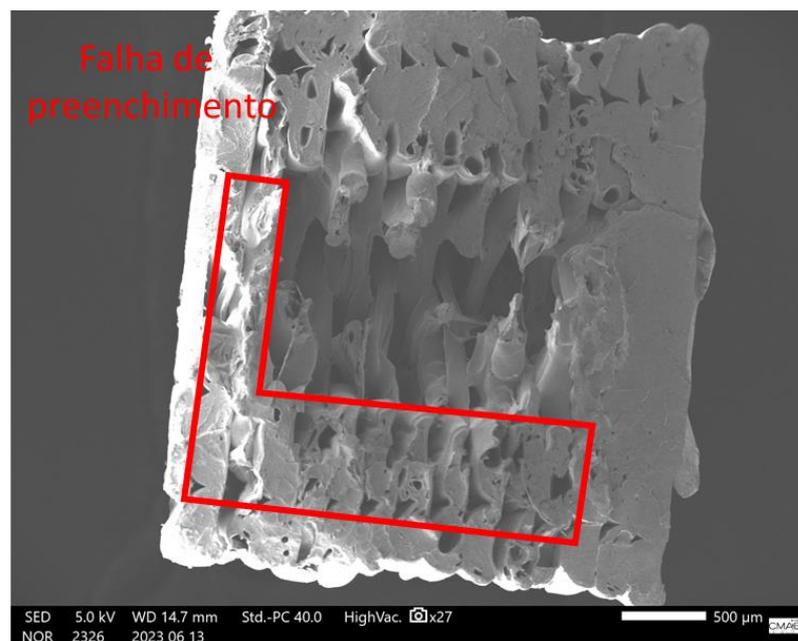


Figura 32-Micrografia de MEV da superfície de fratura do corpo de referente ao CP 11 da superfície de resposta.
Fonte: Autor

Bhattacharya et al. (2007) explica que, garantir a distribuição e dispersão adequadas do NTC ainda é um dos maiores desafios para a produção de nanocompósitos poliméricos de alto desempenho. Uma boa dispersão proporciona uma maior área superficial disponível para interagir com a matriz polimérica, maximizando a influência da carga nas propriedades do material. Além disso, aglomerados de NTC podem atuar como concentradores de tensão, criando regiões frágeis e reduzindo as propriedades mecânicas do material.

Esses mesmos aglomerados, segundo Santana (2018), podem gerar interrupções de fluxo durante o processo de impressão. A má distribuição e dispersão do NTC na matriz PLA resulta em um material menos homogêneo com diferentes regiões de viscosidade, o que pode causar vazios e preencher defeitos nas peças impressas, o que justifica a qualidade da peça impressa.

4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Primeiramente foi realizado o MET do NTC, para verificar suas dimensões, apresentando um diâmetro médio de 30nm.

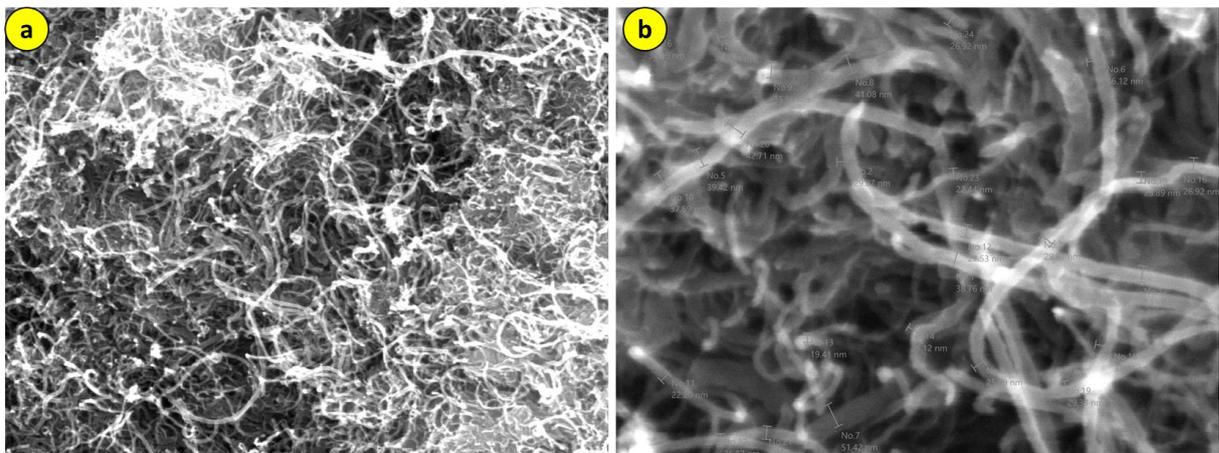


Figura 33-MET dos nanotubos usados: a)1μm; b)100nm

Fonte: Autor

Para a realizar o MET dos CPS, assim como o MEV, foram utilizadas as amostras que tiveram melhor desempenho mecânico, que é o principal objetivo do trabalho.

Nas micrografias realizadas no material obtido, analisada por MET, observa-se os nanotubos de carbono na superfície, apresentam-se com formato de cilíndricos com pequenos tubos esféricos, como se pode ver na Figura 34 o padrão de distribuição de tamanhos das partículas e densidade, são aleatórias, porém agrupadas.

De acordo com Albooyweh (ALBOOYEH, 2019), a Fig. 34, ilustra as regiões mais escuras e mais claras que denotam regiões de altas e baixas concentrações de NTC e distribuída em toda a matriz polimérica, também se observa pequenos tubos com diferentes orientações formadas por folhas de grafeno, disposto na matriz, isso caracteriza um comportamento de NTC, presente no nanocompósito PLA/NTC.

A Figura 34, mostra com clareza o que já foi comentado no tópico anterior, que os aglomerados de nanopartículas e a sua má dispersão, podem resultar em um material menos homogêneo e podem atuar com concentradores de tensão. Criando regiões mais frágeis e reduzindo as propriedades mecânicas do material.

Enquanto na Figura 34a apresenta um má dispersão e aglomerados de NTC, a Figura 34b apresenta uma ótima dispersão e pouca aglomeração, justificando os valores obtidos nas propriedades, onde o CP 1 apresentou propriedades melhores que o CP 11.

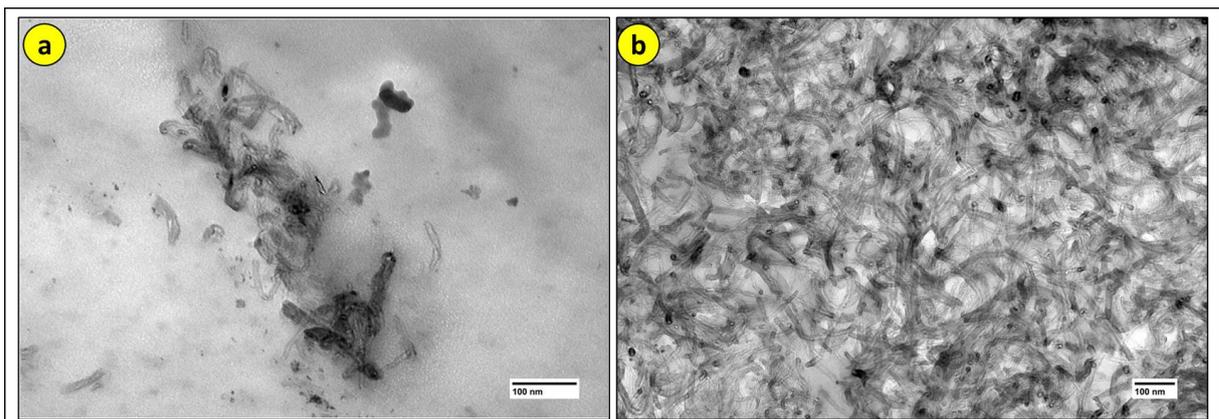


Figura 34-Imagem por MET do nanocompósito PLA/NTC: a) CP 11; b)CP1.

Fonte: Autor

4.6 Análise Termogravimétrica (ATG)

Assim como para o MET e o MEV, foram utilizadas as amostras que tiveram melhor desempenho mecânico, que é o principal objetivo do trabalho.

A técnica de ATG foi utilizada para avaliar a estabilidade e a decomposição térmica do PLA com o NTC. Obtidos em função da perda de massa, quando submetido a uma variação de temperatura.

Tabela 11- Características Térmicas entre os corpos de prova

Material	Ti °C	T _(onset) °C	T _(endset) °C	Tf °C
CP-01	247,48	316,74	363,09	369,95
CP-07	226,65	286,50	341,67	346,49
CP-11	238,45	307,67	358,21	389,18

Fonte: Autor

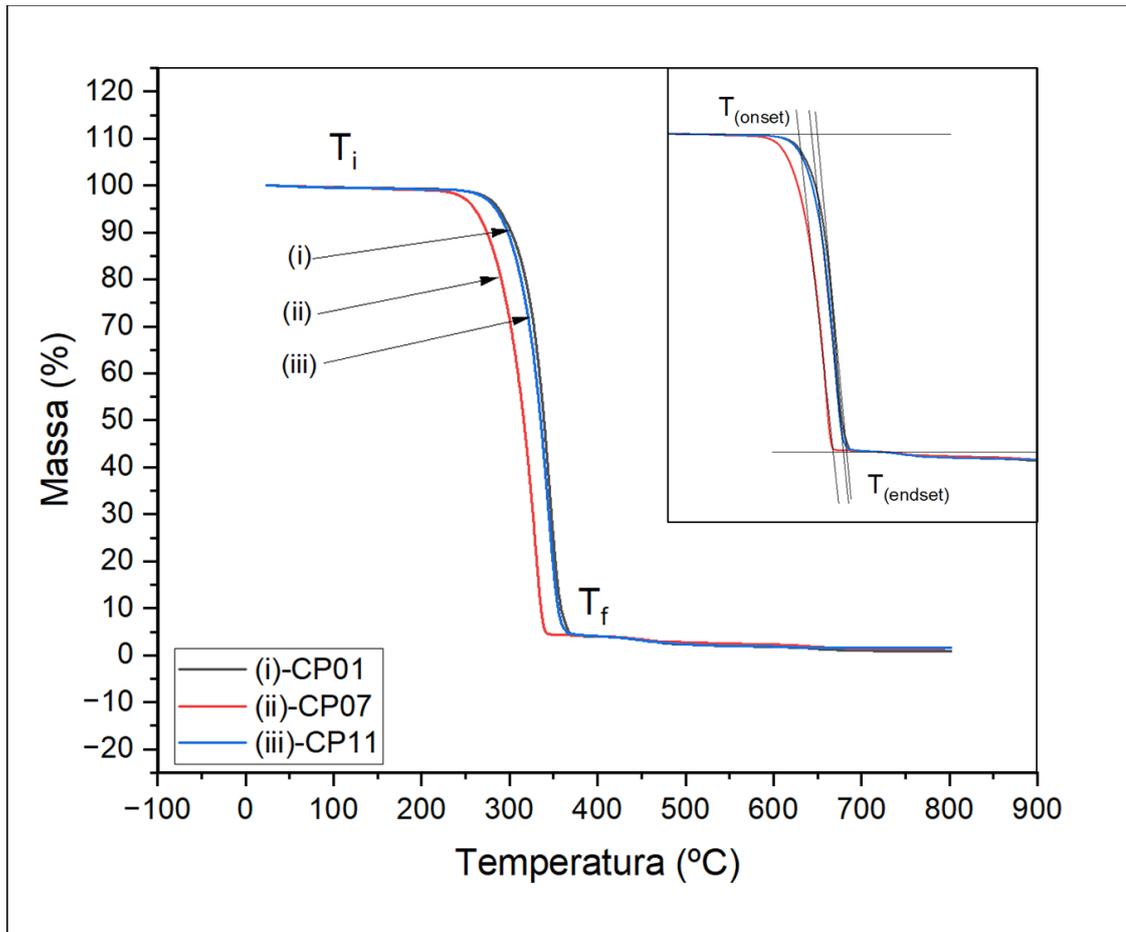


Gráfico 10 - Gráfico de Termogravimetria comparando os corpos de prova
Fonte: Autor

O Gráfico 10 apresenta uma comparação entre curvas de análise termogravimétrica dos corpos de prova CP01, CP07 e CP11, obtidos através do *worksheet* usado na superfície de resposta, onde foi possível obter os melhores valores de tensão. Foram delimitadas quatro regiões com suas alterações nas curvaturas das curvas como disposto no gráfico, sendo elas:

- T_i - Temperatura inicial é a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa para um determinado conjunto de condições experimentais;
- T_f - Temperatura final é a menor temperatura indicando que o processo responsável pela variação de massa foi concluído;
- T_{onset} - É identificada pelo cruzamento entre as linhas, e é denominada de início extrapolado ou início matemático.
- T_{endset} - É identificada pelo cruzamento entre as linhas, e é denominada de final extrapolado ou final matemático.

É possível visualizar as 4 temperaturas que fazem interseção de duas áreas visivelmente alteradas nas curvas. Em T_{onset} evidencia o início da taxa de degradação máxima, para os CPs 01, 07 e 11, respectivamente 316,74°C, 286,5°C e 307,67°C, conforme a Tabela 1.

Para o CP 01 ocorreu uma perda de massa de 92,5 % até alcançar a temperatura de 363°C. Para o CP 07, a perda de massa foi de 95,7% e para o CP11 foi de 94,58%, para a mesma temperatura de 363°C.

Observa-se que na curva de T_f , os valores que perdas têm diferenças mínimas, ficando para os CPs 01, 07 e 11, respectivamente 95,94%, 95,83% e 95,79%, podendo ser o fato da baixa concentração de nanotubo de carbono.

A partir do instante que a curva atinge o patamar estável de perda de massa versus temperatura, aproximadamente a temperatura de 638°C, observa-se que a porcentagem de resíduo de massa entre os corpos de prova são mínimas, sendo para os CPs 01, 07 e 11 respectivamente 1,07%, 1,55% e 1,54%, isso ocorre devido a baixa quantidade de nanotubos de carbonos, presentes no nanocompósito. Nota-se que a temperatura de degradação da carga de nanotubo de carbono (NTC) é extremamente elevada. Na Tabela 8 é possível verificar as porcentagens de perdas de massas e os resíduos.

Tabela 12 - Temperatura versus porcentagem de massa degradada

Material	$T_{(onset)}$ °C	% Massa degradada	$T_{(endset)}$ °C	%Resíduo	T_f °C	%Resíduo
CP-01	316,74	81,29	363,09	7,05	670	0,80
CP-07	286,50	83,08	341,67	4,82	690	1,50
CP-11	307,67	84,25	358,21	7,24	638	1,54

Fonte: Autor

Com a adição do nanotubo de carbono (NTC) em uma dispersão considerável permite o aumento da estabilidade térmica do material, uma vez que se espera uma melhora nas temperaturas iniciais de decomposição do híbrido, uma vez que os nanotubo de carbono (NTC) atuam como isoladores, funcionando como uma barreira para os produtos volatéis gerados durante a decomposição (REN et al., 2018).

4.7 Análise de Termogravimetria Derivada (ATD)

A tabela 13, foi tirada do Gráfico 11, mostra os picos e diferenças de temperatura entre os corpos de prova.

Tabela 13-Valores da Curva para os corpos de provas

Corpo de prova	T _{pico} °C
CP01	338,58
CP07	316,74
CP11	336,73

Fonte: Autor

As curvas ATD sobrepostas dos CPs 01 e 11 estão em um estágio de decomposição semelhantes, pois ambos ocorreram baseada em um processo de decomposição térmica de perda de massa que aconteceu em uma única etapa, entretanto apresentou uma pequena diferença entre as alturas dos picos, pois para o CP11 notou-se um pico menos acentuado com um valor de taxa máxima $T_{\text{máxima pico}} = 336,73^{\circ}\text{C}$, enquanto que o CP01 mostrou um pico acentuado $T_{\text{máxima pico}} = 338,58^{\circ}\text{C}$.

Os CP01 e 11 têm diferenças composições de %NTC (CP01=0,2%; CP11=0,6%), mas apresentam temperaturas de injeção iguais (CP01 e 11=190°), ambos mostraram comportamento exotérmico.

Para o CP07, a um pico menos acentuado com um valor de taxa máxima $T_{\text{máxima pico}} = 316,74^{\circ}\text{C}$, apesar de ter os valores semelhantes de %NTC (0,2%), a temperatura de extrusão do material foi maior em relação aos demais, $T=205^{\circ}\text{C}$, podendo ter contribuído para um menor pico. Foi possível verificar que a perda de massa deu início entre as temperaturas de 208°C a 510°C, menor que os demais corpos de prova.

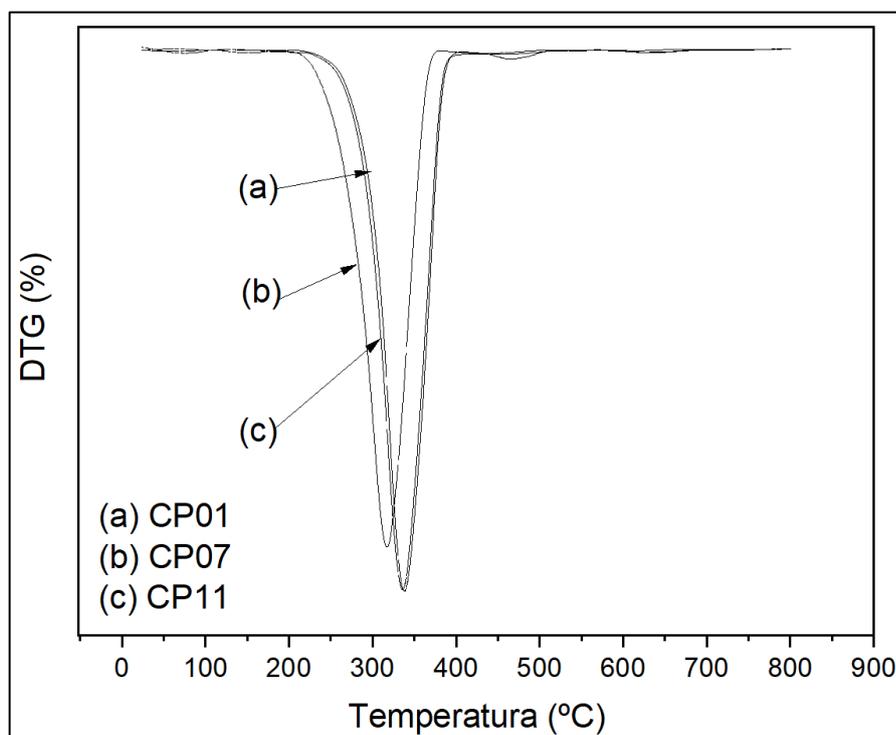


Gráfico 11 - Gráfico Termogravimetria Derivada ATD

Fonte: Autor

4.8 Radiação no infravermelho por Transformada de Fourier (RITF)

O Gráfico 12 mostra os espectros de FTIR obtidos, nos quais são observadas três bandas de absorção características: 2914-2993, 1744-1748 e 1181 cm^{-1} correspondem às vibrações de alongamento dos grupos -OH, C – O e CO do PLA, respectivamente. Em 1453 cm^{-1} há uma vibração de flexão de CH_3 grupos e em 1379–1362 cm^{-1} (não indicadas) as bandas decorrentes da deformação CH e flexão assimétrica/simétrica, respectivamente. As bandas em 864 e 752 cm^{-1} correspondem à vibração de flexão dos grupos C – C e CH, respectivamente (BORTOLI et al., 2022b).

Nenhum dos espectros de FTIR apresenta vibração característica de -OH intermolecular ($3550\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$) previamente observado em amostras de NTC. Uma vibração fraca em 2914 cm^{-1} associado à presença de -OH intramolecular pode ser observado nas amostras. Além disso, as vibrações de estiramento dos grupos CO do PLA em 1083 cm^{-1} deslocado para um número de onda inferior para PLA/NTC. Isto leva a acreditar que o mecanismo de adesão entre o NTC e a matriz de PLA pode estar associado a uma interação de grupos hidroxila terminais de PLA, incluídos em grupos carboxila, com grupos hidroxila na superfície do NTC através de uma reação de condensação.

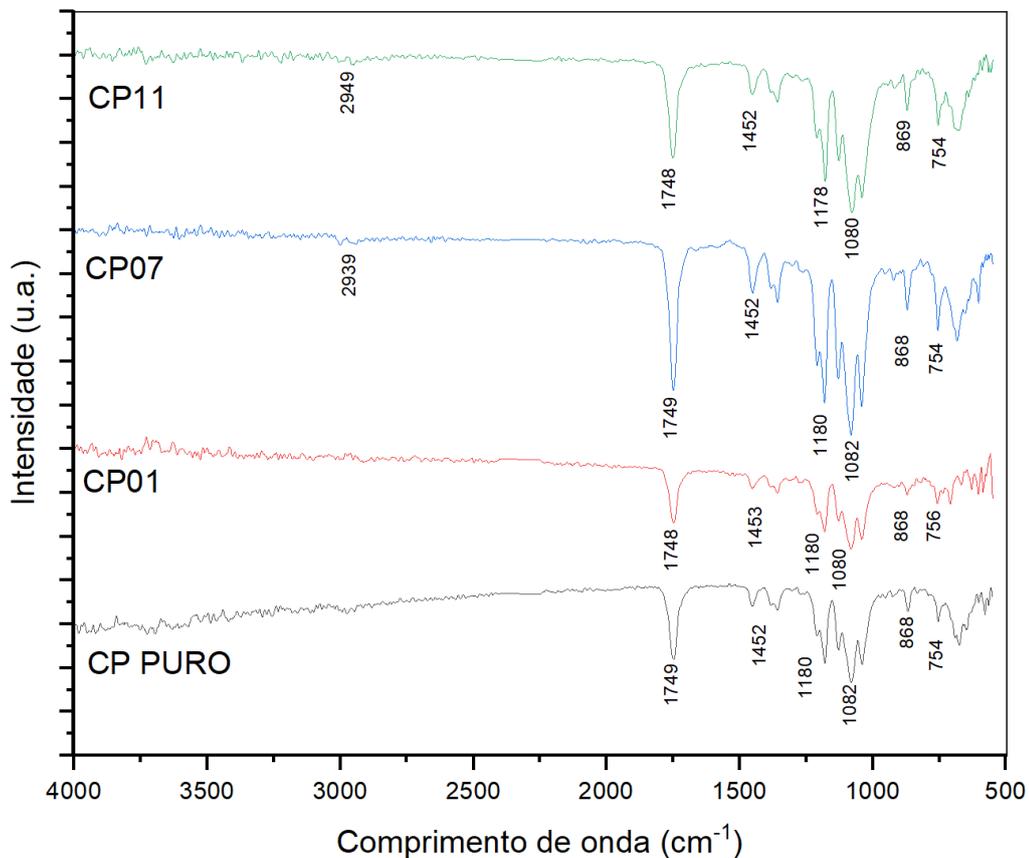


Gráfico 12 - Gráfico de Espectro do Infravermelho
Fonte: Autor

4.9 Simulação pelo método de elementos finitos – MEF.

As análises de tensões na hélice foram feitas utilizando os materiais da Tabela 4, obtendo as informações da hélice durante uma simulação de voo.

A hélice utilizada para a simulação foi do tipo 6045R, referente ao drone QAV 250, o qual será utilizado a massa para cálculo do empuxo. Esse drone tem média 0,5kg, e 4 hélices de sustentação, o que significa que cada hélice suporta $\frac{1}{4}$ da massa total, ou seja 125 g. Isso corresponde a cada hélice com uma carga de $\sim 1,23\text{N}$, por hélice inteira.

Utilizando os valores calculados acima, obteve-se a máxima tensão nas pás da hélice e pode-se comparar com as tensões dos materiais, utilizando o *software* de simulação. O valor obtido para a tensão de von Mises foi de 15,4 MPa com um deslocamento máximo de 10,9 mm.

Considerando valores de 1,5 (normalmente utilizados no desenvolvimento de aeronaves radiocontroladas) para o fator de segurança (F.S.) e 2,0 para o Fator de carga (F.C.), sugerido na FAR-PART 25, é preciso que o material apresente valores superiores a 46,2MPa. Ficando evidente que o material desenvolvido pode ser utilizado para a fabricação da hélice, tomando os devidos cuidados, já citados ao longo do trabalho, para ter uma boa qualidade da impressão do produto, como:

- Boa dispersão das nanopartículas na matriz PLA;
- Temperatura de impressão adequada;
- Orientação de impressão $45^\circ/-45^\circ$, conforme utilizada na pesquisa;
- Padrão de enchimento da impressão.

As Figuras 35 e 36, mostram respectivamente a tensão e o deslocamento da hélice, quando submetidas as cargas nas pás. A cor azul representa os valores mínimos encontrados e vermelha representa os valores máximos encontrados.

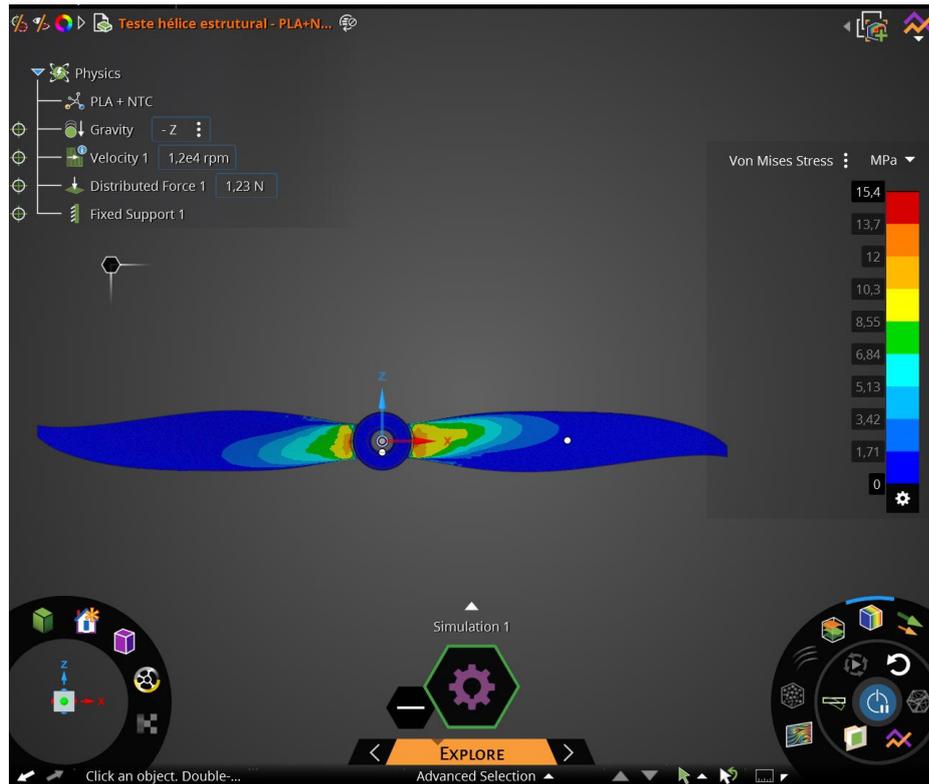


Figura 35 – Resultado ensaio de tensão pelo MEF através do Ansys Discovery
Fonte: Autor

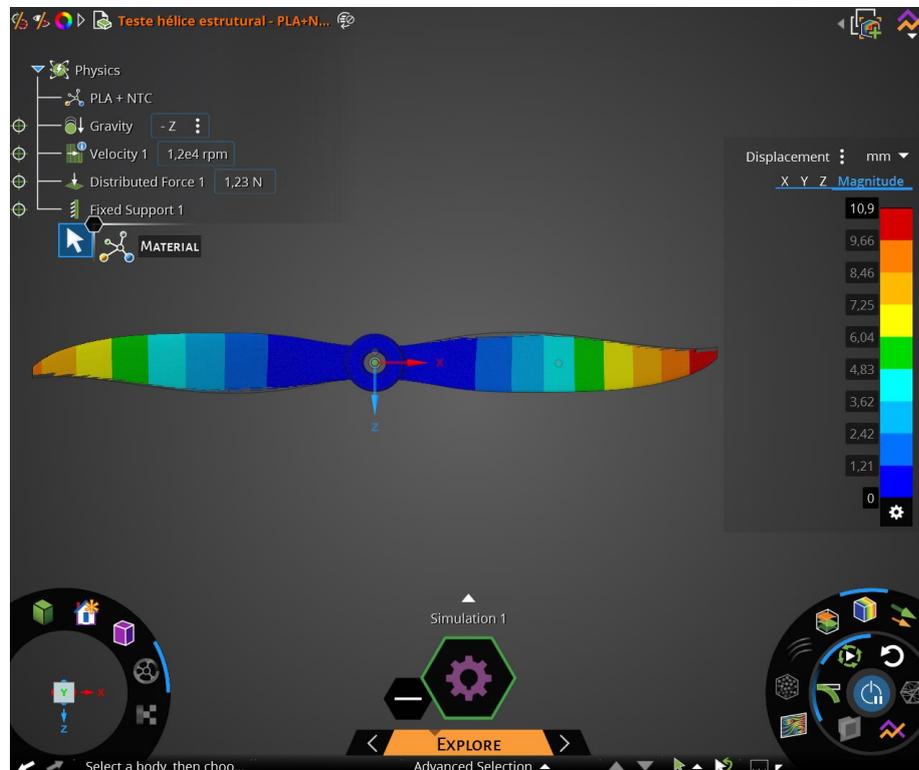


Figura 36 - Resultado ensaio de tensão pelo MEF através do Ansys Discovery
Fonte: Autor

CONCLUSÃO

A proposta deste trabalho foi apresentar uma aplicação do DOE para a preparação de filamentos para impressão 3D a partir de nanocompósitos poliméricos ácido polilático e nanotubo de carbono (PLA/NTC) visando a aplicação em hélices de drones.

Tendo como objetivos identificar os parâmetros que mais influenciam no processo, obter o melhor ajuste dos parâmetros para otimização dos resultados dos filamentos, por fim, determinar os modelos matemáticos para melhor prever os resultados do processo em questão.

Os resultados obtidos através das análises realizadas apontaram que a aplicação do DOE no processo de preparação dos filamentos foi bem-sucedida. Verificou-se, através deste trabalho, redução na quantidade de corpos de provas necessários para obtermos dados concretos para o trabalho.

Através do fatorial completo, foi possível encontrar quais os fatores mais impactavam no final do processo e com a superfície de resposta, foi possível entender como os termos afetaram a resposta. Com a utilização da ferramenta DOE, foi confeccionado através da utilização da impressão 3D, um corpo de prova que apresentou um valor de resistência a tração de 48,87 MPa, ou seja, uma elevação de 43,17% em relação ao valor inicial encontrado com impressão do material puro nas mesmas condições, de 27,77MPa. Esse valor refere-se ao filamento otimizado encontrado, sendo esse fabricado com 0,2% NTC, temperatura de 190°C e uma rotação na extrusora de 45RPM.

Esse valor pode ser comparado aos materiais mais utilizados na fabricação de hélice, sendo eles ABS (resistência a tração de 50MPa) e PETG (resistência a tração de 45MPa). Tornando a impressão 3D com a utilização desse nanocompósito, uma forte concorrente para as hélices fabricadas por injeção plástica a quente.

Para a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), foi possível observar a presença de nanotubos de carbono, sua forma cilíndrica e uma boa distribuição ao longo da matriz. Para os materiais com maior %NTC não foi possível ter o mesmo resultado, fato resultante possivelmente devido às características da impressora.

Para a radiação no infravermelho, observa-se que o mecanismo de adesão entre o NTC e a matriz de PLA pode estar associado a uma interação de grupos hidroxila terminais de PLA, incluídos em grupos carboxila, com grupos hidroxila na superfície do NTC através de uma reação de condensação.

Conclui-se que o nanocompósito desenvolvido (PLA+NTC) é um material com elevada resistência, mesmo utilizando o processo de impressão por manufatura aditiva com preenchimento de 40%, é um ótimo concorrente para a impressão de hélices de drone,

proporcionando novas oportunidades para o mercado e para os usuários desses produtos, tornando possível a impressão e o melhor acesso a essa tecnologia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico.

AHN, S. et al. Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS. **Rapid Prototyping Journal**, v. 8, n. 4, p. 248–257, 1 out. 2002.

ALBOOYEH, A. R. The effect of addition of Multiwall Carbon Nanotubes on the vibration properties of Short Glass Fiber reinforced polypropylene and polypropylene foam composites. **Polymer Testing**, v. 74, p. 86–98, abr. 2019.

ALLEN, R. J. A.; TRASK, R. S. An experimental demonstration of effective Curved Layer Fused Filament Fabrication utilising a parallel deposition robot. **Additive Manufacturing**, v. 8, p. 78–87, out. 2015.

ANITHA, R.; ARUNACHALAM, S.; RADHAKRISHNAN, P. Critical parameters influencing the quality of prototypes in fused deposition modelling. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 118, n. 1–3, p. 385–388, dez. 2001.

ARAÚJO, R. G.; PIRES, A. T. N. Nanocompósitos PVC/Nanotubos de Carbono: Avaliação da Resistividade Elétrica e Efeito do Solvente Utilizado na Obtenção dos Nanocompósitos nas Propriedades Térmicas. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 6, p. 839–843, 2013.

AURAS, R. A. et al. Mechanical, Physical, and Barrier Properties of Poly(Lactide) Films. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 19, n. 2, p. 123–135, 18 abr. 2003.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, n. 9, p. 835–864, 16 set. 2004.

BARTOLOMEI, S. S. **ESTUDO DE NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR PLA E NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE**. Dissertação de mestrado—São Paulo - SP: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, 2016.

BHATTACHARYYA, A. R. et al. Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite. **Polymer**, v. 44, n. 8, p. 2373–2377, abr. 2003.

BISWAS, P. et al. **Prediction of Printing Failure of a 3D Printed Drone Propeller using Fused Deposition Modeling**. Conference: Science in the Age of Experience. **Anais...Boston, USA: 2018.**

BODROS, E. et al. Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 3–4, p. 462–470, mar. 2007.

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

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

BRITO, G. DE F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes . **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6.2 (2011) 127-139 ISSN 1809-8797, p. 127–139, 2011.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

CARNEIRO, O. S.; SILVA, A. F.; GOMES, R. Fused deposition modeling with polypropylene. **Materials & Design**, v. 83, p. 768–776, out. 2015.

CHAKRABORTY, D.; REDDY, B. A.; CHOUDHURY, A. R. Extruder path generation for Curved Layer Fused Deposition Modeling. **Computer-Aided Design**, v. 40, n. 2, p. 235–243, fev. 2008.

CHAWLA, K. K. **Composite Materials**. 3. ed. [s.l.] Springer, 2012.

CIURANA, J. DE; SERENÓA, L.; VALLÈS, È. Selecting Process Parameters in RepRap Additive Manufacturing System for PLA Scaffolds Manufacture. **Procedia CIRP**, v. 5, p. 152–157, 2013.

CORREIA, C. A. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PLA REFORÇADO COM NANOCELULOSE**. Dissertação de mestrado—São Paulo: Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015.

CZYŻEWSKI, J. et al. Rapid prototyping of electrically conductive components using 3D printing technology. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 12–13, p. 5281–5285, jul. 2009.

DAWOUD, M.; TAHA, I.; EBEID, S. J. Mechanical behaviour of ABS: An experimental study using FDM and injection moulding techniques. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 21, p. 39–45, jan. 2016.

DIEGEL, O. et al. Getting Rid of the Wires: Curved Layer Fused Deposition Modeling in Conductive Polymer Additive Manufacturing. **Key Engineering Materials**, v. 467–469, p. 662–667, fev. 2011.

DUFRESNE, A. 1. Cellulose and potential reinforcement. Em: **Nanocellulose**. [s.l.] De Gruyter, 2017. p. 1–46.

ENGELBERG, I.; KOHN, J. Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: A comparative study. **Biomaterials**, v. 12, n. 3, p. 292–304, abr. 1991.

FAES, M.; FERRARIS, E.; MOENS, D. Influence of Inter-layer Cooling time on the Quasi-static Properties of ABS Components Produced via Fused Deposition Modelling. **Procedia CIRP**, v. 42, p. 748–753, 2016.

FANGUEIRO, R.; RANA, S. (EDS.). **Advances in Natural Fibre Composites**. Cham: Springer International Publishing, 2018. v. 45

FAR-PART 25 FAA. FAR-PART 25, Part 25: **Airworthiness Standards: Transport Category Airplanes**. 2005.

FARUK, O. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, nov. 2012.

FECHINE, P. B. A. (ORG.). **Avanços no desenvolvimento de nanomateriais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

FERREIRA, G. DA S. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO HIBRÍDO DE POLIPROPILENO (PP), JUTA, E NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALIZADO. 2019.

FIGUEIREDO, T. C. S. P. et al. Mechanical behavior of strain-hardening cement-based composites (SHCC) subjected to torsional loading and to combined torsional and axial loading. **Materials & Design**, v. 198, p. 109371, jan. 2021.

FIM, F. DE C. et al. Comparação entre Nanocompósitos de Polietileno/Nanotubos de Carbono e Polietileno/Nanolâminas de Grafeno Obtidos por Polimerização In Situ. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 3, p. 373–380, 2014.

FOLLAIN, N. et al. Mechanical properties of starch-based materials. I. Short review and complementary experimental analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 5, p. 1783–1794, 5 set. 2005.

FORD, S.; DESPEISSE, M. Additive manufacturing and sustainability: an exploratory study of the advantages and challenges. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 1573–1587, nov. 2016.

FORTUNATI, E. et al. Multifunctional bionanocomposite films of poly(lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1596–1605, jan. 2012.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811–816, jul. 2006.

GALANTUCCI, L. M. et al. Analysis of Dimensional Performance for a 3D Open-source Printer Based on Fused Deposition Modeling Technique. **Procedia CIRP**, v. 28, p. 82–87, 2015.

GARDETTE, M. et al. Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 4, p. 616–623, abr. 2011.

GNANASEKARAN, K. et al. 3D printing of CNT- and graphene-based conductive polymer nanocomposites by fused deposition modeling. **Applied Materials Today**, v. 9, p. 21–28, dez. 2017.

GURRALA, P. K.; REGALLA, S. P. DOE Based Parametric Study of Volumetric Change of FDM Parts. **Procedia Materials Science**, v. 6, p. 354–360, 2014.

GUTWALD, R. et al. Editorial: Is there a need for resorbable implants or bone substitutes? **Injury**, v. 33, p. 4–16, ago. 2002.

HALIDI, S. N. A. M.; ABDULLAH, J. **Moisture effects on the ABS used for Fused Deposition Modeling rapid prototyping machine**. 2012 IEEE Symposium on Humanities, Science and Engineering Research. **Anais...IEEE**, jun. 2012.

HE, W.; BENSON, R. Polymeric Biomaterials. Em: EBNESAJJAD, S. (Ed.). **Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics**. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 87–107.

ISO/ASTM 52900. **ISO/ASTM 52900: Standard Terminology for Additive Manufacturing**. , 2015.

JIANG, R.; KLEER, R.; PILLER, F. T. Predicting the future of additive manufacturing: A Delphi study on economic and societal implications of 3D printing for 2030. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 117, p. 84–97, abr. 2017.

KAMARULZAMAN, N. A. et al. Public benefit and risk perceptions of nanotechnology development: Psychological and sociological aspects. **Technology in Society**, v. 62, p. 101329, ago. 2020.

KAVEH, M. et al. Optimization of the printing parameters affecting dimensional accuracy and internal cavity for HIPS material used in fused deposition modeling processes. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 226, p. 280–286, dez. 2015.

KAZAKOVA, M. A. et al. Structure of the in situ produced polyethylene based composites modified with multi-walled carbon nanotubes: In situ synchrotron X-ray diffraction and differential scanning calorimetry study. **Composites Science and Technology**, v. 167, p. 148–154, out. 2018.

KIM, K. et al. 3D printing of multi-axial force sensors using carbon nanotube (CNT)/thermoplastic polyurethane (TPU) filaments. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 263, p. 493–500, ago. 2017.

KORONIS, G.; SILVA, A.; FONTUL, M. Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 44, n. 1, p. 120–127, jan. 2013.

KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, R. A. (EDS.). **Polymer Nanocomposites**. Washington, DC: American Chemical Society, 2001. v. 804

KRMELA, J. et al. **Drone propeller blade material optimization using modern computational method**. 27 maio 2021a.

KRMELA, J. et al. **Drone propeller blade material optimization using modern computational method**. 27 maio 2021b.

LEE, J.-Y.; AN, J.; CHUA, C. K. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. **Applied Materials Today**, v. 7, p. 120–133, jun. 2017.

LUCIA, L.; AYOUB, A. (EDS.). **Polysaccharide-based Fibers and Composites**. Cham: Springer International Publishing, 2018. v. 12

MALDONADO, E. O. **REFUERZO DE MATRIZ POLIMÉRICA CON NANOTUBOS DE CARBONO: DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN**. Toluca de Lerdo, México:

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY
CAMPUS TOLUCA, 2020.

MIAO, C.; HAMAD, W. Y. Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review. **Cellulose**, v. 20, n. 5, p. 2221–2262, 4 out. 2013.

MIER, A. G. DE; ESPINOSA, M. M.; DOMÍNGUEZ, M. Bricking: A New Slicing Method to Reduce Warping. **Procedia Engineering**, v. 132, p. 126–131, 2015.

MOHAMED, O. A. et al. Effect of Process Parameters on Dynamic Mechanical Performance of FDM PC/ABS Printed Parts Through Design of Experiment. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 25, n. 7, p. 2922–2935, 10 jul. 2016.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276–277, n. 1, p. 1–24, 1 mar. 2000.

MOIGNE, N. LE et al. Surfaces and Interfaces in Natural Fibre Reinforced Composites. . **Composites Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. pp. 1542-1550, 2018.

MONTEIRO, A. C. L. et al. Avaliação dos métodos de obtenção e propriedades de nanocompósitos de polímeros com nanotubos de carbono – uma revisão. **Revista Liberato**, v. 23, n. 39, p. 61–76, 31 out. 2022.

MOUSAVI, L. et al. The effect of mixing process on linear viscoelastic and electrical properties of ABS/MWNT nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. S1, 25 jul. 2012.

NAMPOOTHIRI, K. M.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 22, p. 8493–8501, nov. 2010.

NETO, B.; SCARMINIO, I.; BRUNS, R. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas - SP: Editora Unicamp, 2001.

PENG, A.; XIAO, X.; YUE, R. Process parameter optimization for fused deposition modeling using response surface methodology combined with fuzzy inference system. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 73, n. 1–4, p. 87–100, 8 jul. 2014.

PENG, T. Analysis of Energy Utilization in 3D Printing Processes. **Procedia CIRP**, v. 40, p. 62–67, 2016.

PEREGO, G.; CELLA, G. D. Mechanical Properties. Em: AURAS, R. et al. (Eds.). **Poly(Lactic Acid)**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p. 141–153.

PIMENTA, M. A. A.; MELO, C. P. Nanociências e Nanotecnologia. **CIÊNCIA E NATURA**, V. 29, 2007, SPECIAL EDITION: III ESCOLA DE INVERNO DE FÍSICA , p. 9–20, 3 set. 2007.

- PRIETO, V. L. et al. An Innovative Self-learning Approach to 3D Printing Using Multimedia and Augmented Reality on Mobile Devices. **Procedia Computer Science**, v. 75, p. 59–65, 2015.
- RAQUEZ, J.-M. et al. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10–11, p. 1504–1542, out. 2013.
- RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 8, p. 962–1079, nov. 2005.
- RAYEGANI, F.; ONWUBOLU, G. C. Fused deposition modelling (FDM) process parameter prediction and optimization using group method for data handling (GMDH) and differential evolution (DE). **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 73, n. 1–4, p. 509–519, 25 jul. 2014.
- REN, P.-G. et al. Synergetic Toughening Effect of Carbon Nanotubes and β -Nucleating Agents on the Polypropylene Random Copolymer/Styrene-Ethylene-Butylene- Styrene Block Copolymer Blends. **Polymers**, v. 11, n. 1, p. 29, 26 dez. 2018.
- REZAUR, R. Silica and Clay Dispersed Polymer Nanocomposites. **Journal of Polymer and the Environment**, v. 18, n. pp.443-450, 2018.
- RHIM, J.-W.; PARK, H.-M.; HA, C.-S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10–11, p. 1629–1652, out. 2013.
- RUDNIK, E. Compostable polymer materials — definitions, structures and methods of preparation. Em: **Compostable Polymer Materials**. [s.l.] Elsevier, 2008. p. 10–36.
- SALES, R. J. F. **Materiais Compósitos Reforçados com Nanotubos de Carbono**. Dissertação de mestrado—Lisboa: Instituto Superior Técnico, out. 2013.
- SANATGAR, R. H.; CAMPAGNE, C.; NIERSTRASZ, V. Investigation of the adhesion properties of direct 3D printing of polymers and nanocomposites on textiles: Effect of FDM printing process parameters. **Applied Surface Science**, v. 403, p. 551–563, maio 2017.
- SANTANA, L. **Avaliação de uma impressora 3D baseada em projeto de código aberto na fabricação de peças em PLA**. Dissertação de mestrado—Florianópolis - SC: Universidade Federal de Santa Catarina -UFSC / Centro Tecnológico, 2015.
- SANTANA, L. et al. Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 4, 6 dez. 2018.
- SCHIMITZ, D. P. **Compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com nanotubos de carbono e/ou negro de fumo para blindagem eletromagnética**. Tese—[s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.
- SHI, Q. et al. Mechanical properties and in vitro degradation of electrospun bio-nanocomposite mats from PLA and cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 301–308, set. 2012.

SINGAMNENI, S. et al. Modeling and evaluation of curved layer fused deposition. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 212, n. 1, p. 27–35, jan. 2012.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728–765, 13 dez. 2010.

SOOD, A. K.; OHDAR, R. K.; MAHAPATRA, S. S. Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts. **Materials & Design**, v. 31, n. 1, p. 287–295, jan. 2010.

SZYKIEDANS, K.; CREDO, W. Mechanical Properties of FDM and SLA Low-cost 3-D Prints. **Procedia Engineering**, v. 136, p. 257–262, 2016.

THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K.; KESSLER, M. R. (EDS.). **Handbook of Composites from Renewable Materials**. [s.l.] Wiley, 2017.

TOMA, H. E. **O mundo nanométrico: a dimensão do novo século**. São Paulo: Oficina de textos, 2009.

TONATTO, A. W. **INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO EM PROPRIEDADES DE AMOSTRAS DE UM COMPÓSITO POLIMÉRICO CONDUTOR DE ELETRICIDADE FABRICADAS POR IMPRESSÃO 3D**. Dissertação de mestrado—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2017.

TSUJI, H. Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications. **Macromolecular Bioscience**, v. 5, n. 7, p. 569–597, 14 jul. 2005.

TYSON, A. L.; HILTON, S. T.; ANDREAE, L. C. Rapid, simple and inexpensive production of custom 3D printed equipment for large-volume fluorescence microscopy. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 494, n. 2, p. 651–656, out. 2015.

VERGINIO, G. E. A. **DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGENS ANTIESTÁTICAS E BIODEGRADÁVEIS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) E NANOTUBOS DE CARBONO**. São José dos Campos: Universidade Federal de São Paulo, 2022.

VOLPATO, N. et al. **Prototipagem Rápida: Tecnologias e Aplicações**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2007.

WANG, X. et al. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. **Composites Part B: Engineering**, v. 110, p. 442–458, fev. 2017.

WITTBRODT, B.; PEARCE, J. M. The effects of PLA color on material properties of 3-D printed components. **Additive Manufacturing**, v. 8, p. 110–116, out. 2015.

WU, D. et al. Viscoelasticity and thermal stability of polylactide composites with various functionalized carbon nanotubes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 8, p. 1577–1584, ago. 2008.

WU, W. et al. Influence of Layer Thickness, Raster Angle, Deformation Temperature and Recovery Temperature on the Shape-Memory Effect of 3D-Printed Polylactic Acid Samples. **Materials**, v. 10, n. 8, p. 970, 19 ago. 2017.

YAJAMÍN, G. S. I.; LÓPEZ, C. E. J. **Diseño de hélices optimizadas para mejorar el sistema de empuje de un drone modelo T4**. . UTC. Latacunga.: [s.n.].

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

YU, W. W. et al. Incorporation of graphitic nano-filler and poly(lactic acid) in fused deposition modeling. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 15, 15 abr. 2017.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.

ZHOU, Y. et al. Preparation and characterization of polylactic acid (PLA) carbon nanotube nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 68, p. 34–38, jul. 2018.