Universidade Federal do Rio de Janeiro

# CARACTERIZAÇÃO DE PEÇAS À BASE DE NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)/ALUMINA/NEGRO DE FUMO FABRICADAS UTILIZANDO TECNOLOGIA DE IMPRESSÃO 3D

Paulo Henrique Machado Cardoso

Rio de Janeiro Setembro de 2020



# CARACTERIZAÇÃO DE PEÇAS À BASE DE NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)/ALUMINA/NEGRO DE FUMO FABRICADAS UTILIZANDO TECNOLOGIA DE IMPRESSÃO 3D

Paulo Henrique Machado Cardoso

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Rio de Janeiro Setembro de 2020

## CARACTERIZAÇÃO DE PEÇAS À BASE DE NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)/ALUMINA/NEGRO DE FUMO FABRICADAS UTILIZANDO TECNOLOGIA DE IMPRESSÃO 3D

Paulo Henrique Machado Cardoso

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Orientadora: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Aprovada por: Prof<sup>a</sup> Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Prof<sup>a</sup>. Bluma Guenther Soares Prof. José Roberto Moraes D'Almeida Dr<sup>a</sup>. Márcia Gomes de Oliveira Prof<sup>a</sup>. Verônica Maria de Araújo Calado

> RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL SETEMBRO DE 2020

Cardoso, Paulo Henrique Machado

Caracterização de Peças à Base de Nanocompósitos Híbridos de Poli(ácido lático)/Alumina/Negro de Fumo Fabricadas Utilizando Tecnologia de Impressão 3D / Paulo Henrique Machado Cardoso – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020

XI, 156 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 140 - 156.

Nanocompósitos. 2. Impressão 3D. 3. Tribologia. 4.
 Poli(ácido lático). I. Thiré, Rossana Mara da Silva Moreira *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,
 Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais Carmen Lúcia e Paulo César, grandes e eternos amigos.

#### Agradecimentos

A Deus, por me dar a oportunidade de realizar este trabalho, por me amar e estar comigo em todos os momentos, permitindo assim, que eu ultrapasse todos os obstáculos e que eu siga minha vida realizando todos os meus sonhos.

Aos meus pais Carmen Lúcia Machado Cardoso e Paulo César Teixeira Cardoso, pelo amor e por todas as oportunidades em minha vida.

À minha irmã Thaís Machado Cardoso, pelo carinho e pelo apoio em todos os momentos da minha vida.

Aos meus familiares, tias Ana Cristina e Deise Lúcia, meu avô Luiz Gonçalves (*in memoriam*) pelo incentivo e carinho sempre.

Aos meus avós paternos Ruth Cardoso (*in memoriam*) e José Cardoso (*in memoriam*), pelo carinho.

Aos meus padrinhos Luiz Cláudio Machado e Solange Gravinha (*in memoriam*), por todo carinho e por sempre estarem presentes na minha vida.

Ao meu afilhado Lucas Costa Machado, pelo aprendizado correspondido e aos meus primos Gabriela Machado, Isabella Machado, Danielle Gravinha, Luiz Fernando Gravinha (*in memoriam*), Thamyris Possolo e Rafael Cardoso pela convivência e carinho.

A todos os familiares que contribuíram no meu crescimento, pelo apoio e carinho.

Aos meus amigos que o Instituto Federal do Rio de Janeiro (IFRJ) me proporcionou, Mylena Araújo, Bruna Nicolay, Raymundo Moreira, Beatriz Ripper, Fernanda Braga, pelo carinho e amizade, pela força nos momentos difíceis e pelos momentos de felicidade.

Aos meus inseparáveis amigos da escola, Ana Gomes, Andressa Couto, Andressa Fillizzola, Flávia Apelbaum, Flávia Militão, Flávia Neves, Lívia Izahias, Roberta Aguiar, Túlio Domingues pela amizade única, incentivo e pelos momentos felizes.

Ao meu amigo Marcelo Oliveira, não só por todo desprendimento de tempo ao me ajudar com a tese, mas também pelo carinho e apoio emocional durante essa jornada.

Aos meus orientadores Rossana Thiré e Fernando Bastian (*in memoriam*) pela excelência profissional, por todo apoio dado nas horas mais difíceis, pela paciência e carinho em todos os momentos.

Aos meus colegas do Laboratório de Biopolímeros e Bioengenharia PEMM/COPPE/UFRJ pela convivência e conhecimentos compartilhados.

À professora Maria Celiana Pinheiro Lima do IFRJ *Campus* Caxias, por ter me dado a primeira oportunidade no meio acadêmico, pela excelência profissional e por todo carinho.

À professora Maria Inês Bruno Tavares do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ) por contribuir para o meu crescimento acadêmico e por todo incentivo durante minha vida acadêmica. À professora Verônica Calado da Escola de Química (EQ/UFRJ) pela sua contribuição com o planejamento de experimentos, com o artigo publicado e pelo apoio emocional nos momentos finais da tese.

Ao Laboratório de Termoanálise e de Reologia (LabTer) da Escola de Química (EQ/UFRJ) pelas análises térmicas.

À pesquisadora Marcia Gomes de Oliveira do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) pela parceria no meu trabalho e por ceder as instalações do Laboratório de Tecnologia de Materiais Poliméricos para execução de análises.

Ao professor Newton Kiyoshi Fukumasu do Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) do departamento de engenharia mecânica da Universidade de São Paulo (USP) por ceder as instalações para as análises de tribologia deste trabalho.

À banca examinadora, por contribuir com seus conhecimentos e por avaliar este trabalho.

Aos bolsistas e técnicos que me ajudaram nas análises.

Ao CNPQ pela bolsa de doutorado.

À UFRJ pelas instalações.

A todos aqueles que torceram por mim e que acreditaram que tudo daria certo.

Epígrafe

"Só se vê bem com o coração. O essencial é invisível aos olhos."

Antoine de Saint-Exupéry

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## CARACTERIZAÇÃO DE PEÇAS À BASE DE NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)/ALUMINA/NEGRO DE FUMO FABRICADAS UTILIZANDO TECNOLOGIA DE IMPRESSÃO 3D

Paulo Henrique Machado Cardoso

Setembro/2020

Orientadora: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A impressão 3D desempenha um papel importante na Indústria 4.0 e apresenta versatilidade no uso de diversos materiais, inclusive polímeros termoplásticos. Poli(ácido lático) (PLA), um polímero biodegradável de base biológica, é usado como um substituto potencial para polímeros à base de petróleo em várias aplicações e é um dos polímeros mais populares usados na impressão 3D. Nanopartículas inorgânicas/orgânicas são incorporadas a matrizes poliméricas com o objetivo de melhorar diversas propriedades como tenacidade, resistência mecânica, estabilidade térmica e resistência ao desgaste. Este trabalho avaliou o efeito da adição de nanopartículas de negro de fumo (NF) e alumina (ALM) nas propriedades térmicas, mecânicas e tribológicas de nanocompósitos de PLA fabricados por impressão 3D para aplicações tribológicas. A boa interação entre as nanopartículas e a matriz de PLA foi revelada pelo aumento da viscosidade dos nanocompósitos. Os nanocompósitos contendo 3% em massa de carga na proporção ALM:NF = 25:75 apresentaram melhores propriedades mecânicas e de desgaste, sugerindo que houve sinergismo entre as nanopartículas. Foram obtidos filamentos nanocompósitos híbridos caracterizados pela adsorção da alumina na superfície do negro de fumo. Esses resultados criam uma base para selecionar a composição mais adequada de nanocargas a serem adicionadas à matriz de PLA para obtenção de filamentos que produzam peças com melhores propriedades tribológicas do que as obtidas com PLA puro.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

## CHARACTERIZATION OF POLY(LACTIC ACID)/ALUMINA/CARBON BLACK HIBRID NANOCOMPOSITE PARTS PRODUCED USING 3D PRINTING TECHNOLOGY

Paulo Henrique Machado Cardoso

September/2020

Advisor: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Department: Metallurgical and Materials Engineering

3D printing plays an important role in the Industry 4.0 and presents versatility to use different materials including thermoplastics polymers. Polylactic acid (PLA), a bio-based biodegradable polymer, is used as a potential replacement for petroleum-based polymers in several applications and is one of the most popular polymers used in 3D printing. Inorganic/organic nanoparticles are incorporated into polymeric matrices to improve several properties such as toughness, mechanical strength, thermal stability and wear resistance. This work investigated the effect of carbon black (CB) and alumina (ALM) nanoparticles addition on thermal, mechanical and tribological properties of PLA nanocomposites produced by 3D printing for tribological applications. The good interaction between nanofillers and PLA matrix was revealed by the increase in viscosity of the nanocomposites. The nanocomposites containing 3% wt of nanofillers in the ratio of 25:75 ALM:NF showed the best mechanical and wear properties suggesting that there was synergism between nanofillers. It was possible to obtain hybrid nanocomposites filaments characterized by the adsorption of alumina on the carbon black surface. These results create a basis for selecting the most suitable nanofillers composition to be added to PLA matrix to obtain filaments capable of fabricating parts with better tribological properties than those composed of pure PLA.

## Sumário

Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	6
2.1. Tribologia	6
2.1.1. Tribologia de Polímeros	
2.2. Nanocompósitos Poliméricos	25
2.2.1. Poli(ácido-lático) - PLA	
2.2.2. Negro de fumo	
2.2.3. Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	
2.3. Manufatura Aditiva ou Impressão 3D	
2.3.1. Moldagem por Deposição de Material Fundido (FDM)	
Capítulo 3 – Objetivos	55
3.1. Objetivos	55
3.1.1. Objetivos Específicos	55
3.2. Motivação	56
Capítulo 4 - Materiais e Métodos (Parte I)	57
4.1. Materiais	57
4.2. Métodos	57
4.2.1. Manufatura das peças 3D de PLA	57
4.2.2. Planejamento de Experimentos	
4.2.3. Caracterização das peças de PLA	60
4.2.3.1. Difração de Raios-X	60
4.2.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	60
4.2.3.3. Acurácia Dimensional	
4.2.3.4. Propriedades Mecânicas em Tração	61
Capítulo 4 - Materiais e Métodos (Parte II)	62
4.3. Materiais	62

4.4. Métodos	63
4.4.1. Fabricação dos nanocompósitos	63
4.4.2. Moldagem por deposição de material fundido (FDM) dos corpos de prova	66
4.4.3. Caracterização dos nanocompósitos	67
4.4.3.1. Difração de Raios-X	67
4.4.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão	
4.4.3.3. Reologia	
4.4.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA)	
4.4.3.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	69
4.4.3.6. Propriedades Mecânicas em Tração	69
4.4.3.7. Ensaio Tribológico	70
4.4.3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	72
Capítulo 5 - Resultados e Discussão	73
(Parte I)	73
5.1. Difração de Raios-x	73
5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	74
5.3. Acurácia Dimensional	78
5.4. Propriedades mecânicas em tração	83
Capítulo 5 - Resultados e Discussão	95
(Parte II)	95
5.5. Difração de raios-x	95
5.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	96
5.7. Reologia	98
5.7. Análise Termogravimétrica (TGA)	102
5.8. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	105
5.9. Propriedades Mecânicas em Tração	109
5.10. Ensaio de Tribologia	112

5.11. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	.117
Capítulo 6 - Conclusões	.121
Capítulo 7 – Referências Bibliográficas	.123

## Lista de Figuras

Figura 1: Sistema Tribológico
Figura 2: Estágios de atrito para o par polímero/aço (Adaptado de KALÁCSKA, 2013)16
Figura 3: Estrutura química do PLA
Figura 4: Estereoisômeros do ácido lático
Figura 5: Diferentes formas dos isômeros do lactídeo
Figura 6: Etapas do processo de impressão 3D (Adaptado de My3DConcepts) 40
Figura 7: Aplicações da técnica de FDM44
Figura 8: Técnica de FDM (Adaptado de GROSS et al., 2014)
Figura 9: Processo de adesão (bonding) entre os filamentos adjacentes e camadas: (a) contato
das superfícies, (b) crescimento do pescoço, (c) difusão molecular na interface e randomização
(Adaptado de SUN <i>et al.</i> , 2008)
Figura 10: Parâmetros de processo da técnica FDM (Adaptado de MOHAMED et al., 2015) 51
Figura 11: Corpo de prova tipo V 58
Figura 12: Impressora 3D Cloner – Laboratório de Biopolímeros (PEMM/COPPE/UFRJ) 58
Figura 13: Modelo digital gravata tipo V. OL = comprimento total, OW =largura total, W =
largura seção reduzida and $T =$ espessura. Dimensões in mm
Figura 14 - Mini-extrusora AX Plásticos para filamentos (MOD: AX 16:26)65
Figura 15: Filamento nanocompósito PLAALM25NF75
Figura 16: Corpo de prova de tribologia do nanocompósito PLAALM25NF7567
Figura 17: Esquema esfera sobre disco70
Figura 18: Gráfico de DRX para a amostra do ponto central (EC = $0,225$ mm, VI = $60$ mm/s e DI = $45^{\circ}$ )
Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de
Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°;
Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°; (e-h) espessura de camada de 0.35 mm – (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de
Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°; (e-h) espessura de camada de 0.35 mm – (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de impressão de 90°; (a, c, e, g) baixo aumento (60x) e (b, d, f, h) micrografias detalhadas (300x).
Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°; (e-h) espessura de camada de 0.35 mm – (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de impressão de 90°; (a, c, e, g) baixo aumento (60x) e (b, d, f, h) micrografias detalhadas (300x).
<ul> <li>Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°; (e-h) espessura de camada de 0.35 mm – (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de impressão de 90°; (a, c, e, g) baixo aumento (60x) e (b, d, f, h) micrografias detalhadas (300x).</li> <li>Figura 20: Gráficos de Pareto para as respostas de acurácia dimensional. (a) Comprimento total,</li> </ul>
Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°; (e-h) espessura de camada de 0.35 mm – (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de impressão de 90°; (a, c, e, g) baixo aumento (60x) e (b, d, f, h) micrografias detalhadas (300x). 
<ul> <li>Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°; (e-h) espessura de camada de 0.35 mm – (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de impressão de 90°; (a, c, e, g) baixo aumento (60x) e (b, d, f, h) micrografias detalhadas (300x).</li> <li>Figura 20: Gráficos de Pareto para as respostas de acurácia dimensional. (a) Comprimento total, (b) largura total, (c) espessura e (d) largura da seção reduzida.</li> <li>81</li> <li>Figura 21: Superfícies de resposta para as propriedades em tração (a) módulo de Young, (b)</li> </ul>
Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°; (e-h) espessura de camada de 0.35 mm – (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de impressão de 90°; (a, c, e, g) baixo aumento (60x) e (b, d, f, h) micrografias detalhadas (300x). Figura 20: Gráficos de Pareto para as respostas de acurácia dimensional. (a) Comprimento total, (b) largura total, (c) espessura e (d) largura da seção reduzida. Figura 21: Superfícies de resposta para as propriedades em tração (a) módulo de Young, (b) tensão máxima e (c) alongamento na ruptura.
<ul> <li>Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°; (e-h) espessura de camada de 0.35 mm – (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de impressão de 90°; (a, c, e, g) baixo aumento (60x) e (b, d, f, h) micrografias detalhadas (300x).</li> <li>Figura 20: Gráficos de Pareto para as respostas de acurácia dimensional. (a) Comprimento total, (b) largura total, (c) espessura e (d) largura da seção reduzida.</li> <li>81</li> <li>Figura 21: Superfícies de resposta para as propriedades em tração (a) módulo de Young, (b) tensão máxima e (c) alongamento na ruptura.</li> <li>87</li> <li>Figura 22: Gráficos de efeito de interação para (a)módulo de Young, (b) tensão máxima e (c)</li> </ul>
Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°; (e-h) espessura de camada de 0.35 mm – (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de impressão de 90°; (a, c, e, g) baixo aumento (60x) e (b, d, f, h) micrografias detalhadas (300x). Figura 20: Gráficos de Pareto para as respostas de acurácia dimensional. (a) Comprimento total, (b) largura total, (c) espessura e (d) largura da seção reduzida. Figura 21: Superfícies de resposta para as propriedades em tração (a) módulo de Young, (b) tensão máxima e (c) alongamento na ruptura. 87 Figura 22: Gráficos de efeito de interação para (a)módulo de Young, (b) tensão máxima e (c) alongamento na ruptura. 89
Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°; (e-h) espessura de camada de 0.35 mm – (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de impressão de 90°; (a, c, e, g) baixo aumento (60x) e (b, d, f, h) micrografias detalhadas (300x). Figura 20: Gráficos de Pareto para as respostas de acurácia dimensional. (a) Comprimento total, (b) largura total, (c) espessura e (d) largura da seção reduzida. Figura 21: Superfícies de resposta para as propriedades em tração (a) módulo de Young, (b) tensão máxima e (c) alongamento na ruptura. Figura 22: Gráficos de efeito de interação para (a)módulo de Young, (b) tensão máxima e (c) alongamento na ruptura. Figura 23: Difratrogramas de raios-X dos nanocompósitos. 95
Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°; (e-h) espessura de camada de 0.35 mm – (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de impressão de 90°; (a, c, e, g) baixo aumento (60x) e (b, d, f, h) micrografias detalhadas (300x). 
Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°; (e-h) espessura de camada de 0.35 mm – (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de impressão de 90°; (a, c, e, g) baixo aumento (60x) e (b, d, f, h) micrografias detalhadas (300x). 
Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°; (e-h) espessura de camada de 0.35 mm – (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de impressão de 90°; (a, c, e, g) baixo aumento (60x) e (b, d, f, h) micrografias detalhadas (300x). 
Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°; (e-h) espessura de camada de 0.35 mm – (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de impressão de 90°; (a, c, e, g) baixo aumento (60x) e (b, d, f, h) micrografias detalhadas (300x). 
<ul> <li>Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°; (e-h) espessura de camada de 0.35 mm – (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de impressão de 90°; (a, c, e, g) baixo aumento (60x) e (b, d, f, h) micrografias detalhadas (300x).</li> <li></li></ul>
Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de         camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°;         (e-h) espessura de camada de 0.35 mm - (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de         impressão de 90°; (a, c, e, g) baixo aumento (60x) e (b, d, f, h) micrografias detalhadas (300x).
Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de         camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°;         (e-h) espessura de camada de 0.35 mm - (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de         impressão de 90°; (a, c, e, g) baixo aumento (60x) e (b, d, f, h) micrografias detalhadas (300x).
Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de         camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°;         (e-h) espessura de camada de 0.35 mm - (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de         impressão de 90°; (a, c, e, g) baixo aumento (60x) e (b, d, f, h) micrografias detalhadas (300x).
Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de         camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão de 90°;         (e-h) espessura de camada de 0.35 mm - (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de         impressão de 90°; (a, c, e, g) baixo aumento (60x) e (b, d, f, h) micrografias detalhadas (300x).

Figura 32: Corpo de prova desgastado da amostra PLAALM100	112
Figura 33: Gráficos de coeficiente de atrito (COF) x distância de deslizamento para os	
nanocompósitos	113
Figura 34: Imagens das superfícies de fratura com aumento de 100x a) PLA puro, b)	
PLAALM25NF75	118
Figura 35: Região de desgaste a 100x of a) PLA puro, b) PLAALM100, c) PLAALM75NF25	5,
d) PLAALM50NF50, e) PLAALM25NF75 e f) PLANF100	119

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Taxas de desgaste específicas de materiais em valores aproximados	. 18
Tabela 2 - Categorias de manufatura aditiva de acordo com a ASTM	. 41
Tabela 3 - Lista das variáveis de processo e seus níveis	. 59
Tabela 4 - Propriedades do PLA Ingeo biopolymer 2003D fabricado por NatureWorks LLC	. 62
Tabela 5 - Propriedades do negro de fumo Vulcan® XC72R (CABOT)	. 63
Tabela 6 - Propriedades da alumina pirogênica SpectrAl® 81 (CABOT)	. 63
Tabela 7 - Perfil de temperatura de extrusão	. 64
Tabela 8- Formulações dos nanocompósitos produzidos	. 64
Tabela 9 - Perfil de processamento na mini-extrusora.	. 65
Tabela 10 – Erro relativo dimensional (%) para cada dimensão de todas as corridas e pontos	
centrais	. 78
Tabela 11 - Propriedades em tração do planejamento fatorial completo 2 <sup>3</sup> .	. 83
Tabela 12 – Análise de variância (ANOVA) para as propriedades em tração	. 85
Tabela 13 – Análise termogravimétrica dos nanocompósitos	103
Tabela 14 – Transições térmicas do 2º ciclo de aquecimento dos nanocompósitos	107
Tabela 15 – Valores das propriedades em tração dos nanocompósitos	110
Tabela 16 – Propriedades de desgaste dos nanocompósitos	114

A recente popularização das impressoras 3D - criadas por Charles Hull em 1984 – mostrou que essa tecnologia se tornou rentável e acessível sendo uma das vertentes da indústria 4.0, a qual tende a ser totalmente automatizada a partir de sistemas que combinam máquinas com processos digitais. O uso dessa tecnologia está se tornando comum na fabricação de produtos personalizados a preços competitivos, e mais filamentos de polímeros termoplásticos, com propriedades aprimoradas, são lançados no mercado regularmente. Para produção de peças feitas a partir de polímeros, tem sido pesquisado o uso de compósitos e de matérias-primas recicladas, permitindo avanços em relação à obtenção de peças funcionais com custos reduzidos. Ademais, está sendo implementada em diferentes setores, como pesquisa, automotivo, aeroespacial, saúde e medicina, arquitetura e construção, indústrias da moda e indústrias alimentícias (HALEEM & JAVAID, 2019).

A impressão 3D é uma técnica capaz de desempenhar um grande papel na sociedade e nos campos de pesquisa, uma vez que, permite a fabricação de novos materiais, explorando novas aplicações e aprimorando outras já existentes em tempos de fabricação de produtos finais bem menores que outras técnicas, além de ser bastante flexível.

O interesse na impressão 3D aumentou consideravelmente desde 2013 e de acordo com o relatório de tendências de impressão 3D 2020 publicado pela empresa 3D Hubs, nos próximos cinco anos, especialistas esperam que o mercado de impressão 3D cresça em média 24%, atingindo US\$ 35 bilhões até 2024. No relatório anual publicado pela plataforma de manufatura, observa-se que mais de US\$ 1,1 bilhão foi levantado por startups de impressão 3D em 2019. Esse crescimento deve-se as suas vantagens exclusivas como a forma de fabricação livre, fabricação sustentável e eficiente e menor tempo entre o projeto e a produção, em comparação com a tecnologia de fabricação subtrativa ou tradicional. O processo de impressão 3D permite fabricar peças altamente complexas adicionando os materiais camada por camada com o mínimo de desperdício, economizando tempo e custo, sendo decisiva para a eficiência do processo e reduzindo sua complexidade, permitindo prototipagem rápida, processos de produção altamente descentralizados, além da boa variedade de matérias-primas disponíveis e sem uso de materiais tóxicos (HORST & VIEIRA, 2018, PARANDOUSH & LIN, 2017).

Dentre as técnicas de manufatura aditiva, a Moldagem por Deposição de Material Fundido (FDM) é a técnica mais utilizada. Nesse processo, um filamento é extrusado acima de sua temperatura de fusão através de uma de bico móvel e aquecido. O filamento fundido é então, depositado como um fio em uma plataforma com movimento de três eixos (x, y, z) de acordo com o modelo CAD (computer aided design) previamente estabelecido. Em seguida, os filamentos depositados solidificam para formar um objeto camada por camada até a obtenção de uma peça 3D completa. O movimento do bico extrusor é guiado pelo caminho gerado pelo software responsável pelo fatiamento das camadas da peça 3D (CARDOSO *et al.*, 2020, GROSS *et al.*, 2014).

O poli(ácido lático) (PLA) é um dos polímeros mais populares usados nas impressoras 3D de bancada, pois possui um ponto de fusão relativamente baixo, 150-160 °C, exigindo menos energia para imprimir peças e baixo coeficiente de expansão térmica que facilita o processo de impressão, reduzindo o efeito de distorção da peça final. (WITTBRODT & PEARCE, 2015). O PLA trata-se um poliéster alifático termoplástico, biodegradável e apresenta várias propriedades atraentes, como biodegradabilidade, biocompatibilidade, excelente processabilidade, resistência à tração e à flexão e módulo de Young comparável aos polímeros sintéticos e custo relativamente baixo. Esse biopolímero pode ser aplicado como suturas cirúrgicas, sistemas de administração de medicamentos, embalagens de alimentos, fibras têxteis, agricultura etc. (CASTRO-AGUIRRE *et al.*, 2016, FARAH *et al.*, 2016).

A desvantagem mais crítica das peças fabricadas via FDM é a redução nas propriedades mecânicas em relação às peças fabricadas por métodos convencionais. Para superar o desempenho mecânico limitado das peças de polímero puro impressas em 3D, novos filamentos de compósitos estão sendo pesquisados e desenvolvidos com propriedades aprimoradas. A evolução dos nanocompósitos tem despertado grande interesse entre os pesquisadores, uma vez que a adição de pequenas quantidades de nanopartículas pode melhorar várias propriedades de uma matriz polimérica, como tenacidade, resistência mecânica e ao desgaste, além de aumento da estabilidade térmica. (CHACÓN *et al.*, 2017, DAVER *et al.*, 2018, WANG *et al.*, 2019) Assim, nanocompósitos poliméricos têm substituído materiais metálicos e cerâmicos em várias aplicações tribológicas. (AZAM & SAMAD, 2018). Nanocargas inorgânicas como alumina, sílica, óxido de zinco, dióxido de titânio e nanoargila, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, grafite e negro de fumo têm sido usados em materiais impressos 3D (DUL *et al.*, 2016, SINGH *et al.*, 2016, FERREIRA *et al.*, 2017, WANG *et al.*, 2019).

O uso de nanopartículas de óxidos metálicos na matriz polimérica permite produzir nanocompósitos com condutividade térmica melhorada, alta resistência e rigidez, resistência mecânica, estabilidade térmica, resistência ao desgaste e outros em comparação com polímeros puros (MALLAKPOUR & KHADEN, 2015).

As nanoestruturas de carbono têm sido amplamente utilizadas como cargas para reforçar matrizes poliméricas devido à sua resistência mecânica, grande área de superfície e estabilidade térmica em relação aos seus possíveis benefícios em muitas aplicações tecnológicas e industriais potenciais, particularmente naquelas onde as características tribológicas estão envolvidas (QUAN *et al.*, 2018, ZHOU *et al.*, 2018, JAYANTH & SENTHIL, 2019) O negro de fumo (NF) é a carga de carbono industrial mais comum devido ao seu custo relativamente baixo, fácil processamento e baixo peso específico em relação a outros tipos de carga, como os nanotubos de carbono e apresenta inúmeras aplicações em produtos automotivos, tintas, plásticos e revestimentos (BASAVARAJ *et al.*, 2013, BURMISTROV *et al.*, 2016).

Do ponto de vista tribológico, os materiais poliméricos carregados com nanopartículas apresentam vantagens consideráveis sobre os compósitos reforçados com partículas de tamanho micrométricos. Espera-se que a erosão do material seja menor nos nanocompósitos, uma vez que as nanocargas têm tamanho semelhante aos segmentos das cadeias poliméricas. Além disso, espera-se que a interação entre a matriz e as nanocargas seja mais efetiva do que com as microcargas devido à grande área de superfície específica das partículas de tamanho nanométrico. As nanocargas podem afetar indiretamente a tribologia da matriz polimérica, alterando a cristalinidade, microestrutura, temperaturas de transição vítrea e de degradação, além de outras propriedades físicas, térmicas e mecânicas do polímero (DASARI *et al.*, 2009).

O número de estudos envolvendo nanocompósitos impressos em 3D pela técnica de FDM está em constante crescimento. O objetivo deste trabalho foi produzir filamentos de nanocompósitos de PLA carregados com alumina e negro de fumo com melhores propriedades mecânicas, térmicas e tribológicas que os filamentos de PLA puro como uma nova matéria-prima ambientalmente sustentável para a produção tridimensional de peças customizadas que possam ser utilizadas em aplicações que requeiram resistência ao desgaste. O novo material pretende combinar o caráter de lubrificação do negro de fumo com a capacidade de reforço da alumina.

O presente trabalho foi dividido em duas partes. Inicialmente, os parâmetros de impressão 3D foram otimizados utilizando planejamento experimental fatorial completo. Na segunda parte, foram avaliadas as propriedades reológicas, tribológicas, mecânicas e térmicas de peças impressas por FDM a partir de filamentos de nanocompósitos com diferentes quantidades de cargas e utilizando os parâmetros definidos na primeira parte.

### 2.1. Tribologia

A palavra tribologia tem origem do grego TRIBOS que significa atrito e LOGOS que significa estudo, resultando no significado de estudo do atrito (SILVA, 2018). Tribologia é a ciência que estuda o atrito, a lubrificação e o desgaste de superfícies de sistemas com superfícies que interagem em movimentos relativos como em engrenagens de máquinas. Ela tem como fundamental objetivo estudar e compreender as interações entre essas superfícies de forma a reduzir a perda de material ou reduzir os danos ao mínimo ou mesmo zero. No entanto, em alguns casos de engenharia de precisão, é necessário ter controle sobre a extensão de remoção de material, potencializando a sua aplicação. Esta ciência é de natureza altamente interdisciplinar e baseia-se em diversas áreas acadêmicas incluindo: física, química, ciência dos materiais e engenharia (DASARI *et al.*, 2009, FRIEDRICH, 2018).

O tribômetro é um equipamento versátil para medição de propriedades de atrito e desgaste de combinações de materiais e lubrificantes sob condições específicas de carga, velocidade, temperatura e atmosfera. A caracterização tribológica envolve estudos sobre as reais condições de uso do material assim como os estudos sobre o coeficiente de atrito, taxa de desgaste e durabilidade do material quando em uso. Estes estudos possuem grande relevância em diversas indústrias como a automotiva, aeroespacial, eletrônico, biomateriais, lubrificantes, aditivos e bens de consumo em geral (CUNHA, 2013). Diversos produtos requerem resistência ao desgaste, principalmente dispositivos de máquinas como engrenagens, rolamentos, parafusos, trilhos, etc (CHARLES *et al.*, 2010).

As engrenagens são amplamente utilizadas em peças de máquinas, como copiadoras, dispositivos de fax, impressoras, caixas eletrônicos, máquinas têxteis e de alimentos, indústria automotiva, etc. Elas podem ser fabricadas usando diversos materiais metálicos e poliméricos, os quais influenciam a resistência mecânica, o processo de fabricação e o custo do mecanismo (KUROKAWA *et al.*, 2000; WRIGHT & KUKUREKA, 2001; MAO, 2007).

SILVA (2018) relata que na tribologia classifica-se o desgaste como sendo o principal responsável pela perda gradativa de materiais e pelo comprometimento do desempenho mecânico de inúmeros equipamentos. Em segundo lugar, o atrito como agente causador das ocorrências de desgaste e dissipação de energia. Por fim, a lubrificação das superfícies com a finalidade de exercer um controle do desgaste e reduzir o atrito presentes no tribossistema.

Alguns parâmetros como coeficiente de atrito estático e cinético e resistência ao desgaste são ditos como propriedades de um tribossistema ou sistema tribológico e não como uma propriedade intrínseca do material. O sistema tribológico abrange o corpo sólido (superfície passiva do desgaste), o agente de desgaste (contra-corpo), elemento interfacial e o meio em que as partes envolvidas estão atuando (Figura 1) (SILVA, 2003).



Figura 1: Sistema Tribológico.

A principal consequência do atrito e do desgaste é a perda financeira causada pelo desperdício de energia e material, que podem estar relacionadas à qualidade de vida dos produtos, confiabilidade e acidentes causados por desgaste inesperado dos produtos que exigem resistência ao desgaste.

O desgaste é definido como um processo de degradação de um material quando o mesmo se encontra em serviço, ou seja, a perda progressiva de material a partir da superfície ocorre por meio do movimento relativo de um sólido em relação ao contracorpo. As causas que acarretam o desgaste em materiais são bastante variadas e são referidas pelo tribossistema. Propriedades como balanço de energia na superfície de contato, dureza e tenacidade à fratura são as propriedades consideradas mais importantes no mecanismo de desgaste (SILVA, 2003).

Para medir o atrito e o desgaste em sistemas tribológicos, os testes de desgaste por deslizamento não lubrificado desses materiais são geralmente realizados em diferentes máquinas que utilizam os principais métodos de análise como o pino sobre disco (pin-ondisk) ou esfera sobre disco (ball-on-disk). Os dados medidos permitem determinar o coeficiente de atrito ( $\mu$ ) e a taxa de desgaste específica (w) pelas seguintes equações 1 e 2:

$$\mu = \frac{Fa}{Fn}$$
 Equação 1

Onde Fa refere-se a força de atrito e Fn a força normal aplicada.

A taxa de desgaste específica é dada pelo volume de material perdido enquanto a duração do teste de desgaste e é dependente da densidade do material, do deslizamento e da força aplicada (Equação 2) (BAJPAI *et al.*, 2013).

Equação 2

$$Ws = \frac{\Delta m \ (mm^3)}{Fn \ (N). \ d(m)}$$

Onde:

Ws = taxa de desgaste $\Delta m = perda de massa$ 

Fn = força normal aplicada

d = distância de deslizamento

O coeficiente de atrito e resistência ao desgaste podem ser afetados pelas condições do teste de desgaste como carga, velocidade, temperatura, distância de deslizamento, meio atuante entre outros fatores (KUKUREKA *et al.*, 1999).

O desgaste geralmente se origina de danos induzidos devido a repetidas forças mecânicas, de impacto e outros tipos de forças. Portanto, a superfície perde coesão mecânica e detritos são formados e arrancados da zona de contato. Na interação mecânica com outra superfície ou corpo, atuam os mecanismos de desgaste, que envolvem uma série de fenômenos físicos e químicos (BAYER, 1994). A taxa de desgaste é conveniente para o cálculo do desgaste de peças com o tempo, e assim prever os intervalos de manutenção necessários a fim de evitar falhas mais catastróficas da máquina.

De acordo com BAYER (1994), existem pelo menos três maneiras em que o desgaste pode ser classificado, em termos de:

- Aparência da trilha: vestígios dos danos como sulcamento, cavaco, lascamentos, riscamentos, polimentos, fissuras e trincas, etc.
- Mecanismos físico-químicos de remoção de material: adesão, abrasão, delaminação, fadiga.
- **Condições onde o desgaste ocorreu:** desgaste lubrificado, desgaste nãolubrificado ou a seco, desgaste por deslizamento, desgaste em altas temperaturas, desgaste por rolamento.

Sendo assim, o conhecimento dos mecanismos de desgaste e como eles agem sobre as superfícies de peças e equipamentos são importantes como solução para eliminar ou reduzir o desgaste dessas superfícies. Alguns fenômenos são importantes para a compreensão do desgaste em materiais, como: abrasão, desgaste térmico, adesão, macrocisalhamento, fadiga, fratura superficial, deformação plástica, entre outros (SILVA, 2003).

#### 2.1.1. Tribologia de Polímeros

Atualmente, existe um rápido crescimento do uso de polímeros na área de tribologia devido ao aumento das aplicações de polímeros e de compósitos poliméricos nas indústrias. Os fundamentos da tribologia são baseados na mecânica e nas forças física e química de superfície (DASARI *et al.*, 2009, FRIEDRICH, 2018).

Para aplicações tribológicas de polímeros, a interação de contato dinâmico é primordial, e adesão e deformação de contato são afetadas pela rugosidade, dureza e forças da superfície. O comportamento dos polímeros é dependente de suas propriedades viscoelásticas e para a tribologia, a pressão de contato, velocidade, efeitos térmicos na zona de contato e características das superfícies são os principais parâmetros que afetam o desempenho de polímeros no atrito. Esses fatores determinam a formação da real área de contato, coeficiente de atrito e desgaste dos corpos em atrito (KALÁCSKA, 2013, MYSHKIN & KOVALEV, 2018).

Uma das principais características da estrutura do polímero é que macromoléculas consistem em segmentos rígidos que podem girar, proporcionando assim a flexibilidade das cadeias. Outra importante característica é que fortes forças químicas ligam os átomos em uma cadeia de polímero, enquanto as forças intermoleculares, que são significativamente mais fracas, ligam as cadeias. As características estruturais de polímeros e a vasta possibilidade de alterar suas propriedades fornecem uma variedade de aplicações tribológicas de polímeros e compósitos poliméricos. Esses materiais se tornaram elementos reais máquinas, e a necessidade de conhecimento tribológico surgiu de muitas aplicações de atrito envolvendo plásticos. Na literatura, é possível encontrar algum conhecimento geral de polímeros sobre mecanismo de desgaste e arrancamento de

partículas, filmes de transferência e os efeitos de cargas e lubrificantes (KALÁCSKA, 2013, MYSHKIN *et al.*, 2013).

O desgaste de polímeros é afetado por muitos fatores intrínsecos e extrínsecos, como rugosidade da superfície, contato, natureza do material, propriedades físicas, químicas e mecânicas dos corpos em interação, ambiente de teste, etc. De modo geral, dependendo da organização da estrutura interna e molecular, os polímeros têm menores temperaturas de transição e condutividade térmica em relação aos metais. Portanto, a energia consumida nos processos de atrito e desgaste pode levar a amolecimento, fusão, oxidação ou pirólise na superfície do polímero e a formação de resíduos de desgaste afeta significativamente o desempenho de desgaste e atrito (DASARI *et al.*, 2009).

Para a redução do atrito e do desgaste de polímeros destacam-se algumas técnicas como a inclusão de cargas ou nanocargas sólidas macias, lubrificação externa e lubrificação interna. Por exemplo, A inclusão de cargas macias sólidos em um polímero mais duro reduz coeficientes de atrito usando o polímero mais duro como matriz e a carga/polímero mais macio como um lubrificante, formando um filme de transferência na interface entre o polímero reforçado e a superfície da esfera de aço (FRIEDRICH, 2018).

Há vários tipos conhecidos de desgaste, tanto como uma modalidade única ou como uma combinação de cada tipo que atuam no processo de remoção de material. Tipicamente, a maioria dos desgastes é uma combinação dos mecanismos, podendo ser um deles, predominante. O desgaste de materiais à base de polímeros é causado por uma variedade de processos físicos e químicos. Ainda assim, abrasão, adesão e fadiga são geralmente reconhecidas como os modos básicos (DASARI *et al.*, 2009, MYSHKIN & GREGORIEV, 2015).

12

Existem três fatores importantes que afetam o atrito: deformação que afeta a área real de contato das superfícies, adesão das superfícies em contato e também cisalhamento resultando em transferência de filme e formação de detritos. A deformação decorrente da fricção resulta da resistência do polímero ao arrancamento pelas asperezas da contraface dura. A superfície do polímero pode sofrer deformação elástica, plástica e viscoelástica dependendo das propriedades do material. A adesão é derivada das junções adesivas formadas nos pontos de contato real entre as superfícies. Para o componente de adesão de polímeros, considera-se a formação de filmes de transferência, sendo o fator chave, que determina o comportamento tribológico de polímeros e compósitos poliméricos (MYSHKIN *et al.*, 2013).

O desgaste adesivo ocorre quando uma superfície desliza sobre a outra e está relacionado com o contato e interação entre as asperezas das duas superfícies. Então, forças de atração nos contatos entre as asperezas são geradas. O desgaste adesivo é a forma predominante de desgaste em polímeros, o qual é caracterizado pela formação de finas partículas. Inicialmente, ocorre uma momentânea união entre o polímero e a superfície do contra-corpo correspondente. A junção é formada pelas interações de Wan der Waals e de hidrogênio, possivelmente devido ao aquecimento na interface, que pode ser alto suficiente para causar a fusão ou amolecimento da superfície deslizante do polímero. Este tipo de desgaste também é caracterizado pela formação de um filme polimérico na face da superfície mais dura. O sucesso da geração e conservação desse filme normalmente resulta em baixa taxa de desgaste (DASARI *et al.*, 2009). Nesse tipo de mecanismo, primeiramente, ocorre um alisamento (smooth) da superfície do material de menor dureza e posteriormente o acúmulo de deformação abaixo da superfície e formação de trincas subsuperficiais. Após essa etapa, ocorre a formação de partículas de desgaste na forma de lâminas. Pequenas partículas aderem-se as superfícies e se juntam

com outras ficando cada vez maiores até serem removidas do contato como fragmentos de desgaste (DASARI *et al.*, 2009, FRIEDRICH, 2018).

O desgaste abrasivo é o tipo de desgaste mais comum em compósitos poliméricos. Ocorre devido à penetração de partículas duras ou asperezas da superfície de um contracorpo duro em superfícies de menor dureza de um sólido em contatos de deslizamento. Ocorre quando a deformação da superfície do polímero excede o limite elástico. Ele é caracterizado pela penetração (corte), sulcagem, ou o rasgamento do polímero por asperezas mais duras da contraface superficial correspondente. Esse mecanismo é determinado pelas tensões de contato atuantes, bem como pelas características superficiais tais como dureza e acabamento. Pode ser subdividido em dois processos: desgaste por abrasão de dois corpos e desgaste por três corpos. O primeiro ocorre quando asperidades duras arrancam e causam deformação plástica ou fratura dos corpos mais macios. Já a abrasão de três corpos ocorre quando partículas abrasivas duras ou detritos de desgaste são introduzidos no sistema deslizante como contaminantes ambientais ou como produtos de abrasão de dois corpos que atuam como abrasivos. A formação de resíduos de desgaste no desgaste abrasivo geralmente ocorre por mecanismos de aragem, corte e fissuração induzidos pela asperidades do contra-corpo (DASARI et al., 2009, FRIEDRICH, 2018).

Desgaste por fadiga ocorre quando existem tensões cíclicas de contato, causando a deterioração da superfície por meio da formação de trincas, eventualmente comprometendo a superfície do polímero com desprendimento de material, criando buracos na interface (DASARI *et al.*, 2009, FRIEDRICH, 2018).

Devido à complexidade de projetar o material para aplicações particulares, tribologia é baseada no teste dos materiais sob condições próximas à operação real em uma ampla gama de parâmetros de operação e ambientes. Os testes levam em consideração o comportamento do material como a reologia e viscoelasticidade, além de propriedades térmicas e mecânicas (MYSHKIN & GREGORIEV, 2015). A Figura 2 apresenta a curva típica para um par tribológico polímero/esfera de aco em sistemas de medição do atrito e desgaste por meio do teste pino sobre disco (pin-on-disc) ou esfera sobre disco (ball-on-disc) em ambiente a seco, ou seja, sem lubrificação. Após iniciado o teste, o coeficiente de atrito aumenta durante o período inicial de deslizamento. Durante o período de inicial de deslizamento, a zona de contato (camadas topográficas e de superfície) está sendo reformada e reestruturada, influenciando fortemente o atrito em estado estacionário comportamento e vida útil. Depois do período inicial de deslizamento, uma zona transitória aparece onde o coeficiente máximo de fricção pode ser medido. Durante o deslizamento, um filme polimérico se forma no microtopografia da superfície do aço fazendo com que um aumento da força seja necessário para continuar o processo de deslizamento por causa da interferência do sulcamento mecânico e da formação da zona de contato e efeitos adesivos entre os materiais em contato. À medida que o filme de polímero se forma, o componente adesivo do atrito aumenta por meio do contato polímero/polímero, que tem mais adesão do que o contato aço/polímero. No ponto máximo de atrito na zona de transição, o processo de re-adesão do filme de polímero começa a fornecer um equilíbrio dinâmico durante o deslizamento posterior, resultando no que é denominado estado estacionário de atrito, onde os valores médios de atrito e força podem ser medidos (KALÁCSKA, 2013).



Figura 2: Estágios de atrito para o par polímero/aço (Adaptado de KALÁCSKA, 2013).

FRIEDRICH (2018) elucida que o coeficiente de atrito estático está relacionado ao esforço inicial necessário para começar a mover um corpo em uma superfície. O mais comumente coeficiente de atrito analisado é o coeficiente de atrito dinâmico, que se aplica ao movimento estabelecido de um corpo naquela superfície após o alcance do estado estacionário. O coeficiente de atrito estático é sempre maior do que o coeficiente de atrito dinâmico. Para comparação objetiva entre os coeficientes de atrito de polímeros, as condições de teste e o aparelho devem ser especificados, pois diferentes métodos de teste podem dar diferentes coeficientes de atrito para o mesmo material.

Dispositivos tribológicos requerem baixo custo, baixa manutenção, ambientes não lubrificados e projetos simples. Sendo assim, atualmente, as pesquisas avaliando o desempenho de engrenagens à base de polímeros termoplásticos têm sido crescentes. Engrenagens poliméricas são geralmente fabricadas por moldagem por injeção, podendo facilmente ser produzidas em grande número a um custo baixo e muito rapidamente (KUROKAWA *et al.*, 2000; WRIGHT & KUKUREKA, 2001; MAO, 2007).

As engrenagens feitas de materiais plásticos apresentam algumas vantagens em comparação as metálicas e cerâmicas, tais como baixo peso, redução de ruídos e alto grau de liberdade na geometria da engrenagem, como relatado por KUROKAWA *et al.*, 1999. Os polímeros mais comumente usados para a fabricação de engrenagens plásticas são o poliacetal (POM), polietileno (PE), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), poliamida (PA) e policarbonato (PC), sendo o POM mais amplamente utilizado. Muitos trabalhos têm sido publicados a respeito do desgaste das engrenagens fabricadas com esses polímeros (KUROKAWA *et al.*, 1999). Outros autores citam a utilização de mais alguns polímeros como PEEK, PEI, PTFE, PPS, etc (FRIEDRICH, 2018; CHARLES *et al.*, 2010; DASARI *et al.*, 2009).

UNAL & MIMAROGLU (2003) estudaram a influência da velocidade e da força em testes pino sobre disco dos polímeros termoplásticos PA6 (poliamida), POM (polioximetileno), polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE). As taxas de desgaste da poliamida 6 e UHMWPE foram na ordem de 10<sup>-6</sup>, enquanto que para POM foi na ordem 10<sup>-5</sup> mm<sup>3</sup>/Nm. No teste de desgaste, durante o deslizamento do polímero contra o contra-corpo metálico áspero, as partículas da superfície rugosa do metal penetram no polímero que é mais macio, ocorrendo o desgaste por meio da deformação plástica por cisalhamento. Porém, quando utilizado metal liso, o desgaste é uma consequência de repetidos contatos que levam à fratura por fadiga localizada em micro escala (LANCASTER, 1972). A Tabela 1 apresenta a comparação das taxas de desgaste específicas de alguns materiais, em valores aproximados, durante ensaio de deslizamento contra aço à temperatura ambiente, utilizando o ensaio de pino sobre disco (LANCASTER, 1972).

Materiais	Taxa de desgaste específica (mm <sup>3</sup> /Nm)
Aço macio	10-3-10-2
Metais lamelares sólidos	10-5-10-2
PTFE	10-4-10-3
Termoplásticos	10-6-10-3
Termorrígidos reforçados e lubrificantes sólidos	10-7-10-5
Termoplásticos reforçados com cargas	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-5</sup>
Metais lamelares sólidos/PTFE	10-7-10-5
Filme sólido lubrificante	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-5</sup>
Termoplásticos/fibra de carbono	10-7-10-5
Grafite	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-5</sup>
Carboneto de tungstênio/cobalto	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-6</sup>
Termofixos/fibra de carbono	10 <sup>-8</sup> -10 <sup>-6</sup>
Bronze-Pb-PTFE poroso	10 <sup>-8</sup> -10 <sup>-6</sup>

Tabela 1 - Taxas de desgaste específicas de materiais em valores aproximados.

Os autores relatam que as engrenagens plásticas possuem limitadas áreas de aplicação, uma vez que, ocorre mudança no comportamento quando solicitadas altas cargas e velocidades de atrito. Outro fator que explica sua limitação é o fato de possuir baixa resistência mecânica quando comparadas as engrenagens metálicas e consequentemente, ocorre o desgaste repentino dos dentes com o torque. Em geral, os materiais poliméricos apresentam menor coeficiente de atrito e taxa de desgaste em comparação com os metais. Devido às propriedades autolubrificantes de materiais poliméricos, a necessidade do uso de óleo lubrificante é eliminada e, assim, os problemas referentes à contaminação são evitados (CHARLES *et al.*, 2010).

Atualmente, em tribologia, o uso de polímeros, compósitos e nanocompósitos poliméricos têm crescido em substituição aos materiais metálicos e cerâmicos em diversas áreas da indústria como sistemas microeletrônicos, aplicações biomédicas, indústrias automotiva e aeroespacial, embalagens, entre outros. Este fato pode ser atribuído à algumas características de materiais poliméricos e nanocompósitos como leveza, facilidade de processamento, baixo custo, versatilidade (DASARI *et al.*, 2009). Com o intuito de ampliar as aplicações em produtos tribológicos, tem sido crescentes a utilização de cargas orgânicas e inorgânicas, além de fibras, para a melhoria do desempenho em desgaste dos polímeros. Fatores como tipo, quantidade, tamanho, forma e orientação das cargas ou fibras são importantes para as propriedades em desgaste. Altos teores de micropartículas (10 - 40% m/m) são necessários para o alcance de propriedades desejadas. Com isso, tem aumentado o uso de partículas em escala nanométrica como reforço em polímeros para desempenhos em sistemas tribológicos, uma vez que, baixas concentrações são necessárias para melhoria do desgaste do material (KUKUREKA *et al.*, 1999; CHARLES *et al.*, 2010).

Dessa forma, o conhecimento detalhado do papel das nanocargas durante os processos tribológicos, e as relações precisas entre estruturas, propriedades e processamento são importantes. A aplicação de diferentes nanocargas pode modificar o comportamento e contribuir para o desempenho tribológico dos polímeros. Os estudos nanotribológicos são necessários para desenvolver a compreensão fundamental dos fenômenos interfaciais em menor escala em nanoestruturas utilizadas em aplicações
tribológicas industriais, uma vez que a redução do atrito e desgaste é um aspecto muito importante no que diz respeito a tempos de vida mais longos, maiores intervalos de serviço e menores custos de operação de ferramentas, máquinas e outros dispositivos (DASARI *et al.*, 2009, FRIEDRICH, 2018).

Materiais nanocompósitos poliméricos apresentam comportamentos tribológicos exclusivos resultantes da adição de nanopartículas que podem proporcionar melhoras significativas na resistência ao desgaste e, possivelmente, uma redução no coeficiente de atrito. Três mecanismos têm sido propostos: (a) mudança das propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, resistência e tenacidade), (b) alteração na morfologia do polímero (peso molecular, cristalinidade para polímeros semicristalinos), e (c) um efeito direto de nanopartículas sobre o mecanismo de desgaste (BHIMARAJ *et al.*, 2008; CHARLES *et al.*, 2010). No entanto, as taxas de desgaste dependem do tamanho da partícula e dureza e, portanto, a natureza geral da nanocarga. Ambos os coeficientes de atrito e taxas de desgaste para um polímero reforçado precisa ser determinado sob condições operacionais reais de análise (FRIEDRICH,2018).

Os nanocompósitos apresentam propriedades tribológicas superiores em relação aos compósitos com fibras e micropartículas. Percebe-se que a adição de uma pequena porcentagem de nanopartículas rígidas a polímeros melhora significativamente muitas de suas propriedades mecânicas, especialmente rigidez e resistência. Isso se deve a alta razão de aspecto e área superficial para a fração volumétrica necessária das nanopartículas nesses materiais, verificando-se maior adesão das nanopartículas na matriz polimérica e consequente melhoria de propriedades. O comportamento tribológico de nanocompósitos é influenciado pelo tipo de interação entre as nanopartículas e o polímero (CHARLES *et al.*, 2010). Além disso, a dispersão homogênea na matriz é considerada requisito necessário para um nanocompósito polimérico. De acordo com DASARI (2009), isso pode ser destacado quando se espera que a remoção do material seja menor, pois as nanopartículas têm tamanho semelhante aos segmentos das cadeias poliméricas e além disso, espera-se que a ligação entre as nanopartículas e a matriz seja melhor devido às suas grandes áreas de superfície específicas. Além disso, as nanocargas afetam indiretamente a tribologia, alterando a cristalinidade, a microestrutura, as temperaturas de degradação e transição vítrea e outras propriedades físicas/mecânicas da matriz polimérica (BHIMARAJ, 2005, DASARI *et al.*, 2009, FRIEDRICH, 2018).

Além disso, no caso de nanocompósitos poliméricos, conhecimento detalhado da função das nanopartículas durante os processos tribológicos e a relações precisas entre estruturas, propriedades e processamento são importantes e requeridos (DASARI *et al.*, 2009).

Podemos destacar algumas cargas e nanocargas, como lubrificantes sólidos e os abrasivos, os quais exercem importante função no controle do desgaste e do coeficiente de atrito. Os lubrificantes sólidos são capazes de reduzir o coeficiente de atrito e do desgaste entre as superfícies deslizantes, uma vez que, podem reduzir o atrito gerado na interface do contato de superfícies em movimento relativo. Outro tipo de carga usada para melhorar a resistência ao desgaste por deslizamento é o de nanopartículas inorgânicas minerais, como alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), argilas, dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), entre outras (BHIMARAJ *et al.*, 2005; RODRIGUES, 2007).

NAFFAKY & DIEZ-PASCUAL, 2015 publicaram um estudo a respeito de nanocompósitos binários e ternários de PLA, a nanocarga hidroxiapatita e nanotubos inorgânicos de dissulfeto de tungstênio, fabricados por moldagem por compressão. Eles avaliaram o efeito das nanocargas no processamento, na biocompatibilidade, na morfologia e nas propriedades térmicas, mecânicas e tribológicas nos nanocompósitos

21

resultantes. A inserção das nanocargas foi responsável pela diminuição do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste dos nanocompósitos nas análises tribológicas.

O estudo de BAJPAI *et al.* (2013) verificou as possibilidades de reforço de PLA com fibras vegetais para o desenvolvimento de um novo tribomaterial. Três diferentes tipos de fibras naturais (urtiga, Optiva Grewia e sisal) foram incorporadas no polímero PLA para desenvolver compósitos laminados, utilizando a técnica de compressão à quente. Eles observaram uma redução de 10-44% do coeficiente de atrito e 70% da taxa de desgaste dos compósitos quando comparados a matriz pura.

KHUN *et al.* (2014) estudaram o comportamento tribológico de compósitos de PA6/nanotubos de carbono multicamas e PA6/negro de fumo. Com o aumento do teor das cargas no compósito, houve uma redução no coeficiente de atrito dos compósitos devido ao caráter lubrificante das cargas.

SHI *et al.* (2004) relataram a diminuição do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste de nanocompósitos de epoxy/alumina em comparação a matriz pura. Os autores encontram um valor mínimo de  $1,6 \times 10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm de taxa de desgaste para o nanocompósito.

MOHANTY & SRIVASTAVA (2015) avaliaram o desempenho de compósitos de epóxi/fibras de vidro e carbono/nanocargas de alumina em testes de desgaste. Os autores relataram que houve uma melhora na resistência ao desgaste e diminuição do atrito nos compósitos, uma vez que, a alumina aumentou a adesão das fibras de vidro e carbono com a matriz polimérica. Verificaram ainda que a resistência ao desgaste foi melhorada com o aumento da fração volumétrica das nanocargas de alumina.

UNAL *et al.* (2013) avaliaram o comportamento tribológico por ensaio pin-ondisk de compósitos de poliamida/10% p/p grafite e polioximetileno/10% p/p grafite. Os resultados mostraram que houve diminuição do coeficiente de atrito. O valor da menor taxa de desgaste foi de  $2.24-15 \text{ m} 2 \text{ N}^{-1}$  para o compósito de poliamida 6 com grafite.

AMIRTHAN & BALASUBRAMANIAN (2011) estudaram o comportamento de desgaste de compósitos de resina fenólica com partículas cerâmicas de carbeto de silício pelo método de desgaste linear, usando bolas de alumina, frequência de oscilação de 2 Hz e força variando de 9, 5 e 2 N e 20 mm de curso. Foram encontrados valores máximos de coeficiente de atrito de 0,44 e taxa de desgaste em torno de 4,8x10<sup>-6</sup> mm<sup>3</sup>/N.m.

BERTHOLDI *et al.* (2014), estudaram o comportamento tribológico de nanocompósitos de PLLA e nanotubos de carbono de paredes múltipla por meio do teste pino sobre disco com curso total de 1000 metros, com velocidade de deslizamento de 0,1 m/s, raio de 6 mm, usando esferas de aço AISI 52100 e força de 5 e 10 N. Foi encontrado para as amostras de PLLA puro com força de 10 N uma taxa de desgaste de 0,5x10<sup>-3</sup> mm<sup>3</sup>/N.m e para as amostras com 0,25% m/m de nanotubos de carbono, uma taxa de desgaste de aproximadamente 0,35x10<sup>-3</sup> mm<sup>3</sup>/N.m.

JI *et al.* (2004) estudaram o comportamento tribológico de compósitos de epóxi e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e observaram que houve diminuição do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste com a adição de 0,48% v/v de alumina.

MENG *et al.* (2008) estudaram o comportamento de desgaste de compósitos de poliamida 6/nanotubos de carbono por meio de ensaio de *pin-on-disk* em diferentes carregamentos de força e concluíram que a adição dos nanotubos de carbono reduziu o coeficiente de atrito e taxa de desgaste comparados a matriz polimérica pura, uma vez que, os nanotubos de carbono atuaram como lubrificantes sólidos.

BHIMARAJ *et al.* (2008) estudaram as propriedades de atrito e desgaste de nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno) (PET) com nanopartículas de alumina. Os

23

testes variaram tamanho de partícula, o carregamento e a cristalinidade para estudar os efeitos sobre as propriedades tribológicas. As amostras foram testadas em desgaste contra um contra-corpo de aço. A taxa de desgaste variou de  $2 \times 10^{-6}$  a  $53 \times 10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/ Nm e o coeficiente de atrito variou de 0,21 para 0,41.

Por meio do teste de desgaste linear (reciprocating linear wear test), YOU *et al.* (2014) fizeram estudos do comportamento de desgaste de nanocompósitos de poliamida 6 (PA6) e dióxido de titânio utilizando dissulfeto de molibidênio (MoS<sub>2</sub>), politetrafluoretileno (PTFE) e polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) como lubrificantes sólidos. Eles relataram que o PTFE e UHMWPE foram eficazes na redução do coeficiente de atrito e taxa de desgaste.

SCHWARTZ & BAHADUR (2000) estudaram a formação do filme de transferência durante o desgaste de nanocompósitos de PPS/alumina. Houve uma grande redução no desgaste para nanocompósitos em comparação com PPS puro, até 2% em volume de alumina, contra um disco de aço em um deslizamento. Estes resultados foram atribuídos à formação de um uniforme filme de transferência sobre a superfície de contato de deslizante no PPS/alumina.

Conforme reportado por FRIEDRICH (2018), na literatura poucos estudos significativos foram direcionados para entender o mecanismo de desgaste em peças de polímeros fabricadas pela técnica de Moldagem por Deposição de Material Fundido (FDM), sujeitas a desgaste por deslizamento. O autor ressalta a importância da avaliação do desgaste de peças fabricas por tecnologia de impressão 3D, uma vez que é importante entender as características de desgaste dessas peças para noção de durabilidade em aplicações, uma vez que a técnica apresenta particularidades. O autor relata que assim como outras propriedades mecânicas, o desgaste também depende da resistência interna

das peças contra as forças externas. A técnica de FDM pode gerar peças com defeitos estruturais internos devido a deformações sofridas no processo de adesão entre camadas. As peças podem sofrer tensões internas, podendo causar deformações na forma de fissuras, delaminação ou mesmo falha na fabricação das peças como porosidade. Dessa forma, a resistência mecânica pode ser afetada. Logo, se a estrutura interna é forte, pode haver maior resistência ao deslizamento. Portanto, pode-se aferir que a resistência ao desgaste pode ser melhorada controlando a distorção que afeta a ligação inter e intracamadas nas peças fabricadas por FDM. Além disso, o autor reporta que estudos de imagem mostraram que a avaliação do desgaste nessas peças trata-se de um fenômeno complexo e pode resultar devido à formação e quebra de ligações adesivas interfaciais, remoção de material devido ao riscamento e fadiga, e formação de rachaduras em regiões superficiais devido a ciclos de tensão tribológica que resultam na formação de detritos ou separação de material.

Sendo assim, para o uso da técnica de FDM em peças de desgaste, é importante o controle dos parâmetros de impressão em ordem a obter peças com maior coalescência e estrutura interna reforçada para o melhor desempenho e resistência ao desgaste.

# 2.2. Nanocompósitos Poliméricos

Nanociência é definida como o estudo de propriedades singulares e dos fenômenos associados de materiais em nanoescala.

Nanotecnologia é a tecnologia de manipular, controlar, projetar, simular, desenvolver, executar, fabricar e caracterizar objetos, estruturas, dispositivos e sistemas na escala de tamanhos entre 1 e 100 nanômetros, aproximadamente, que apresentem novas propriedades físicas, químicas e biológicas, funções ou desempenho devido às suas

dimensões reduzidas, voltadas para as aplicações da nanociência no âmbito industriail e comercial (IVANOVA *et al.*, 2013; PALMERO, 2015).

Os nanomateriais podem ser fabricados por processos chamados *top down* e *bottom up*, os quais envolvem métodos de fabricação químicos, físicos, térmicos, mecânicos e energéticos. O método *top down* envolve a fabricação de nanomateriais a partir da subtração ou redução de materiais com alto volume. Já o método *bottom-up* utiliza da combinação seletiva de átomos ou moléculas para a fabricação de nanomateriais, sendo considerado um método aditivo (HORNYAK *et al.*, 2009).

Nanocompósitos tratam-se de materiais multicomponentes que contêm a combinação de uma matriz com uma fase de reforço contendo um ou mais nanomateriais (nanocargas, nanofibras, nanotubos, nanapartículas). A incorporação dos nanomateriais em uma matriz permite o desempenho de propriedades e funções novas e até superiores, desse material (HORNYAK *et al.*, 2009, DURAN *et al.*, 2012).

Os nanocompósitos diferenciam-se em sua estrutura e propriedades dependendo da morfologia, tamanho e concentração das nanocargas utilizadas na sua fabricação, as quais são classificadas em partículas ou esferas, bastões ou fibras e placas. Com isso, as propriedades dos nanocompósitos são dependentes da interface nanocarga-matriz, influenciada pela alta área e energia superficial dos nanomateriais. Quanto maior e melhor a adesão entre essas fases, melhor as propriedades do material (HORNYAK *et al.*, 2009; PALMERO, 2015). Porém, a aglomeração de nanocargas em matrizes poliméricas pode levar a baixa adesão entre as fases e consequentemente, a formação de vazios nos nanocompósitos, afetando o desempenho dos mesmos (LIU *et al.*, 2015).

Existem vários tipos de nanocargas, como: nanotubos de carbono, negro de fumo, grafenos, nanofios, partículas nanometálicas, nanofibras, nanopartículas cerâmicas e

26

semicondutoras, entre outros, os quais podem ser utilizados em áreas biológicas, nanoeletrônicas, catálise, materiais, indústrias civil, farmacêutica, naval e aeroespacial (HORNYAK *et al.*, 2009; IVANOVA *et al.*, 2013; PALMERO, 2015).

Os principais métodos de fabricação de nanocompósitos poliméricos são: extrusão (fusão), polimerização em solução e polimerização in situ (LIU *et al.*, 2015).

A adição de nanocompósitos na manufatura aditiva permite a criação de materiais com propriedades únicas levando a expansão de aplicações na área de impressão 3D.

De forma geral, os nanomateriais não são amplamente usados em impressão 3D devido ao seu custo, estabilidade, saúde e segurança, a sua tendência a se aglomerarem, a necessidade do ajuste dos parâmetros do processo, além do seu uso e descarte no meio ambiente. O ciclo de vida de nanomateriais deve ser estudado quando aplicados em manufatura aditiva (IVANOVA *et al.*, 2013).

A introdução de nanoestruturas inorgânicas tais como os nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas e cerâmicas podem afetar significativamente as características de sinterização e propriedades mecânicas finais da peça impressa (IVANOVA *et al.*, 2013).

A integração da nanotecnologia com manufatura aditiva tem grande potencial de ambas as técnicas existentes e complementares a criar novos materiais nanocompósitos e com isso, permite superar algumas das limitações dessas tecnologias e ampliando as áreas de aplicação da manufatura aditiva (IVANOVA *et al.*, 2013).

Os polímeros biodegradáveis são economicamente requisitados devido às preocupações ambientais e econômicas associados ao grande volume de consumo e acúmulo de resíduos de polímeros derivados do petróleo.

27

Dentre os polímeros biodegradáveis mais utilizados encontram-se os poliésteres devido as suas ligações éster potencialmente hidrolisáveis, sendo eles os polihidroxialcanoatos (PHA), o polihidroxibutirato (PHB), o polihidroxivalerato, o poli(ácido lático) (PLA) e a policaprolactana (PCL), sendo o PLA bastante utilizado em impressão 3D (NAMPOOTHIRI *et al.*, 2010).

#### 2.2.1. Poli(ácido-lático) - PLA

Entre os polímeros biodegradáveis, o poli(ácido lático) (PLA) tem sido um dos mais promissores e usados como uma alternativa ecológica aos plásticos tradicionais algumas propriedades devido ao fato de apresentar interessantes como biocompatibilidade, segurança em contato com alimentos, custo acessível, a sua boa processabilidade e a resistência mecânica semelhantes aos polímeros à base de petroquímicos como o poliestireno (PS), politereftalato de etileno (PET), polipropileno (PP) e o polietileno (PE) (AVINC & KHODDAMI, 2009; RASAL et al., 2010; HOPMANN et al., 2015). Estima-se que a produção global de volume de PLA no ano de 2019 foi de 190.000 toneladas. Em resposta as crescentes preocupações com as questões ambientais relacionadas ao uso maciço de plásticos e acúmulo de resíduos, os bioplásticos têm gerado bastante interesse nos últimos anos. Estima-se que a produção global de bioplásticos aumente quase 50% entre 2016 e 2021, sendo o PLA um dos mais conhecidos entre esses polímeros. Sendo assim, estima-se um crescimento de produção e consumo de PLA para 0,5 milhão de toneladas em 2021 (BELTRÁN et al., 2019).

O PLA (Figura 3) é um poliéster alifático termoplástico de base biológica fabricado a partir da fermentação de carboidratos derivados de fontes renováveis, principalmente o amido de produtos agrícolas como o milho e batata, por exemplo. Pode também ser fabricado a partir da síntese química do monômero de ácido láctico (TAWAKKAL *et al.*, 2014). Foi descoberto em 1932 por Carothers (DuPont) que produziu um produto de baixo peso molecular por aquecimento de ácido láctico sob vácuo. Em 1954 a empresa Du Pont produziu e patenteou um polímero com alto peso molecular. Em 1968, Santis e Kovacs informaram a descoberta da estrutura cristalina pseudo-ortorrômbica do PLLA na conformação em hélice "left-handed" da forma  $\alpha$ . Os polímeros a base de ácido láctico começaram a serem utilizados comercialmente em aplicações médicas e farmacêuticas como suturas, implantes reabsorvíveis e liberação controlada de fármacos. Depois disso, certo número de diferentes dispositivos protéticos foi desenvolvido (AVINC & KHODDAMI, 2009; LASPRILLA *et al.*, 2012).



Poli(ácido lático)

Figura 3: Estrutura química do PLA.

O PLA pode ser preparado por diferentes processos de polimerização a partir do ácido lático, incluindo: policondensação, polimerização por abertura de anel e por métodos diretos como desidratação azeotópica e polimerização enzimática, sendo a polimerização direta e a polimerização por abertura de anel as técnicas de produção mais utilizadas atualmente (FARAH *et al.*, 2016).

O PLA é obtido a partir do ácido lático (ácido 2-hidroxipropiônico), o qual contém átomos de carbono assimétricos com uma conformação helicoidal. Devido à presença de átomo de carbono assimétrico, o que o torna uma molécula quiral, o ácido lático possui dois estereoisômeros oticamente ativos, chamados ácido-L-lático (levo) e ácido-D-lático (dextro) (Figura 4) formando o PLLA e o PDLA, respectivamente, podendo ser isotático e sindiotático. PLLA e PDLA isotático e opticamente ativo são cristalinos, enquanto que o PDLLA relativamente atático e opticamente inativo é amorfo (AVINC & KHODDAMI, 2009; LASPRILLA *et al.*, 2012).



Figura 4: Estereoisômeros do ácido lático.

Quando o PLA é derivado do lactídeo, obtido pela rota de abertura de anel, podem sem obtidas três formas estereoisômeras: L-lactídeo, D-lactídeo e meso-lactídeo (poli(DL-lactídeo) -PDLLA) (Figura 5) (AVINC & KHODDAMI, 2009; NAMPOOTHIRI *et al.*, 2010).



Figura 5: Diferentes formas dos isômeros do lactídeo.

O PLA comercial é relatado sendo um copolímero de PLLA e PDLA, sendo o isômero L o principal constituinte. Além disso, encontra-se em conformação helicoidal,

com célula unitária ortorrômbica. Dependendo da composição dos enantiômeros e das condições de cristalização, o PLA pode apresentar diferentes estruturas cristalinas: as formas  $\alpha$ ,  $\beta \in \gamma$ . O cristal em forma  $\alpha$  é o mais comum e ocorre em condições normais de cristalização, como fusão, cristalização à frio ou em solução. A forma α apresenta duas cadeias antiparalelas em uma conformação helicoidal 10<sub>3</sub> (ou hélice 10<sub>3</sub> distorcida) empacotadas em uma célula unitária ortorrômbica (ou pseudo-ortorrômbica) com a=1,066 nm, b= ,616 nm, c=2,888. Outra forma de cristal  $\alpha$  é a forma  $\alpha'$ , que é semelhante à estrutura  $\alpha$ , mas com empacotamento de cadeia menos ordenado, sendo dessa forma, uma estrutura mais desordenada. A predominância da forma α' ocorre em temperaturas de cristalização abaixo de 100 °C, enquanto houver uma coexistência de  $\alpha$  'e  $\alpha$  estruturas cristalinas entre 100 °C e 120 °C. A forma  $\beta$  é obtida em alta temperatura e alto estiramento da razão de aspecto da forma α, sendo uma modificação da mesma e assume uma estrutura de célula unitária ortorrômbica com seis cadeias na conformação helicoidal  $3_1$ , com eixos a=1,031 nm, b=1,821 nm e c=0,900 nm. e a forma  $\gamma$  é obtida por cristalização epitaxial de PLA em hexametilbenzeno, com duas cadeias helicoidais com conformação 32, que são empacotadas antiparalelamente em uma célula unitária ortorrômbica com a=0,995 nm, b=0,625 nm, c=0,880 nm (LORENZO et al., 2011; WATAI et al., 2020).

Levando em consideração o polimorfismo do PLA, pode-se relacionar as formas cristalinas citadas com seus respectivos planos cristalográficos. Este polímero apresenta picos cristalográficos em  $2\theta = 16,04^{\circ}$  devido à difração dos planos [200] e/ou [110] e picos menores em  $2\theta = 14,38^{\circ}$  do plano [010],  $2\theta = 18,08^{\circ}$  do plano [203] e  $2\theta = 21,86^{\circ}$  do plano [015]. Estes são os picos característicos da fase  $\alpha$ . Para a forma  $\alpha$ ' os padrões de difração são semelhantes a forma  $\alpha$ , apenas com deslocamento com pequenas diferenças observadas na mudança para valores de  $2\theta$  mais altos das duas reflexões mais fortes,

atribuídas aos planos [110]/[200] e [203], e também em uma baixa reflexão em  $2\theta = 24.5^{\circ}$  referentes a uma modificação da  $\alpha$ '. Para a forma  $\beta$  são encontrados picos de difração em  $2\theta = 13,7^{\circ}, 15,7^{\circ}, 17,7^{\circ}, 20,9^{\circ}, 22,4^{\circ}, 23,8^{\circ}$  e 25,1°, referentes aos planos [200], [131], [221], [132], [222], [003] e [223], respectivamente (WATAI *et al.*, 2020, PEREIRA & ,MORALES ,2014; DI LORENZO *et al.*, 2011).

A proporção de unidades de monômero L para D afeta algumas das principais propriedades macromoleculares, como o grau de cristalinidade, temperatura de fusão e facilidade de processamento, e assim, os polímeros de PLA podem ser amorfos ou semicristalinos dependendo de sua estrutura (massa molar e a quantidade de Denantiômeros) e condições de processamento (taxa de resfriamento e recozimento). Essas condições afetam as propriedades físicas, mecânicas, propriedades térmicas e de barreira, as quais são dependentes de sua morfologia e cristalinidade. (NAMPOOTHIRI *et al.*, 2010, RASAL *et al.*, 2010, LASPRILLA *et al.*, 2012; LIM *et al.*, 2012, WATAI *et al.*, 2020).

É reportado na literatura que o PLA contendo mais de 90% de PLLA possui propensão a ser cristalino e valores de densidade para o PLLA amorfo e cristalino de 1,248 g/mL e 1,290 g/mL, respectivamente. A temperatura de transição vítrea pode variar em uma faixa de 55-70 °C e a temperatura de fusão de 160 a 220 °C (GUPTA *et al.*, 2007, AVINC & KHODDAMI, 2009).

Trata-se de um polímero bastante versátil podendo ser utilizado em várias aplicações. Devido a sua biocompatibilidade, tem sido muito utilizado em dispositivos de liberação controlada e outras aplicações biomédicas como suturas e na engenharia tecidual como arcabouços. Além disso, apresenta propriedades importantes como facilidade de processamento, rigidez, boa resistência mecânica, toxicidade zero e biodegradabilidade podendo ser aplicado em itens de uso único, embalagens rígidas e flexíveis de curta duração com as de alimentos, na indústria da moda, medicina, entre outros (NAMPOOTHIRI *et al.*, 2010, RASAL *et al.*,2010, LASPRILLA *et al.*, 2012).

Relatam-se três mecanismos de degradação para o poli(ácido lático), como a hidrólise, degradação térmica e a fotodegradação. Contudo, a hidrólise é de fato o principal e mais rápido processo de degradação envolvido na estrutura do PLA. Os mecanismos de degradação podem ser afetados por vários fatores, como a distribuição de massa molar, forma, tamanho da cadeia, aditivos e condições de hidrólise (por exemplo, tempo de envelhecimento, temperatura, presença de água). O efeito do processamento no PLA é uma questão importante e independente da aplicação, o polímero deve possuir estabilidade térmica adequada para impedir a degradação da sua estrutura química, o que pode diminuir a massa molar e prejudicar as propriedades finais do material. Durante o processamento, o PLA pode sofrer degradação térmica em temperaturas acima de 200 °C, a qual consiste predominantemente em cisão aleatória da cadeia principal e reação de despolimerização. A reação de degradação aleatória envolve hidrólise, degradação oxidativa, eliminação cis, transesterificação intramolecular e intermolecular. O mecanismo predominante de degradação do PLA trata-se da hidrólise representada pela clivagem aleatória das ligações éster (-COOH) da sua cadeia. A degradação hidrolítica mostra-se mais rápida no volume do material em relação à superfície devido ao efeito autocatalítico interno dos grupos terminais carboxila pela sua própria degradação. Portanto, a presença de ligações hidrolisáveis torna o material sensível à umidade e ao calor e, sendo assim, suas propriedades (especialmente mecânicas e reológicas) são extremamente sensíveis às condições de processamento e uso (AL-ITRY et al., 2012, NAJAFI et al., 2012).

O PLA pode ser biodegradado em meses sob condições ambientes específicas de altas temperaturas (em torno de 58 °C) em condições de compostagem industrial. Sendo assim trata-se de uma alternativa ambiental mais favorável em relação aos polímeros à base de petróleo, pois suas origens são completamente renováveis e não são tóxicas para a vida animal, contribuindo assim, para o desenvolvimento econômico e ambiental sustentável (CARRASCO *et al.*, 2010; HOPMANN *et al.*, 2015).

Além de todas as aplicações já citadas, o PLA é um dos materiais mais populares e disseminados para uso em impressão tridimensional (3D), também conhecida como manufatura aditiva, devido ao fato de possuir características técnicas satisfatórias a tecnologia como seu baixo ponto de fusão e por ter baixo impacto ambiental, o que o torna adequado para técnicas de impressão 3D, principalmente a Moldagem por Deposição de Material Fundido (FDM) que tem sido uma das técnicas mais difundidas e usadas nessa tecnologia.

Porém, esse polímero apresenta algumas limitações, como fragilidade e baixa tenacidade com baixa deformação na ruptura (NAMPOOTHIRI *et al.*, 2010, RASAL *et al.*,2010, HAMAD *et al.*, 2015). Para superar esses problemas, muitos estudos mostraram que adicionar fibras naturais ou nanocargas orgânicas e inorgânicas é um método eficaz para melhorias nas propriedades do PLA (PAPAGEORGIOU *et al.*, 2010, AOUAT *et al.*, 2019, SHARIF & HOQUE, 2019). A evolução dos nanocompósitos tem despertado grande interesse entre os pesquisadores, uma vez que a adição de pequenas quantidades de nanocargas pode melhorar várias propriedades de uma matriz polimérica, como propriedades mecânicas e a estabilidade térmica. Diferentes tipos de nanocargas são usadas para a fabricação de nancompósitos de PLA, como óxidos metálicos (óxido de zinco, alumina), hidroxiapatita, nanoargilas, nanoceluloses, nanocargas de carbono

(nanotubos, grafite, negro de fumo), entre outras (AOUAT *et al.*, 2019, SHARIF & HOQUE, 2019).

#### 2.2.2. Negro de fumo

O negro de fumo (NF) é a nanocarga de carbono mais comum devido ao seu custo relativamente baixo, fácil processamento e baixo peso específico em relação a outros tipos de cargas, como os nanotubos de carbono. Além disso, é frequentemente usado como carga de reforço para matriz polimérica. NF consiste em um pó preto fino de carbono amorfo elementar quase puro e tem inúmeras aplicações em produtos automotivos, tintas, plásticos e revestimentos. O negro de fumo é amplamente usado em compósitos poliméricos como carga para melhorar estabilidade dimensional, agente de reforço, lubrificante, carga condutora, estabilizador de luz ultravioleta, antioxidante para prolongar o tempo de vida de borracha e pigmento ou corante (HUANG, 2002; JAKAB & OMASTOVÁ, 2005).

O negro de fumo possui uma estrutura poliaromática contendo vários grupos funcionais de oxigênios sendo uma forma amorfa do carbono com uma estrutura desordenada semelhante ao grafite (HUANG, 2002; JAKAB & OMASTOVÁ, 2005).

Esta nanocarga é produzida por combustão parcial ou decomposição térmica de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos sob condições controladas otimizadas para produzir uma variedade de graus de negro de fumo com faixas específicas de propriedades (por exemplo, área de superfície específica, tamanho de partícula e estrutura, condutividade e cor). Suas moléculas dissociam-se através da ruptura das ligações C-H e, subsequentemente, átomos de carbono e radicais aromáticos reagem para formar estruturas de camadas compostas de anéis hexagonais de carbono, que tendem a empilhar

em três a quatro camadas, formando estruturas cristalográficas. Então, os cristalitos formarão partículas primárias que formam agregados primários causados por ligações de Wan der walls (HUANG, 2002; JAKAB & OMASTOVÁ, 2005; NGUYEN *et al.*, 2010).

NF propicia o aumento da resistência ao desgaste de nanocompósitos poliméricos devido ao caráter de lubrificação sólida, reduzindo o coeficiente de atrito. Os nanocompósitos termoplásticos de poliuretano/negro de fumo mostraram uma resistência ao desgaste melhorada em comparação com o poliuretano termoplástico puro (KHUN *et al.*, 2014, DONG *et al.*, 2018). HASSAN e colaboradores (2012) observaram que o negro de fumo resultou em um aumento na resistência ao desgaste da borracha de estirenobutadieno (SBR) devido à melhoria das propriedades mecânicas. No entanto, a adição de negro de fumo aumentou o coeficiente de atrito nos nanocompósitos de matriz de poliamida, que foi atribuído ao aumento de rugosidade superficial (KHUN *et al.*, 2014).

#### 2.2.3. Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

O uso de nanopartículas de óxidos metálicos na matriz polimérica permite a produção de nanocompósitos com condutividade térmica melhorada, rigidez, resistência mecânica, estabilidade térmica, resistência ao desgaste e outros em comparação com polímeros puros. No entanto, a presença dessas partículas de óxido de metal duro em tamanho micrométrico ou na forma de aglomerados poderia aumentar o coeficiente de atrito a seco de materiais levando à abrasão da contraface, o que não é desejável em sistemas tribológicos lubrificados. Assim, é importante compreender os efeitos da dispersão de cargas e das interações interfaciais carga-matriz em nanocompósitos de polímero para otimização de suas propriedades tribológicas (BHIMARAJ *et al.*, 2005, MALLAKPOUR & KHADEN, 2015).

A alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou óxido de alumínio é um óxido anfótero que existe na natureza como os minerais corindo. É frequentemente usado como material de reforço para nanocompósitos de matriz polimérica (SAWYER *et al.*, 2003, MALLAKPOUR & KHADEN, 2015 Trata-se de uma nanocarga cerâmica inorgânica promissora para a fabricação de novos materiais nanocompósitos com alta área superficial específica, com elevado caráter hidrofílico, podendo se aglomerar dentro da matriz polimérica (RABIEE & BAHARVAND, 2015).

Foi observado um aumento da resistência ao desgaste com o aumento da concentração de alumina no compósito de politetrafluoroetileno (PTFE) (SAWYER *et al.*, 2003). WETZEL (2003) mostrou que a adição de nanopartículas de alumina à resina epóxi demonstra uma melhoria na resistência ao desgaste, rigidez, energia de impacto e tensão de falha em baixos teores de carga (1-2 vol.%). SRINIVASAN *et al.*, 2010 revelou que a adição de 3% de alumina efetivamente reduziu o coeficiente de atrito e consequentemente resultou na melhoria da resistência ao desgaste de nanocompósitos de epóxi/fibra de vidro. BHIMARAJ *et al.* (2005) relatou um aumento na resistência ao desgaste em nanocompósitos PET com adição de 2% de alumina. No entanto, a principal limitação do uso de alumina em aplicações de engenharia é sua baixa tenacidade à fratura.

### 2.3. Manufatura Aditiva ou Impressão 3D

Antes da impressão 3D, os principais processos de fabricação se baseavam na moldagem de material, como por exemplo: fundição de material em moldes (injeção de plástico, metalurgia em pó e moldagem em fibra de vidro); remoção ou subtração de materiais (torneamento, fresamento, eletroquímica e etc.); conformação (forjamento, estampagem de chapas e etc.); união de componentes (soldagem, colagem); e também a divisão de componentes (Serragens e Cortes). No final da década de 1980, um novo princípio de fabricação baseado na adição de material foi apresentado, denominado de Manufatura Aditiva ou Impressão 3D.

O termo manufatura aditiva (AM) ou prototipagem rápida é conhecido popularmente como tecnologia de impressão 3D, a qual foi desenvolvida pelo engenheiro físico Charles Hull que iniciou a fabricação de dispositivos fotopoliméricos no início da década de 80, na Califórnia. Visando a diminuição do tempo de fabricação e melhoria das imperfeições dos protótipos, Charles Hull, em 1986, patenteou a técnica de estereolitografia e constituiu a empresa 3D Systems onde desenvolveu o formato de arquivo STL (Standard Tesselation Language) derivado de um programa CAD (*computer aided design*) para a impressão dos objetos em dimensão 3D (GROSS *et al.*, 2014).

A manufatura aditiva trata-se de uma das tecnologias disruptivas da quarta revolução industrial, também chamada de Indústria 4.0. Trata-se do movimento recente sobre tecnologia de automação inteligente por meio da integração de máquinas e dispositivos físicos complexos com novas tecnologias da informação que permitem prever, controlar e planejar melhores produtos e resultados sociais desempenhando um papel importante na competitividade econômica. A indústria 4.0 permite a integração de fabricação e tecnologias digitais como análise de dados, robótica, manufatura aditiva, inteligência artificial, materiais avançados, processamento de linguagem natural, computação de alto desempenho, tecnologias cognitivas e realidade virtual com alto impacto no cenário atual da indústria (HALEEM & JAVAID, 2019, DHINAKARAN *et al*, 2020). Na manufatura aditiva, por exemplo, converte dados de formato físico em

digital por meio do uso de vários dispositivos de digitalização, como scanner 3D (HALEEM & JAVAID, 2019).

Por meio da manufatura aditiva, peças complexas são fabricadas com facilidade e custo reduzido. Apesar do crescimento estimado da tecnologia relatado pelos especialistas, o processo de manufatura aditiva ainda é um desafio, pois é mais utilizado para peças de baixo volume e de alto valor. Embora ainda existam algumas dúvidas sobre sua aplicabilidade na produção em massa, a utilização do AM na indústria está em alta devido aos novos avanços tecnológicos. Trata-se de uma tecnologia em desenvolvimento para criar objetos funcionais e reforçados com maior velocidade de produção, e sendo assim, pode substituir as técnicas convencionais de fabricação em um futuro próximo. Assim, o papel da impressão 3D na indústria 4.0 não é sobre substituir a produção em massa de grandes peças, mas o fato que pode fabricar componentes que não podem ser criados por métodos convencionais. O recente desenvolvimento em materiais inteligentes e funcionais, materiais poliméricos com várias propriedades diferentes e os compósitos têm sido vitais para o processo de manufatura aditiva (DHINAKARAN *et al*, 2020).

A norma ASTM 52900:2015 define a tecnologia de manufatura aditiva como o "processo de unir materiais para fazer peças a partir de dados do modelo 3D, geralmente camada sobre camada, em oposição à manufatura subtrativa e metodologias de manufatura formativa" (LEE *et al.*, 2017).

A impressão 3D designa um grupo de tecnologias que tem a capacidade de fabricar estruturas físicas tridimensionais complexas seguindo um processo básico de fabricação: (1) Modelagem digital 3D por meio de programas computacionais CAD (*computer aided design*) (Autodesk, AutoCAD, SolidWorks, entre outros) ou imagens obtidas por tomografia computadorizada (TC) ou ressonância magnética (MRI) ou por scanners 3D; (2) Digitalização do modelo 3D convertendo-o em arquivo STL (*Standard Triangle Language*); (3) Converter os dados do arquivo STL em um arquivo de código G via software fatiador (*slicer*) presente na impressora 3D, o qual contém as informações geométricas de cada divisão de camada 2D do modelo 3D; (4) Impressão dos materiais camada por camada usando diferentes tecnologias de manufatura aditiva de acordo com as especificações requisitos (Figura 6) (GROSS *et al.*, 2014).

O formato de arquivo STL foi desenvolvido por Charles Hull e é utilizado como o padrão para transferência de dados entre o software CAD e uma impressora 3D. O arquivo STL armazena as informações para cada uma das superfícies do modelo 3D em forma de seções triangulares, onde as coordenadas dos vértices são definidas num arquivo texto. Ao aumentar o número de triângulos que definem uma superfície, mais pontos de dados existem no arquivo texto para definir espacialmente a superfície da peça a ser fabricada. Este aumento de vértices resulta em um aumento da resolução do objeto 3D (GROSS *et al.*, 2014).



Figura 6: Etapas do processo de impressão 3D (Adaptado de My3DConcepts).

De acordo com a ASTM e com a forma como as camadas 2D de material são depositadas, a impressão 3D pode ser agrupada em sete categorias principais: (1) jato de aglutinante, (2) deposição de energia direcionada; (3) extrusão de material; (4) jateamento de material; (5) fusão em leito de pó; (6) laminação de folha; e (7) fotopolimerização em cuba (CALIGNANO *et al.*, 2017, LEE *et al.*, 2017, GUO *et al.*, 2019). Cada categoria inclui várias técnicas distintas (Tabela 2), mas todas elas compartilham o princípio usado para a manufatura aditiva.

Categorias de Impressão 3D	Técnicas	Materiais
Jato de aglutinante	Impressão 3D (3DP) Impressão a jato de tinta	metal polímero cerâmica
Deposição de energia direcionada	Deposição direta de metal Deposição a laser Consolidação a laser Fusão por feixe de elétrons de fundido	metal: pó e filamento
Extrusão de material	Moldagem por Deposição de Material Fundido (FDM)	Polímero termoplástico
Jateamento de material	Impressão a jato de tinta Jato de polímero	fotopolímero
Fusão em leito de pó	Sinterização seletiva a laser (SLS) Sinterização direta de metal a laser (DMLS) Fusão seletiva a laser (SLM) Fusão por feixe de elétrons (EBM)	metal polímero cerâmica
Laminação de folha	Fabricação de objeto laminado (LOM) Consolidação ultrassônica	híbridos metal

Tabela 2 - Categorias de manufatura aditiva de acordo com a ASTM.

		cerâmica
Fotopolimerização em	Estereolitografia (SLA)	fotopolímero
cuba	Processamento digital de luz (DLP)	cerâmica

Diversas técnicas de impressão 3D podem ser destacadas, tanto no âmbito comercial como em laboratórios de pesquisa utilizando materiais poliméricos, cerâmicos e metálicos na forma líquida ou solução, pós, além de sólidos na forma de filamentos poliméricos ou compósitos. Podem-se destacar as principais técnicas, como: estereolitografia (SLA), impressão a jato de tinta (inkjet printing), sinterização seletiva a laser (SLS), fabricação de objetos por laminação (LOM – laminate object manufacturing), Moldagem por Deposição de Material Fundido (FDM – fused deposition modeling), deposição direta de metal (DMD) e modelagem por deposição de cerâmicos (FDC) – fused deposition ceramics) (WONG & HERNANDEZ, 2012, GROSS *et al.*, 2014, MOHAMED *et al.*, 2015, CALIGNANO *et al.*, 2017).

Nos últimos anos, devido à crescente demanda por complexidade e multifuncionalidade de produtos, novos materiais, como nanomateriais, materiais funcionais, biomateriais, materiais inteligentes, e até mesmo concreto de secagem rápida, têm sido explorados como matéria-prima para impressão 3D de peças de aplicações reais (LEE *et al.*, 2017).

O crescente consenso de adaptação do sistema de fabricação 3D em relação às técnicas tradicionais (extrusão, injeção, moldagem) pode ser atribuído a várias vantagens, incluindo a fabricação de geometria complexa com alta precisão, economia máxima de material, flexibilidade no design, redução de tempo e custo, customização pessoal, incorporação de cargas em escala micro e nano, fabricação de peças funcionais,

flexibilidade no controle dos parâmetros de processo, possibilidade de instalação em ambientes não industriais, entre outras. Uma ampla gama de materiais que são usados atualmente na impressão 3D inclui metais, polímeros, cerâmicas e até concreto (KRAWCZAK, 2015, MOHAMED *et al.*, 2015, NGO *et al.*, 2018).

Existe uma grande variedade de áreas em que a impressão 3D está inserida para a fabricação de dispositivos industriais de alta tecnologia e consumo, como na engenharia biomédica, farmacêutica, ciência forense, arquitetura, educação, eletrônica, indústria automotiva, aeroespacial e química, entretenimento, moda, entre outras. São encontradas apreciáveis aplicações da impressão 3D para produtos customizáveis de engenharia como em baterias de lítio para armazenamento de energia, arcabouços (scaffolds) para regeneração tecidual, próteses para o corpo humano, suturas e implantes médicos, modelos estruturais para arquitetura, dispositivos de liberação controlada de fármacos, modelos anatômicos de uso educacional, materiais para laboratórios, protótipos de carros e produtos automotivos, partes de avião, entre outras (GROSS *et al.*, 2014; KRAWCZAK, 2015).

# 2.3.1. Moldagem por Deposição de Material Fundido (FDM)

O processo de Moldagem por Deposição de Material Fundido foi inventado por Scott Crump em 1989. Em 1990, Crump patenteou a técnica FDM e fundou a empresa Stratasys Inc., que é a líder mundial em tecnologia FDM. Após o vencimento da patente de Crump, a difusão da tecnologia FDM foi impulsionada pelo desenvolvimento de uma grande variedade de máquinas FDM de baixo custo. Atualmente, estas máquinas são popularmente chamadas de impressoras 3D. O termo impressão 3D é erroneamente adotado para o processo FDM, porque a tecnologia de impressão tridimensional (3DP <sup>TM</sup>), originalmente desenvolvido no Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT) em 1993, foi comercializada pela Z Corp. 3DP é diferente de FDM, pois deposita um líquido ligante em camadas finas de pó para criar peças camada por camada (tecnologia de impressão a jato de tinta). Atualmente, FDM é classificado pela ASTM na categoria de processos de extrusão de material, distintamente do 3DP que pertence ao tipo jato de aglutinante (GROSS *et al.*, 2014, CALIGNANO *et al.*, 2017).

A técnica de FDM é um processo de rápido crescimento e mais utilizada na manufatura aditiva, principalmente devido ao baixo custo do equipamento em comparação com outras técnicas de impressão 3D, variedade de matéria-prima, uso de materiais não tóxicos, baixa geração de resíduos, facilidade e segurança de operação (CARDOSO *et al.*, 2020, MOHAMED *et al.*, 2017).

Essa técnica é bastante difundia e utilizada na indústria aeroespacial, automotiva, medicina, indústria da moda, arcabouços para regeneração tecidual, materiais para laboratórios, entre outras aplicações (Figura 7) (GROSS *et al.*, 2014).



Figura 7: Aplicações da técnica de FDM.

Nessa técnica, um filamento de termoplástico é puxado para dentro de um bico extrusor aquecido onde o filamento é fundido e, em seguida, extrudado através de um bico para depositar no eixo X e Y fios de acordo com o modelo digital (CAD). O fio depositado esfria, solidifica e adere à camada anterior. Em seguida, a plataforma se move para baixo no eixo Z conforme exigido pela espessura da camada selecionada. O processo continua até que uma peça 3D completa, camada por camada, seja formada (Figura 8). O movimento do bico da impressora é guiado pelo caminho de impressão gerado pelo programa de fatiamento (GROSS *et al*, 2014, CARDOSO *et al.*, 2020). Essa técnica ainda permite a utilização de suporte para algumas peças específicas os quais podem ser removidos ou dissolvidos após a finalização de toda a peça (DUDEK *et al.*, 2013).



Figura 8: Técnica de FDM (Adaptado de GROSS et al., 2014).

Para os filamentos utilizados nessa técnica são requeridas algumas propriedades térmicas e físicas como temperatura adequada de fusão e solidificação, baixo coeficiente de expansão térmico, mínimo encolhimento, resistência ao calor, mínimo de moléculas voláteis e nenhuma transformação de fase no estado sólido como reportado por ZHONG *et al.*, 2001. Além disso, o filamento deve apresentar diâmetro de aproximadamente 1,75 mm e uniformidade em toda sua extensão.

A técnica de FDM é bastante versátil, uma vez que diferentes termoplásticos podem ser usados como filamentos. Os materiais comumente usados são o poli(ácido lático) (PLA), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), poliamida (PA) e o policarbonato (PC) (DUDEK *et al.*, 2013, GROSS *et al.*, 2014, MOHAMED *et al.*, 2015, LEE *et al.*, 2017). O PLA é um dos polímeros mais populares usados nas impressoras 3D de bancada, pois demanda menos energia para imprimir peças e apresenta baixo coeficiente de expansão térmica, o que melhora a capacidade de impressão, reduzindo o efeito de distorção durante a etapa de impressão.

No entanto, a maioria dos produtos impressos em 3D ainda é usada como protótipos ao invés de componentes funcionais, uma vez que produtos de polímero puro fabricados por impressão 3D apresentam como desvantagens baixa resistência mecânica e falta de funcionalidades, restringindo as aplicações industriais (PARANDOUSH & LIN, 2017, LEE *et al.*, 2017 NGO *et al.*, 2018). Para superar essas limitações, atualmente, devido à simplicidade e vantagens da técnica, a busca por materiais que apresentem multifuncionalidades como propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e magnéticas, por exemplo, tem crescido. Uma das soluções potenciais é o desenvolvimento de compósitos e nanocompósitos poliméricos para matéria-prima para a técnica de FDM. Destacam-se como principais exemplos de cargas utilizadas para funcionalização dos filamentos poliméricos as cargas cerâmicas (hidroxiapatita), óxidos metálicos (TiO<sub>2</sub>, alumina, ZnO), cargas de carbono (negro de fumo, grafenos, grafite, nanotubos) e fibras curtas (celulose, carbono) (WANG *et al.*, 2017, SATHIES *et al.*, 2020).

Apesar de sua popularidade, a FDM apresenta algumas desvantagens, incluindo baixa precisão para peças muito pequenas, encolhimento, rugosidade da superfície geralmente devido ao efeito de escada, o que leva a uma baixa qualidade superficial e redução nas propriedades mecânicas em comparação com peças fabricadas convencionalmente (por exemplo, injeção e moldagem por compressão), usando os mesmos materiais. As propriedades mecânicas mais baixas dos produtos finais de FDM podem ser explicadas por: (i) anisotropia microestrutural das peças causada pela natureza camada por camada do processo de orientação de construção, (ii) presença de espaço entre o filamento depositado adjacente na mesma camada (vazios ou porosidade da peça), inerente a todos os processos aditivos de fabricação e (iii) propriedades térmicas e histórico térmico dos materiais, que afetam a ligação interfacial entre os fios do material fundido e as camadas depositadas. (CALIGNANO *et al.*, 2017, SATHIES *et al.*,2020.

FDM é um processo complexo que apresenta muita dificuldade em determinar parâmetros ótimos, devido à existência de um grande número de parâmetros de impressão que influenciam a qualidade das peças e as propriedades finais da peça final. Sendo assim, a qualidade da peça como rugosidade da superfície, precisão dimensional, densidade, comportamento e tempo de construção do material, além das propriedades mecânicas da peça fabricada podem ser atribuídas à determinação adequada dos parâmetros de impressão, do estilo de construção da peça, podendo também se estender para o estilo do suporte (KALITA *et al.*, 2003; MOHAMED *et al.*, 2015). A seleção cuidadosa e adequada dos parâmetros do processo de FDM a serem utilizados desempenha um papel importante ao assegurar qualidade final das peças, melhorar a precisão dimensional, na prevenção de resíduos, aumento da produtividade e ao reduzir o tempo e custos de produção. Como as propriedades são essenciais para as peças funcionais torna-se absolutamente importante examinar a influência dos parâmetros de impressão nas propriedades mecânicas (CALIGNANO *et al.*, 2017).

Alguns autores chamam a estrutura de peças fabricadas por FDM de meso estrutura, com estrutura interna anisotrópica, formada pela aleatória coalescência/adesão (inter-layer bonding) e solidificação do filamento fundido, a qual pode ser afetada pela escolha dos parâmetros de processo, tendo influência significativa nas características finais da peça. A variação do nível de adesão (bonding) do filamento sólido pode resultar em uma estrutura composta de vazios intercalados (AGARWALA et al., 1996; HUANG & SINGAMNENI, 2015). De acordo com BENWOOD et al. (2018), a qualidade e propriedades finais das peças impressas também sofrem influência da temperatura de impressão associada aos parâmetros reológicos dos materiais a serem impressos 3D, uma vez que podem ocorrer alterações na viscosidade do material que está diretamente relacionada a qualidade de ligação entre camadas do objeto 3D. Os autores relatam que as mudanças de viscosidade apenas ocorrem dentro do bico de impressão e que esse fator não descreve a viscosidade do material fora do bico de impressão, ou seja, não transcrevem a viscosidade real do material em seu estado final impresso. Além disso, eles observaram que o aumento da temperatura de impressão pode levar a um processo de degradação, causando a redução da viscosidade na faixa de frequência de baixa deformação. Porém, para as técnicas de FDM esses fenômenos são insignificantes uma vez que o tempo de residência do material no bico extrusor é muito curto, tornando-se insignificante. Este fato pode ser observado devido à natureza do método de FDM uma vez que o material fluido é rapidamente resfriado quando em contato com a superfície de resfriamento. Portanto, as propriedades reológicas são fundamentais para desenvolver filamentos com características adequadas para impressão 3D e sendo assim, torna-se importante conhecer o comportamento reológico do material durante a impressão 3D do objeto.

Para a técnica de FDM destacam-se dois estágios reológicos. O primeiro trata-se do estágio que ocorre durante a impressão onde são observadas altas taxas de cisalhamento nas paredes do bico extrusor. O outro estágio trata-se da recuperação da viscosidade que ocorre no resfriamento do material na plataforma de impressão. No bico extrusor pode-se observar o comportamento de cisalhamento descrito como um fenômeno não linear que comumente ocorre em polímeros fundidos, em soluções poliméricas concentradas e em dispersões coloidais. Esse fenômeno pode ser destacado nesse estágio, uma vez que pode ser observado uma diminuição drástica da viscosidade como resultado de um aumento da carga de cisalhamento (taxa de cisalhamento ou tensão de cisalhamento) nas paredes do bico extrusor. Em nível molecular, durante o processo de cisalhamento, as cadeias emaranhadas do polímero em repouso são orientadas na direção do cisalhamento. Portanto, a resistência ao fluxo diminui quando a orientação é mais significativa (BENWOOD *et al.* 2018; SANCHÉZ, 2018).

Já no estágio de resfriamento do material na plataforma de impressão, a carga de cisalhamento é removida e a viscosidade do material aumenta também em função do tempo. Este aumento de viscosidade ocorre em decorrência da reorganização das moléculas do polímero. Este fenômeno é conhecido como comportamento tixotrópico quando a resistência estrutural inicial for completamente recuperada. Quando ocorre uma recuperação incompleta, mesmo após longos períodos de repouso, o termo apropriado é a regeneração parcial, que geralmente é expressa como a razão entre as viscosidades final e inicial como relatado por SANCHÉZ, 2018.

Os testes oscilatórios são úteis para definir o caráter viscoelástico de materiais poliméricos. O comportamento elástico está associado ao módulo de armazenamento (G') e o comportamento viscoso ao módulo de perda (G''). Essas funções características dos materiais podem ser analisadas por meio de testes de varredura de amplitude e frequência. No teste de varredura de amplitude a frequência angular permanece constante enquanto a amplitude de deformação ou tensão aumenta em função do tempo.

De acordo com SUN *et al.* (2008), no mecanismo de deposição dos filamentos, a qualidade da ligação, chamada de adesão ou coalescência (*bonding*) entre os filamentos de arraste adjacentes, depende da energia térmica do material extrudado e tem influência direta nas propriedades mecânicas da peça final. Esse processo de adesão ocorre em três estágios: (a) contato da superfície dos filamentos de arraste adjacentes, (b) crescimento do pescoço e (c) difusão intermolecular e randomização das cadeias poliméricas pela interface (Figura 9) (SUN *et al.*, 2008; HUANG & SINGAMNEN, 2015).



Figura 9: Processo de adesão (bonding) entre os filamentos adjacentes e camadas: (a) contato das superfícies, (b) crescimento do pescoço, (c) difusão molecular na interface e randomização (Adaptado de SUN *et al.*, 2008).

Esse processo de adesão é dependente da viscosidade do material, tempo de sinterização entre os filamentos, nível do crescimento do pescoço e tensão superficial (SUN *et al.*, 2008; HUANG & SINGAMNEN, 2015).

Além da seleção de materiais, os parâmetros de processos corretos são cruciais para garantir que o material possa ser impresso com um bom acabamento superficial, alta precisão e boa adesão entre camadas os quais vão impactar nas propriedades finais da peça 3D. Os parâmetros de impressão mais importantes da técnica FDM são a espessura da camada, orientação de impressão, densidade de preenchimento, temperatura de impressão e velocidade (RAHIM,2019, CALIGNANO,2017). A definição dos principais parâmetros (Figura 10) encontrados e descritos na literatura para a fabricação de peças 3D são:



Figura 10: Parâmetros de processo da técnica FDM (Adaptado de MOHAMED et al., 2015).

- (i) orientação de construção (*build orientation*) reportado como a orientação da construção da peça em relação aos eixos x, y e z na plataforma.
- (ii) espessura da camada (*layer thickness*) altura das camadas depositadas ao longo do eixo Z, que geralmente é o eixo vertical de uma

impressora. Geralmente, é menor que o diâmetro do bico da extrusora e depende do diâmetro do bico.

- (iii) densidade de preenchimento (*infill density*) porcentagem de volume
  de preenchimento de toda área interna pelo filamento fundido.
- (iv) direção de impressão (*raster angle or raster orientation*) direção do fio depositado em relação ao eixo x da plataforma.
- (v) largura do filamento depositado (*raster width*) largura do filamento depositado na plataforma para construção e preenchimento da peça.
  Maiores larguras requerem maior tempo de fabricação e vice-versa.
- (vi) temperatura de impressão (*extrusion temperature*) temperatura a qual o filamento é aquecido durante o processo de fabricação.
  Dependente do material utilizado.
- (vii) número de contornos (*number of contours*) número de contornos que constroem as curvas das partes internas e externas da peça.
- (viii) velocidade de impressão (*print or deposition speed*) velocidade com a qual a peça é construída.
- (ix) padrão de preenchimento (*infill pattern*) estrutura interna que é fabricada a peça (exemplo: hexagonal, linear, retilinear, entre outras).

Embora alguns autores tenham publicado recomendações técnicas para melhorar as propriedades mecânicas e a precisão dimensional das peças de PLA impressas em 3D, não há acordo sobre o nível otimizado dos diferentes parâmetros de impressão nos resultados relatados (CALIGNANO *et al.*, 2017). TORRES *et al.* (2016) estudou o efeito da temperatura de extrusão, densidade de preenchimento, velocidade de impressão, direção de impressão e espessura da camada sobre rigidez, resistência e ductilidade em peças de PLA fabricadas por FDM. Eles observaram que uma espessura de camada mais baixa e velocidade mais lenta resultaram em maior acurácia com melhor acabamento da superfície. Os autores relataram que a espessura da camada inferior (0,10 mm), que produz um número maior de camadas, é favorável à resistência à trinca, aumentando a tenacidade à fratura. Porém, utilizando espessura da camada superior (0,3 mm), que produz camadas maiores com menos falhas, resulta em maior resistência à tração. Eles mencionam que isso ocorre devido ao fato de que espessura de camada menor proporciona uma estrutura amplamente porosa com muitas falhas.

CHACÓN *et al.* (2017) analisou as propriedades mecânicas de tração e flexão de amostras de PLA variando a orientação da impressão, a espessura da camada e a taxa de alimentação. Neste estudo, a espessura da camada teve uma influência diferente sobre a resistência à tração e à flexão das amostras de PLA em função da orientação da impressão. Nas amostras verticais, de tração e flexão, a resistência aumentou à medida que a espessura da camada aumentou (0,24 mm), diferentemente da ductilidade na qual foi observada uma diminuição nas propriedades mecânicas. No caso de amostras fabricadas na horizontal, os resultados mostraram maior resistência à tração e menor resistência à flexão para espessuras de camada menores (0,06 mm).

TSOUKNIDAS *et al.* (2016) avaliou o efeito do padrão de preenchimento, densidade de preenchimento e espessura da camada na absorção ao impacto de peças de PLA impressas. Os autores concluíram que espessuras mais altas da camada resultaram em uma falha prematura durante o impacto. TYMRAK *et al.* (2014) relatou que peças fabricadas com menor espessura de camada (0,2 mm) apresentava a maior resistência à tração. No entanto, os autores concluíram que as amostras de PLA apresentaram maior variabilidade entre os parâmetros. LANZOTTI *et al.* (2015) afirmou que à medida que o número de perímetros aumentava a variação da resistência à tração com a espessura da camada era levemente significativa nas amostras de PLA. ONWUBOLU & RAYEGANI (2014) concluiu que o conjunto ideal de parâmetros para desempenho máximo de seu modelo sempre incluía a menor espessura da camada (0,127 mm), enquanto CARNEIRO *et al.* (2015) afirmou que a resistência à tração de suas amostras aumentava à medida que a espessura da camada aumentava (0,35 mm).

GOMEZ-GRAS *et al.* (2018) relatou a velocidade de impressão como um importante parâmetro de construção que apresenta efeito significativo nas propriedades mecânicas e na qualidade da peça. TORRES *et al.* (2016) concluiu que as propriedades de tração apresentaram uma pequena melhoria utilizando velocidade mais lenta (60 mm/s) e as propriedades de fratura mostraram que a velocidade mais alta (120 mm/s) pode ser usada, enquanto GOMEZ-GRAS *et al.* (2018) afirmou que a velocidade de impressão (25 a 35 mm/s) não mostrou influência relevante no desempenho da fadiga em amostras de PLA. ABBOTT *et al.* (2018) concluiu que a velocidade de deposição mais lenta (10 mm/s) deve ser usada em vez de uma velocidade mais alta (50 mm/s), uma vez que uma velocidade de impressão maior afeta negativamente a resistência à tração nas peças de ABS.

Dessa forma, torna-se importante o estudo personalizado para cada situação, uma vez que as condições de impressão podem ser otimizadas de acordo com o material e máquina a serem utilizados.

# 3.1. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi produzir filamentos de nanocompósitos de matriz biodegradável PLA com melhores propriedades mecânicas, térmicas e maior resistência ao desgaste como uma nova matéria-prima para a técnica de Moldagem por Deposição de Material Fundido, visando sua posterior aplicação em tribologia.

# 3.1.1. Objetivos Específicos

- ✓ Fabricar filamentos nanocompósitos de PLA/negro de fumo/alumina com diferentes proporções de nanocargas por extrusão;
- ✓ Fabricar peças pela técnica de FDM usando os filamentos de PLA/negro de fumo/alumina produzidos como matéria-prima;
- ✓ Caracterização morfológica, fisico-química, mecânica e tribológica das peças impressas;
- Avaliar o efeito das nanocargas nas propriedades dos nanocompósitos em comparação às peças de PLA puro.
# 3.2. Motivação

A impressão 3D é uma técnica capaz de desempenhar um grande papel na sociedade e nos campos de pesquisa, uma vez que permite a fabricação de novos materiais, explorando novas aplicações e aprimorando outras já existentes.

Para aprimoramento da qualidade e das propriedades de peças fabricadas por FDM, é necessário estudar e entender a relação entre as propriedades do material utilizado na fabricação, os parâmetros de processo e as propriedades das peças finais, o que não foi bastante estudado na literatura, principalmente para novos e vários tipos de materiais usados em FDM. Portanto, mais pesquisas são necessárias nessa área para o futuro.

Na literatura, não são encontrados trabalhos estudando o comportamento tribológico de materiais à base de nanocompósitos de polímero biodegradável PLA com cargas orgânicas e inorgânicas. Além disso, não são encontrados estudos da tribologia de nanocompósitos fabricados por tecnologia de impressão 3D.

A principal motivação do trabalho é a fabricação de novos materiais nanocompósitos de matriz biodegradável, pela técnica de FDM, além da melhoria das propriedades de peças finais e da falta de novos materiais em impressão 3D para utilização em aplicações tribológicas.

# Capítulo 4 - Materiais e Métodos (Parte I)

Na parte I deste capítulo será apresentada a metodologia referente a um estudo preliminar da caracterização de peças produzidas por filamento comercial de PLA para a determinação e ajuste de parâmetros otimizados da técnica de FDM.

# 4.1. Materiais

Para a fabricação das peças foi utilizado o filamento comercial de PLA, com diâmetro de 1,75 mm, na cor branca, lote 20140620-1, fabricado por e-Sun (China) e adquirido da Microbrás (Brasil).

# 4.2. Métodos

# 4.2.1. Manufatura das peças 3D de PLA

As amostras usadas neste trabalho foram modeladas com base nos corpos de prova de tração em forma de gravata tipo V determinado pela norma ASTM D638 - "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics". A Figura 11 ilustra o modelo digital CAD desenvolvido no software SolidWorks®. O modelo digital foi salvo como arquivo STL e depois fatiado em camadas no software Slic3r®. As amostras foram fabricadas usando uma impressora 3D de bancada de baixo custo (ST 3D Cloner, Microbrás, Brasil) (Figura 12).



Figura 11: Corpo de prova tipo V.

Foi utilizado um filamento de PLA comercial branco (e-Sun, China) com um diâmetro de 1,75 mm. Todas as amostras foram impressas com densidade de preenchimento de 100%, ângulos de impressão de  $\pm$  45°, temperatura do bico de impressão de 220 °C e direção de construção horizontal (plano xy). O eixo X está localizado perpendicularmente ao eixo Z e paralelo à frente da impressora.



Figura 12: Impressora 3D Cloner – Laboratório de Biopolímeros (PEMM/COPPE/UFRJ).

# 4.2.2. Planejamento de Experimentos

O delineamento experimental representa um conjunto de testes estabelecidos com critérios científicos e estatísticos, visando determinar a influência de variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo. Um experimento fatorial completo é um método amplamente usado para reduzir o número de experimentos. Essa técnica representa a principal vantagem da capacidade de estimar os fatores significativos e prever a interação entre eles em um sistema. Além disso, tem a vantagem de fornecer informações com significância estatística comprovada, geralmente com 95% de confiança (MONTGOMERY, 2013).

Nesta parte, três fatores - espessura da camada (A), velocidade de impressão (B) e direção de impressão (C)- foram estudados para analisar a influência desses parâmetros nas propriedades mecânicas e na precisão dimensional das peças de PLA. A Tabela 3 mostra as variáveis e níveis selecionados para o estudo.

Voriónaia	Unidada	Nivel beive (1)	Pontos	Nível alto
variaveis	Ulluaue	Nivel baixo (-1)	centrais (0)	(+1)
Espessura de camada (A)	mm	0,10	0,225	0,35
Velocidade de impressão (B)	mm/s	40	60	80
Direção de impressão (C)	0	0	45	90

Tabela 3 - Lista das variáveis de processo e seus níveis

Os valores dos níveis baixos e altos de cada variável foram escolhidos de acordo com o software Slic3r®. Utilizando um planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, com quatro repetições para cada combinação e três pontos centrais, foram gerados 36 experimentos. As variáveis de resposta propriedades em tração (módulo de Young, tensão máxima e alongamento na ruptura) e precisão dimensional foram investigadas de forma independente. As análises de variância (ANOVA) foram realizadas pelo software Statistica® para Windows v. 10, com nível de significância de 5%.

#### 4.2.3. Caracterização das peças de PLA

#### 4.2.3.1. Difração de Raios-X

A análise de difração de raios-X foi realizada usando um difratômetro (modelo 6000, Shimadzu) operando a uma emissão de radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,1542$ nm) a 30 kV e 30 mA, à temperatura ambiente. Os padrões de difração foram registrados na faixa de 2 $\theta$  = 5 °-40 ° a uma velocidade de varredura de 2 s<sup>-1</sup>.

### 4.2.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As superfícies de fratura dos corpos de prova retirados dos ensaios de tração foram visualizadas usando um microscópio eletrônico de varredura (modelo 6460 LV, JEOL JSM) a uma voltagem de aceleração de 15 kV. Todas as amostras foram revestidas com ouro antes da análise.

#### 4.2.3.3. Acurácia Dimensional

Este ensaio foi realizado de acordo com o método descrito por Alafaghani et al. [41]. Todas as amostras impressas foram medidas usando um paquímetro digital Vonder (PD 150) com resolução de 0,01 mm/ 0,0005". As dimensões foram comparadas com as do modelo digital projetado (Figura 13).



Figura 13: Modelo digital gravata tipo V. OL = comprimento total, OW =largura total, W = largura seção reduzida and T = espessura. Dimensões in mm.

No total, o ensaio incluiu 9 medições para cada amostra: uma medição do comprimento total (OL), três medidas da largura da seção reduzida (RSW1, RSW2, RSW3), três medidas da espessura (T1, T2, T3) e duas medições da largura total (OW1 e OW2). As múltiplas dimensões medidas foram calculadas para valores médios: W, T e OW, respectivamente. A precisão dimensional foi determinada em termos de erro relativo dimensional - DRE (Equação 2).

Erro dimensional relativo – DRE  

$$= \frac{\text{Valor projetado - Valor medido}}{\text{Valor projetado}} \times 100$$
Equação 3

#### 4.2.3.4. Propriedades Mecânicas em Tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D638 - 10, utilizando uma máquina universal de ensaios (modelo DL 3000, EMIC) com célula de carga de 1 kN e taxa de deslocamento constante de 5 mm/min. Todas as análises foram realizadas a  $23 \pm 2^{\circ}$ C e sob umidade relativa de ( $50 \pm 5$ )%. Todas as amostras foram submetidas à carga de tração paralela ao eixo x. O módulo de Young foi determinado como o coeficiente angular de uma linha obtida a partir da região linear inicial da curva tensão-deformação por uma análise de regressão linear. O coeficiente de correlação foi maior que 0,99. As regressões lineares foram realizadas pelo software Origin v. 8.5. A tensão máxima e o alongamento na ruptura também foram obtidos. Após a etapa de otimização de parâmetros de impressão, realizou-se a etapa de caracterização de nanocompósitos de PLA/alumina/negro de fumo fabricados pela técnica de modelagem de material fundido (FDM). Para a execução das análises, os corpos de prova foram fabricados utilizando os parâmetros otimizados determinados na etapa anterior.

# 4.3. Materiais

Para a fabricação dos filamentos de nanocompósitos foi utilizado PLA comercial Ingeo Biopolymer 2003D (Lote: BH0728B122) na forma de pellets com a proporção de 4% de D-isômero (Tabela 4), fabricado pela Natureworks e as cargas utilizadas foram o negro de fumo Vulcan® XC72R (lote: 3775245) (Tabela 5) e a alumina pirogênica SpectrAl® 81 (lote:3509761) (Tabela 6), ambos fornecidos pela CABOT (Brazil).

Parâmetros	
MFI, g/10 min (210°C, 2.16kg)	6
Cor	Transparente
Viscosidade relativa	3,9-4,1
Temperatura de transição vítrea (°C)	58
Temperatura de fusão (°C)	150-160
Temperatura de cristalização (°C)	100-120

Tabela 4 - Propriedades do PLA Ingeo biopolymer 2003D fabricado por NatureWorks LLC.

Características					
Aparência	Ро́				
Cor	Preto				
Absorção de umidade	Até 3%				
Densidade	1,7-1,9 g/cm <sup>3</sup> à 20°C				
Granulometria	30-60 nm				

Tabela 5 - Propriedades do negro de fumo Vulcan® XC72R (CABOT).

Tabela 6 - Propriedades da alumina pirogênica SpectrAl® 81 (CABOT).

Características					
Aparência	Pó				
Cor	Branco				
Densidade	3,6 g/cm <sup>3</sup> à 20°C				
Granulometria	15 a 20 nm				

# 4.4. Métodos

# 4.4.1. Fabricação dos nanocompósitos

Para a produção dos nanocompósitos, a matriz de PLA na forma de pellets e as nanocargas alumina e negro de fumo foram processados em uma extrusora dupla- rosca (Extrusão Brasil, Modelo DRC 22, L/D=36,4mm e D=22 mm) utilizando uma velocidade de rotação de 55 rpm. O perfil de temperatura utilizado foi ajustado baseado no perfil indicado (Tabela 7) pelo guia de processamento da ficha técnica do PLA. Anteriormente

a essa etapa, o PLA passou por um processo de secagem a 60 °C durante 2 horas em estufa e colocado em durante 20 minutos em dessecador para resfriamento.

Seção	Perfil padrão de temperatura (°C)
Zona de alimentação	45
Zona 1	140
Zona 2	190
Zona 3	200
Zona de fusão	200
Zona de saída (matriz)	190

Tabela 7 - Perfil de temperatura de extrusão.

Foram produzidos PLA puro como controle e nanocompósitos com diferentes proporções de nanocargas, totalizando a quantidade de 3% m/m de nanocargas em relação ao PLA (Tabela 8). A quantidade máxima de nanocargas no PLA foi estabelecida em 3% baseada nos trabalhos encontrados na literatura onde foram obtidos nanocompósitos com propriedades térmicas, mecânicas e tribológicas melhoradas utilizando aproximadamente, essa quantidade informada.

Nanocompósitos	Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (%)	Negro de fumo (%)	Teor total de carga (%m/m)	
PLA puro	0	0	0%	
PLAALM100	100	0	3%	
PLAALM75NF25	75	25	3%	
PLAALM50NF50	50	50	3%	
PLAALM25NF75	25	75	3%	
PLANF100	0	100	3%	

Tabela 8- Formulações dos nanocompósitos produzidos.

Após essa etapa, os pellets de nanocompósitos obtidos foram extrusados em uma mini-extrusora específica AX Plásticos (MOD: AX 16:26) (Figura 14) para fabricação de filamentos como matéria-prima para a técnica de FDM.



Figura 14 - Mini-extrusora AX Plásticos para filamentos (MOD: AX 16:26).

Os parâmetros de extrusão como velocidade da rosca, perfil de temperatura da rosca (Tabela 9), velocidade do bobinador foram ajustados para a obtenção de um filamento de em média de 1,75±0,08 mm de diâmetro (Figura 15). Foram utilizados a velocidade da rosca de 20 rpm e rotação do bobinador de 35 rpm. Anteriormente a essa etapa, o PLA puro e os nanocompósitos passaram por um processo de secagem à 60 °C durante 2 horas em estufa e colocado em durante 20 min em dessecador para resfriamento. Os filamentos obtidos foram utilizados para a fabricação tridimensional dos corpos de prova para as etapas de caracterização dos nanocompósitos.

Seção	Temperatura (°C)
Zona 1	140
Zona 2	180
Zona 3	190

Tabela 9 - Perfil de processamento na mini-extrusora.



Figura 15: Filamento nanocompósito PLAALM25NF75.

# 4.4.2. Moldagem por deposição de material fundido (FDM) dos corpos de prova

Os modelos tridimensionais CAD foram desenhados utilizando o software SolidWorks®. Para o ensaio de tração foi desenhado o modelo tipo V em forma de gravata da norma ASTM D638 - 10. Para o ensaio de tribologia, corpos de prova em forma de disco (Figura 16) nas dimensões de 8 mm de diâmetro interno; 50 mm de diâmetro externo; 5 mm de espessura foram desenhados. Após a modelagem digital, os modelos CAD foram fatiados por meio do software slic3r<sup>®</sup> para a geração do G-code a ser enviado para a impressão 3D.

As amostras para caracterização foram impressas com densidade de preenchimento de 100%, espessura da camada de 0,1 mm, velocidade de impressão de 40

mm/s e ângulos de deposição de  $\pm 45^{\circ}$ . Nota-se que as mesmas condições de impressão foram utilizadas para todas as peças. As peças foram fabricadas usando uma impressora 3D de bancada de baixo custo (ST Cloner, Microbrás, Brasil).



Figura 16: Corpo de prova de tribologia do nanocompósito PLAALM25NF75.

# 4.4.3. Caracterização dos nanocompósitos

# 4.4.3.1. Difração de Raios-X

A análise de difração de raios X foi realizada em filmes impressos com dimensões 2x2 mm e 3 mm de espessura em difratômetro de DRX (modelo 6000, Shimadzu) operando em uma radiação CuK $\alpha$  de emissão ( $\lambda = 0,1542$ nm) a 30 kV e 30 mA à temperatura ambiente. Os padrões de difração foram coletados em um intervalo de varredura de 5 ° <2 $\theta$  <40 °.

#### 4.4.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A preparação de seções finas das amostras por ultramicrotomia foi feita com o RMC PowerTome XL Cryo-Ultramicrotome. Cortes ultrafinos de 100 nm de espessura foram feitos na parte central das amostras de tração obtidas em uma máquina de impressão 3D, no plano paralelo à direção do fluxo com uma faca de diamante à temperatura de 25°C e velocidade de 3 mm/s. As seções de corte das amostras foram coletadas em uma grade de cobre de 300 malhas para análise de imagem TEM. As seções ultrafinas dos nanocompósitos foram analisadas para observar a dispersão e morfologia por microscópio eletrônico de transmissão FEI Titan <sup>™</sup> G2 80-200 com uma voltagem de 200 kV.

### 4.4.3.3. Reologia

As propriedades reológicas do PLA puro e dos nanocompósitos foram determinadas usando um reômetro Haake RS600 (Thermo Electron Co., EUA) por meio de geometria de placas paralelas com o diâmetro de 20 mm com uma abertura de 1,0 mm em três amostras de cada formulação. Determinou-se a viscosidade complexa  $\eta^*(\omega)$ , módulo de armazenamento G'( $\omega$ ) e módulo de perda G''( $\omega$ ) (usando a frequência de varredura a 180°C em uma frequência de 0,01 a 100 rad/s em ambiente de nitrogênio. A varredura de deformação de 0,1 % a 700% (1Hz) também foi realizada para determinar a faixa de viscoelasticidade linear.

#### 4.4.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras foram analisadas em um analisador termogravimétrico NETZSCH, modelo STA 409C, utilizando aproximadamente 12 mg de amostras pesadas em cadinho de platina e aquecidas entre 25 e 700 °C sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 60 mL.min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

#### 4.4.3.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de DSC foram realizadas utilizando um Calorímetro Diferencial de Varredura DSC 8000 (Perkin-Elmer). O nitrogênio foi usado como gás de purga a uma vazão de 40 mL/min. Amostras de cerca de 10 mg foram pesadas e usadas na análise. Eles foram aquecidos primeiramente de 50°C a 210°C a uma taxa de 10°C/min, a fim de eliminar a história térmica da amostra e subsequentemente resfriada rapidamente a 50°C a uma taxa de 150°C/min. O segundo ciclo de aquecimento foi conduzido usando as mesmas condições do primeiro ciclo. A partir da segunda curva do ciclo de aquecimento foi possível obter a temperatura de transição vítrea (Tg), temperatura de cristalização à frio (Tcc), a temperatura de fusão e as entalpias de fusão ( $\Delta H_f$ ) e cristalização ( $\Delta H_c$ ).

# 4.4.3.6. Propriedades Mecânicas em Tração

Os ensaios em peças impressas foram realizados de acordo com a norma ASTM D638 - 10 à uma temperatura ambiente de  $23 \pm 2^{\circ}$ C, sob uma umidade relativa de (50 ± 5)%. Os procedimentos foram executados em uma máquina universal de ensaios (EMIC, modelo DL 3000, Brasil) definindo a taxa constante de deslocamento a 1 mm/min e utilizando uma célula de carga de 5 kN. Todas as amostras foram submetidas à carga de tração paralela ao eixo x. O módulo elástico foi determinado como o coeficiente angular de uma linha obtida da região linear inicial da curva tensão-deformação por uma análise de regressão linear das amostras. O coeficiente de correlação foi maior que 0,99. As regressões lineares foram realizadas pelo software Origin 8.5. Foram utilizados cinco corpos de prova para cada formulação nessa análise.

#### 4.4.3.7. Ensaio Tribológico

As propriedades tribológicas do PLA puro e dos nanocompósitos foram investigadas usando o teste bola sobre disco com deslizando contra uma esfera de aço SAE 5210 de 10 mm de diâmetro em um caminho circular de 15 mm de raio. O ensaio foi executado em torno de 1619 m em distância deslizante a velocidades de deslizamento de 0,3 m/s sob uma carga normal de 10 N à temperatura ambiente usando uma máquina de tribômetro comercial (BRUKER-UMT) do Laboratório de Fenômenos de Superfícies (LFS) do Programa de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de São Paulo (USP). Os discos de PLA puro e de nanocompósitos apresentam uma rugosidade superficial (Ra) de aproximadamente 5 µm medida por meio da técnica de perfilometria. O método de teste foi realizado de acordo com ASTM G99-95 (Figura 17).



Figura 17: Esquema esfera sobre disco.

Antes da análise, o peso inicial dos corpos de prova do PLA puro e dos nanocompósitos foi medido. Após o teste de desgaste, os corpos de prova desgastados foram limpos com papel absorvente embebido em acetona e depois em ar seco antes de medir o peso final avaliado por uma balança analítica eletrônica (METTLER TOLEDO AB 204) com uma resolução de quatro casas decimais. A diferença no peso medido antes e depois do teste revela a perda de peso do disco durante um experimento de deslizamento particular. A taxa de desgaste específica do PLA puro e dos nanocompósitos foi calculada usando a seguinte relação (BAJPAI, 2013):

Taxa de desgaste: 
$$Ks = \frac{\Delta m}{\rho LFn} (\text{mm}^3/\text{N-mm})$$
 Equação 4

onde  $\Delta m$  é a perda de massa durante a duração do teste (g),  $\rho$  é a densidade da amostra (g/cm<sup>3</sup>), L é a distância de deslizamento (m) e Fn é a carga normal (N).

Por meio deste ensaio, permitiu-se obter os valores de coeficiente de atrito, o volume desgastado e a taxa de desgaste dos materiais avaliados. Para o cálculo de volume desgastado os corpos de prova foram medidos para cálculo da densidade e foram pesados antes e após o ensaio tribológico para obtenção da massa perdida no desgaste. Para os cálculos de volume de desgaste e taxa de desgaste foram utilizadas as Equações 5 e 6, de acordo com MENG. *et al.* (2009) e PITENIS *et al.* (2013).

(Equação 5)

$$\Delta m = \frac{md}{d}$$

Onde:

 $\Delta m$  = variação de massa durante o teste md = massa desgastada d = densidade

(Equação 6)

$$Wd = \frac{Vd \ (mm^3)}{Fn \ (N). \ d(m)}$$

Onde:

Wd = taxa de desgaste

Fn = força normal aplicada

d = distância total do curso

# 4.4.3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies de fratura de tração e as superfícies de desgaste dos discos desgastados foram analisadas usando um microscópio eletrônico de varredura (modelo VEGA 3, TESCAN) a uma tensão de aceleração de 20 kV. Todas as amostras foram revestidas com ouro (Au) antes da análise.

# Capítulo 5 - Resultados e Discussão (Parte I)

Essa etapa teve por finalidade estabelecer os melhores parâmetros de impressão das peças dos modelos dos corpos de prova a serem utilizados na tese. Portanto, o objetivo desta parte foi fornecer uma variedade de dados sobre os efeitos individuais e correlacionados da espessura da camada e da velocidade de deposição nas propriedades de tração e precisão dimensional das peças de PLA utilizando planejamento de experimentos fatorial completo 2K. Os resultados foram analisados por meio de análise de variância (ANOVA).

# **5.1. Difração de Raios-x**

As peças de PLA fabricadas com diferentes combinações de espessura da camada, velocidade de impressão e direção da impressão foram caracterizadas por difração de raios-X para estudar o efeito desses parâmetros em seu padrão de difração e cristalinidade.

Não houve alterações no padrão de difração das peças fabricadas, apesar das condições de fabricação. O difratograma (Figura 18) de todas as amostras mostrou apenas um halo amorfo centrado em torno de  $2\theta = 16^{\circ}$  referente ao PLA. Isso pode ser explicado considerando que o PLA apresenta baixa taxa de cristalização (ALLIOTA *et al.*, 2017). No processo FDM, o filamento fundido é depositado na plataforma para formar a camada inferior. Neste trabalho, a plataforma de construção foi mantida à temperatura ambiente e assim, a camada depositada resfria rapidamente.



Figura 18: Gráfico de DRX para a amostra do ponto central (EC = 0,225mm, VI = 60 mm/s e DI =  $45^{\circ}$ ).

Depois disso, uma camada de filamento polimérico, subsequente, é depositada sobre a primeira camada e depois também resfria rapidamente. O processo continua até que a peça seja completamente impressa. Neste contexto, pode-se inferir que cadeias poliméricas amorfas podem não ter tido tempo suficiente para se organizarem em regiões cristalinas, mesmo com baixa velocidade de impressão (40 mm/s), e então todas as peças permaneceram amorfas.

# 5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As seções transversais das amostras impressas foram investigadas para estudar a influência da espessura da camada, velocidade de deposição e direção da impressão na falha e resistência à tração das amostras.

A Figura 19 apresenta as imagens de MEV das superfícies das seções transversais das peças fabricadas com espessura de camada inferior, 0,10 mm (Figuras 19a-d) e direções de impressão de 0° (Figuras 19a-b) ou 90° (Figuras 19c-d) e das peças fabricadas com espessura de camada mais alta, 0,35 mm (Figuras 19e-h) e direções de impressão de 0° (Figuras 19e-f) ou 90° (Figuras 16g-h). As Figuras 19 (a, c, e, g) apresentam as micrografias em baixa ampliação e as Figuras 19 (b, d, f, h) apresentam micrografias detalhadas, representando uma região específica retirada de suas respectivas imagens. Como não foi possível verificar mudanças na seção transversal das imagens de MEV entre amostras fabricadas em velocidades diferentes, todas as imagens de MEV (Figuras 19a-h) foram retiradas de amostras fabricadas com velocidade de deposição de 40 mm/s.

A superfície fraturada das amostras exibiu um padrão rugoso, o que pode ser um indicativo de ocorrência de deformação plástica das mesmas. Além disso, pode-se inferir que a falha foi causada principalmente pela ruptura dos fios depositados em vez de fratura da ligação entre camadas. A qualidade da ligação interfacial desempenha um papel importante na microestrutura e nas propriedades mecânicas das peças resultantes.



Figura 19: Micrografias de MEV das superfícies fraturadas das peças 3D: (a-d) espessura de camada de 0.10 mm - (a, b) direção de impressão de 0° and (c, d) direção de impressão

de 90°; (e-h) espessura de camada de 0.35 mm – (e, f) direção de impressão de 0° e (g, h) direção de impressão de 90°; (a, c, e, g) baixo aumento (60x) e (b, d, f, h) micrografias detalhadas (300x).

Sendo assim, outra evidência a considerar foi que o uso de menor nível de espessura da camada (0,10 mm) produziu peças com menor porosidade intrínseca e melhores estruturadas em comparação com as fabricadas com maior nível de EC (0,35 mm), uma vez que vários blocos densos formados por camadas fundidas só podem ser visualizados nas Figuras 19a-d. Portanto, pode-se supor que as amostras produzidas com espessura de camada de 0,10 mm apresentam melhor adesão entre filamentos adjacentes e camadas depositadas. Alguns autores observaram que à medida que a espessura da camada aumenta, é necessário imprimir menos camadas para completar a peça, resultando em uma estrutura menos compacta (DOMINGOS et al., 2012), como visto nas Figuras 19e-h, pois foi possível observar a interface entre as camadas mais claramente, uma vez que não houve boa adesão entre elas. A falta de coesão em peças impressas com um nível mais alto de EC permitiu a formação de vazios maiores (Figuras 19e-h) (região circulada), que atuam como concentradores de tensão no mecanismo de fratura (SUN et al., 2008, NOURI et al., 2016). Esse tipo de morfologia, com vazios maiores podem diminuir a resistência à tração dessas peças devido à região de tensão gerada que pode atuar entre as camadas. Vazios menores em formato triangular (indicados pelas setas brancas na Figura 19b) foram visualizados em peças fabricadas com menor valor de EC (0,1 mm) para ambas as direções de impressão. Esses vazios ocorreram devido à geometria do filamento depositado e das camadas nas peças, que deixam lacunas devido à ineficiente ligação derivada da difusão incompleta das cadeias poliméricas entre os filamentos adjacentes e camadas subsequentes.

# 5.3. Acurácia Dimensional

O erro relativo dimensional para cada dimensão de todas as peças impressas foi

calculado pela Equação 3 e os resultados são apresentados na Tabela 10.

	Matriz: 2**(3-0)							
	Espessura	Velocidade	Direção	Comprimento	Largura	Espessura	Largura	
Amostras	de	de	de	total (OL)	total	(T) (%)	Seção	
1 mosti as	camada	impressão	impressão	(%)	(OW)		Reduzida	
	(mm)	(mm/s)	(°)		(%)		(W) (%)	
1	0,10	40	0	0,42	1,57	0,93	10,69	
2	0,35	40	0	0,09	1,04	0,62	12,57	
3	0,10	80	0	0,55	0,94	5,62	10,3	
4	0,35	80	0	0,29	0,73	0,62	14,4	
5	0,10	40	90	0,28	1,78	1,25	6,28	
6	0,35	40	90	0,26	0,73	7,81	6,28	
7	0,10	80	90	0,26	2,3	0,93	12,5	
8	0,35	80	90	0,58	0,1	6,7	8,8	
9 (C)	0,225	60	45	0,04	0,62	10	6,28	
10	0,10	40	0	0,44	1,88	0,62	7,86	
11	0,35	40	0	0,14	1,99	0,62	14,77	
12	0,10	80	0	0,48	0,94	6,25	5,64	
13	0,35	80	0	0,25	0,41	0,31	9,11	
14	0,10	40	90	0,28	1,25	1,25	7,23	

Tabela 10 – Erro relativo dimensional (%) para cada dimensão de todas as corridas e pontos centrais.

15	0,35	40	90	0,06	1,36	3,75	8,17
16	0,10	80	90	0,03	3,25	0,93	15,72
17	0,35	80	90	0,53	0,52	9,68	2,51
18 (C)	0,225	60	45	0,31	0,02	10	7,54
19	0,10	40	0	0,40	1,15	5,00	5,66
20	0,35	40	0	0	2,62	1,25	15,09
21	0,10	80	0	0,47	0,94	6,25	6,63
22	0,35	80	0	0,23	0,94	0,62	8,8
23	0,10	40	90	0,15	2,3	2,81	9,43
24	0,35	40	90	0,28	0,41	6,87	6,6
25	0,10	80	90	0,04	1,78	0,62	5,34
26	0,35	80	90	0,48	0,83	6,56	11
27 (C)	0,225	60	45	0,25	0,52	10,31	5,97
28	0,10	40	0	0,2	2,72	0,62	10,69
29	0,35	40	0	0	1,15	0,93	15,09
30	0,10	80	0	0,50	0,83	6,25	5,97
31	0,35	80	0	0,14	1,88	1,25	10,69
32	0,10	40	90	0,17	0,94	0,31	5,03
33	0,35	40	90	0,33	0,62	8,12	7,23
34	0,10	80	90	0,22	3,04	1,25	13,83
35	0,35	80	90	0,53	0,62	5,31	4,71
36 (C)	0,225	60	45	0,15	0,52	10,31	4,08

Os valores medidos de espessura (T) e largura de seção reduzida (W) foram superiores aos valores projetados e dessa forma, estão em módulo na Tabela 10. No caso de W, o valor excedido em relação ao projetado pode estar relacionado à pequena largura dessa região. Devido à pequena largura, os filamentos depositados foram prensados em um espaço pequeno e, consequentemente, foram observadas áreas com preenchimento exacerbado para todas as amostras. Portanto, a largura da seção reduzida apresentou maiores valores de erro dimensional em relação às demais medidas avaliadas. A altura da peça deve apresentar um número inteiro de espessuras de camadas para obter peças com pequenos desvios negativos de espessura (T). Neste trabalho, apenas o uso de EC de 0,1 mm permitiu obter peças com número inteiro de EC para espessura (T). Apesar disso, também foi observado um desvio para peças fabricadas com EC de 0,1 mm. O desvio dimensional no eixo Z pode estar relacionado às propriedades térmicas do material de impressão, que afetam a ligação interfacial camada-camada nas amostras. Além disso, a presença de descontinuidades na microestrutura das peças também pode afetar a adesão interfacial entre as camadas depositadas e, assim, contribuir para o aumento da espessura (SUN et al., 2008).

Ao contrário de W e T, é importante destacar que as dimensões relativas aos eixos x e y (comprimento total (OL) e largura total (OW) de todas as peças impressas encontraram-se de acordo com as dimensões do modelo digital, apresentando apenas pequenas variações (menos de 3%). Essas dimensões estão relacionadas à precisão de posicionamento e ao diâmetro do bico de extrusão, o que significa que essas dimensões não dependem da ligação entre camadas e da construção do eixo z das peças (SUN *et al.*, 2008, ALAFAGHANI *et al.*, 2017).

Neste trabalho, os gráficos de Pareto (Figura 20a-d) da ANOVA mostraram que as variáveis de FDM avaliadas apresentaram efeito individual nas dimensões estudadas.

80

Por exemplo, a espessura de camada apresentou efeito individual apenas para largura total e espessura. A velocidade de impressão apresentou efeito individual no comprimento total e espessura e a direção de impressão para espessura e largura de seção reduzida.

Além disso, a maioria dos efeitos de interações entre as variáveis apresentaram influência em todas as dimensões dos erros relativos. Dessa forma, nenhuma variável estudada do método de Moldagem por Deposição de Material Fundido pode ser descartada na avaliação dimensional.



Figura 20: Gráficos de Pareto para as respostas de acurácia dimensional. (a) Comprimento total, (b) largura total, (c) espessura e (d) largura da seção reduzida. Alguns estudos mostraram que uma espessura menor da camada produz valores de erro mais baixos. Isso pode ser atribuído ao fato de que a espessura da camada menor permite uma melhor qualidade de ligação entre as camadas devido à maior facilidade de difusão molecular e randomização das cadeias poliméricas através da interface em comparação com as camadas mais altas (SUN *et al.*, 2008, ALAFAGHANI *et al.*, 2017).

Para a velocidade de impressão vale ressaltar que valores típicos de VI variam de 40 mm/s a 80 mm/s (ALAFAGHANI *et al.*, 2017). Este trabalho mostrou que alterações na VI, mesmo no intervalo mencionado acima, promoveram alterações na precisão dimensional. Segundo ALAFAGHANI (2017), a explicação para a influência da velocidade de impressão se deve a uma transferência de calor diferenciado ou a um gradiente de temperatura desenvolvido ao imprimir em velocidades diferentes. Alguns trabalhos relatam que a precisão dimensional é afetada pela direção da impressão (DI), mas não há padrões de como a direção da impressão afeta o erro nas dimensões. Isso pode ser explicado pela diferença na precisão de posicionamento do bico extrusor da impressora 3D (ALAFAGHANI *et al.*, 2017).

Embora exista consenso no fato de que os parâmetros de impressão tenham impacto direto na acurácia dimensional das peças produzidas por FDM, ainda há uma disparidade nos resultados publicados relacionados à melhoria da qualidade das peças impressas (CALIGNANO *et al.*, 2017, GOMEZ-GRAS *et al.*, 2018). Várias tentativas foram feitas para melhorar a precisão das peças e acabamento da superfície pelo ajuste adequado dos parâmetros do processo por vários pesquisadores. Nenhum desses parâmetros de processo FDM avaliados pode ser ignorado ao avaliar a acurácia dimensional.

# 5.4. Propriedades mecânicas em tração

A Tabela 11 e a Tabela 12 mostram, respectivamente, os valores da resposta à tração e os resultados da análise ANOVA usados para avaliar a significância dos parâmetros de impressão (espessura da camada, velocidade de impressão e direção da impressão) nas respostas estudadas (módulo de Young, tensão máxima e alongamento na ruptura). Os parâmetros que afetam estatisticamente as variáveis de resposta para um valor p menor que 0,05 foram destacados em negrito na Tabela 11.

Tabela 11 - Propriedades em tração do planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup>.

Amostras	Matriz: 2**(3-0)						
Ī	Espessura	Velocidade	Direção de	Módulo de	Tensão	Alongamento na	
	de camada	de impressão	impressão(°)	Young (GPa)	Máxima	Ruptura (%)	
	(mm)	(mm/s)			(MPa)		
1	0,10	40,0	0	1,84	56,48	3,0	
2	0,35	40,0	0	1,68	44,97	2,3	
3	0,10	80,0	0	1,72	47,31	2,9	
4	0,35	80,0	0	1,65	49,8	2,6	
5	0,10	40,0	90	1,72	45,26	2,7	
6	0,35	40,0	90	1,64	46,91	2,9	
7	0,10	80,0	90	1,73	45,41	2,3	
8	0,35	80,0	90	1,59	45,36	2,8	
9 (C)	0,225	60,0	45	1,75	56,9	3,3	
10	0,10	40,0	0	1,72	51,36	2,8	
11	0,35	40,0	0	1,66	46,67	2,5	

12	0,10	80,0	0	1,84	50,05	3,2
13	0,35	80,0	0	1,68	48,04	2,6
14	0,10	40,0	90	1,75	46,49	2,6
15	0,35	40,0	90	1,64	43,55	3,0
16	0,10	80,0	90	1,82	43,86	2,2
17	0,35	80,0	90	1,53	45,11	3,0
18 (C)	0,225	60,0	45	1,77	58,11	3,2
19	0,10	40,0	0	1,74	53,46	2,7
20	0,35	40,0	0	1,68	46,11	2,5
21	0,10	80,0	0	1,87	51,13	3,0
22	0,35	80,0	0	1,66	46,87	2,6
23	0,10	40,0	90	1,78	46,97	2,7
24	0,35	40,0	90	1,65	46,29	2,9
25	0,10	80,0	90	1,92	48,57	2,4
26	0,35	80,0	90	1,6	49,48	3,0
27 (C)	0,225	60,0	45	1,75	57,64	3,2
28	0,10	40,0	0	1,8	56,65	2,9
29	0,35	40,0	0	1,68	45,54	2,4
30	0,10	80,0	0	1,77	48,45	2,8
31	0,35	80,0	0	1,65	49,69	2,7
32	0,10	40,0	90	1,85	51,8	2,8
33	0,35	40,0	90	1,63	45,83	2,9

34	0,10	80,0	90	1,68	41,92	2,1
35	0,35	80,0	90	1,62	43,69	2,6
36 (C)	0,225	60,0	45	1,76	57,78	3,3

Tabela 12 - Análise de variância (ANOVA) para as propriedades em tração.

	Respostas (valor $p < 0.05$ )		
	Módulo de Young	Tensão	Alongamento na
Fatores	(GPa)	máxima	ruptura (%)
		(MPa)	
EC	0,000	0,001	0,764
VI	0,658	0,097	0,237
DI	0,103	0,000	0,372
EC*VI	0,151	0,000	0,011
EC*DI	0,191	0,007	0,000
VI*DI	0,477	0,986	0,000
EC*VI*DI	0,708	0,086	0,081
Curvatura	0,108	0,000	0,340
$R^{2}(\%)$	73,09	84,82	88,67
R <sup>2</sup> ajustado (%)	65,12	80,32	85,31

Avaliando cada variável do processo, individualmente, os resultados mostraram que a espessura da camada (EC) teve um efeito significativo no módulo de Young e na tensão máxima, exceto no alongamento na ruptura. A velocidade de impressão (VI) não teve efeito significativo nas respostas à tração. Além disso, a direção de impressão (DI) teve apenas efeito significativo na tensão máxima. Os resultados também indicaram que a interação entre os parâmetros de impressão teve um efeito significativo na tensão máxima e no alongamento na ruptura. Os resultados da ANOVA permitiram concluir que todas as variáveis do processo apresentam efeito significativo nas respostas à tração e nenhuma delas pode ser ignorada na fabricação e avaliação de propriedades mecânicas de peças 3D. A espessura da camada (EC) e a direção de impressão (DI) apresentaram o maior efeito em todas as respostas mecânicas à tração, uma vez que esses parâmetros apresentaram o menor valor p.

As superfícies de resposta para o módulo de elasticidade, tensão máxima e o alongamento na ruptura são mostrados na Figura 21a-f.



Figura 21: Superfícies de resposta para as propriedades em tração (a) módulo de Young, (b) tensão máxima e (c) alongamento na ruptura.

Levando em consideração mais de uma variável de resposta, é importante encontrar os valores operacionais ideais das variáveis independentes (parâmetros de impressão) que atendam simultaneamente a todos os requisitos para as variáveis dependentes (propriedades em tração), de forma a encontrar condições otimizadas para todas as respostas à tração ou pelo menos mantê-las em faixas desejáveis. Como a espessura da camada foi a variável do processo que teve o efeito mais significativo nas propriedades de tração, os gráficos foram construídos usando o eixo da espessura da camada versus os demais eixos das variáveis (ou seja, velocidade de impressão e direção da impressão).

Os gráficos da superfície de resposta mostraram que um valor menor da espessura da camada promoveu a obtenção de peças com maior valor de módulo de Young, usando qualquer valor de velocidade de deposição e direção de impressão, uma vez que as linhas coloridas são praticamente paralelas ao eixo VI e DI (Figura 18a-b). Analisando a superfície de resposta da tensão máxima foi possível verificar que menores valores de espessura da camada, velocidade de impressão e direção da impressão (Figura 21c-d) devem ser usados para obter peças 3D com maior resistência mecânica. Considerando o alongamento na ruptura, não foi possível obter uma região ótima de escolha das variáveis do processo, uma vez que os melhores valores de alongamento na ruptura puderam ser encontrados usando diferentes valores de combinação dos parâmetros de impressão. Este resultado mostrou que, para o alongamento na ruptura, o efeito da anisotropia não era evidente, o que significa dizer que o corpo de prova de tração pode ser impresso em qualquer direção, a fim de obter valores mais altos dessa propriedade. Além disso, uma vez que é importante encontrar as condições otimizadas, os menores valores de EC, VI e DI podem ser usados na fabricação das peças para a obtenção de melhores propriedades em tração. Foi possível concluir que os menores valores de espessura da camada, velocidade de impressão e direção da impressão (ou seja, 0,10 mm, 40 mm/s e 0°, respectivamente) podem ser utilizados como uma faixa otimizada de valores para melhores propriedades mecânicas nas peças de PLA fabricadas por FDM. Esse resultado foi corroborado pela análise de MEV, uma vez que foram observadas peças mais densas

88

para aquelas fabricadas com valores mais baixos de parâmetros de impressão (Figura 21ab), o que diminui o efeito anisotrópico das peças, permitindo a obtenção de peças com melhores respostas à tração.

Os gráficos de efeitos de interação para todas as respostas mecânicas de tração são mostrados na Figura 22a-c.



Figura 22: Gráficos de efeito de interação para (a)módulo de Young, (b) tensão máxima e (c) alongamento na ruptura.

Foi possível observar que a Figura 22a-c corroborou as superfícies de resposta de todas as propriedades em tração (Figura 21a-f), uma vez que revelou que as propriedades mecânicas de tração das peças de PLA podem ser otimizadas usando valores mais baixos de variáveis de processo (ou seja, EC = 0,10 mm, VI = 40 mm/s e DI = 0°,

respectivamente). No gráfico de efeitos de interação para módulo de Young (Figura 22a), foi evidente que apenas a espessura da camada influenciou na rigidez das peças impressas, como mostraram os resultados da ANOVA. Valores baixos de espessura da camada geraram peças mais rígidas do que as peças fabricadas com valores mais altos de EC.

Para a tensão máxima (Figura 22b) foi possível observar que a resistência mecânica atingiu o valor mais alto para peças fabricadas com os menores valores de EC, VI e DI. As linhas de espessura da camada (ambos os níveis, 0,10 e 0,35 mm) não são paralelas (ou seja, elas interceptam), indicando uma interação entre as variáveis do processo, conforme observado pelos resultados da ANOVA (Tabela 11). Além disso, não foi observado um comportamento absoluto das variáveis do processo de forma a obter os melhores valores de alongamento na ruptura, conforme fundamentado na análise ANOVA. Embora tenha sido observada uma barra de erro grande para as variáveis de resposta (especialmente o módulo de Young), foi apenas uma questão de escala, uma vez que para as três propriedades em tração o maior coeficiente de variação foi inferior a 6%.

Considerando a literatura, verificou-se que não há consenso sobre o efeito da espessura da camada sobre a resistência à tração de peças de PLA e outros polímeros. Alguns autores revelam que valores menores da espessura da camada produzem peças com maior coesão entre as camadas, devido ao aumento do contato da superfície entre os filamentos depositados, uma vez que estes são comprimidos um contra o outro com um consequente aumento dos mecanismos de transporte de calor, que favorecem o crescimento da coesão entre camadas. Dessa forma, pode-se esperar uma melhoria nas propriedades mecânicas (TSOUKNIDAS *et al.* (2016), GOMEZ-GRAS *et al.*, 2018). Por outro lado, outros autores afirmam que, com valores de espessura de camada maiores, é necessário um número menor de camadas para construir a peça, resultando em menor número de interfaces entre os filamentos depositados. Portanto, leva a uma menor

distorção da peça e menor quantidade de ciclos térmicos, melhorando assim as propriedades mecânicas da peça construída (CARNEIRO *et al.*, 2015, CHACÓN *et al.*, 2017, MOHAMED *et al.*, 2017). A natureza da estrutura em camadas das peças impressas e a adesão entre as camadas têm um impacto considerável nas propriedades mecânicas. Neste trabalho, valores mais baixos de espessura da camada (0,10 mm) promoveram melhor resposta à tração. Esse resultado pode ser associado aos resultados do MEV, pois peças fabricadas com menor valor de EC geraram peças com menor número de vazios entre camadas e melhor estruturação (Figuras 19a-d) e, consequentemente, essas amostras apresentaram melhores propriedades de tração.

Este trabalho mostrou que qualquer valor da velocidade de impressão associado a valores mais baixos de espessura da camada pode ser usado para obter valores mais altos do módulo de Young. Para a resposta tensão máxima os valores mais baixos de VI devem ser utilizados para obter valores mais altos de resistência à tração e para valores mais altos de alongamento na ruptura, não foi possível observar um valor ótimo para esse parâmetro do processo, pois algumas combinações de parâmetros do processo foram verificadas como ótimas. Uma explicação para o uso de valores mais baixos de velocidade de impressão para obter maior resistência à tração é o fato de que o uso de menor velocidade de deposição promove melhor compactação das camadas depositadas no processo de impressão e, consequentemente, melhor qualidade de ligação entre os filamentos adjacentes devido ao mecanismo de fluxo viscoso que permite a difusão molecular das cadeias poliméricas através da interface. Uma explicação para isso é que o material fundido expulso do bico se espalhará pelos espaços e fluirá e, então, preenchendo os inúmeros vazios e tornando a peça estruturalmente mais resistente (SOOD *et al.* 2012, MOHAMED *et al.*, 2017).
Uma variedade de direções de impressão pode ser encontrada em alguns estudos. A resistência à tração é altamente dependente da direção da impressão. Os corpos de prova de tração mais utilizados são o preenchimento angular de  $0^{\circ}$  (longitudinal),  $\pm 45^{\circ}$ e 90° (transversal) em comparação com o eixo axial (MOHAMED, 2015, CHACÓN et al., 2017). Na literatura, muitos trabalhos mostram que há uma tendência a obter maior resistência mecânica em peças 3D para aquelas fabricadas na direção longitudinal (isto é, alinhadas com a direção de tração), uma vez que os filamentos depositados são puxados até cederem quando esticados e, então, ocorre separação do material no plano que é normal à direção da carga (ONWUBOLU & RAYEGANI, 2014, CHACÓN et al., 2017). Alguns trabalhos usando o PLA relatam uma redução de 8 a 16% da resistência à tração de amostras transversais (90°) em comparação com as longitudinais (45°). Isso pode ser explicado pelo fato de parte da carga de tração ser absorvida pelas superfícies de ligação entre as camadas, que são mais fracas e mais tendenciosas ao rompimento. Neste trabalho, a análise da superfície de resposta (Figura 21) revelou que as amostras de PLA exibiram uma anisotropia notável, uma vez que a direção da impressão afetou significativamente as propriedades de tração. Observou-se que o conjunto de amostras com orientação de 0° apresentou as melhores propriedades. Isso pode ser explicado pela tensão aplicada alinhada com a direção da impressão que permite minimizar problemas relacionados à adesão entre filamentos pertencentes à mesma camada, uma vez que as interfaces entre os filamentos vizinhos são paralelas à força aplicada, não sendo submetidas a forças de tração (CARNEIRO et al., 2015, CHACÓN et al., 2017, TRONVOLL et al., 2018). Além disso, valores mais baixos da direção da impressão resultam em uma deformação reduzida das amostras e, consequentemente, em peças 3D com maior resistência à tração (ONWUBOLU & RAYEGANI, 2014).

Para a análise da precisão dimensional, pode-se considerar que foi alcançada uma boa precisão dimensional nos eixos X e Y para todas as peças impressas, uma vez que foi observada pequena variação entre as dimensões impressas e projetadas (menos de 3%). Concluiu-se também que todos os parâmetros do processo FDM avaliados (ou seja, espessura da camada, velocidade de deposição e direção da impressão) e suas interações afetaram todas as dimensões dos erros relativos.

A análise dos resultados experimentais possibilitou compreender a importância da determinação dos parâmetros ótimos de impressão nas propriedades mecânicas de amostras fabricadas pelo método FDM. O planejamento fatorial completo mostrou que valores mais altos do módulo de Young, tração máxima e alongamento na ruptura das amostras de PLA foram obtidos com valores mais baixos de espessura da camada (0,10 mm), velocidade de impressão (40 mm/s) e direção de impressão (0°). Também foi observado que a EC apresentou o efeito mais significativo nas propriedades de tração. No entanto, é necessário considerar todas as variáveis de processo para obter um valor ótimo dessas propriedades para as peças do PLA.

Em conclusão, pode-se sugerir que peças de PLA amorfo com poucos vazios entre as camadas, resistência mecânica e boa precisão dimensional (0,36% em média), podem ser produzidas usando espessura de camada de 0,10 mm, velocidade de impressão de 40 mm/s e direção de impressão de 0°. Além disso, também foi observado que utilizando valores mais baixos dos parâmetros de impressão, foram geradas peças mais densas, o que diminui o efeito anisotrópico e, consequentemente, foram obtidas peças com melhores propriedades em tração.

A confiabilidade da análise estatística foi validada pela comparação dos valores previstos com os experimentalmente obtidos para um determinado conjunto de parâmetros. Apesar da disparidade encontrada na literatura sobre os valores otimizados das variáveis de impressão, este trabalho mostrou que o uso de valores mais baixos de EC, VI e DI permitiu obter peças com melhores propriedades mecânicas e dimensionais. Os valores otimizados encontrados foram utilizados para a fabricação dos nanocompósitos em 3D na 2ª parte do trabalho.

# Capítulo 5 - Resultados e Discussão (Parte II)

Esta parte do trabalho apresentará os resultados relacionados à caracterização dos nanocompósitos e estudo do efeito das nanocargas alumina e negro de fumo na matriz de PLA.

## 5.5. Difração de raios-x

Não foram observadas alterações no padrão de difração das peças fabricadas, apesar da adição de alumina e negro de fumo (Figura 23).



Figura 23: Difratrogramas de raios-X dos nanocompósitos.

Os difratogramas de todas as amostras mostraram apenas um halo amorfo centrado em torno de  $2\theta = 16^{\circ}$  relacionado ao PLA. Isso pode ser explicado considerando que o PLA apresenta baixa taxa de cristalização (FARID *et al.*, 2018). No processo FDM, filamento fundido é depositado na plataforma de construção para formar a camada inferior. Neste trabalho, a plataforma de construção foi mantida à temperatura ambiente. Assim, a camada depositada resfria rapidamente. Depois disso, uma subsequente camada de nanocompósito polimérico é depositada sobre a primeira camada e depois resfria rapidamente. O processo continua até que as peças sejam completamente impressas. Assim, pode-se inferir que moléculas do polímero não tiveram tempo suficiente para se organizarem em regiões cristalinas, apesar da adição de nanopartículas.

## 5.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 24a-c apresenta micrografias de MET dos nanocompósitos. A Figura 24a está relacionada à amostra de PLAALM100, a Figura 24b está relacionada à amostra de PLACB100 e a Figura 24c mostra a micrografia do nanocompósito de PLAALM25CB75.



Figura 24: Imagens de MET para os nanocompósitos (a) PLAALM100, (b) PLANF100 e (c) PLAALM25NF75.

Foi possível observar que as nanopartículas de  $Al_2O_3$  no nanocompósito PLAALM100 (Figura 24a) apresentam morfologia com faces planas, que é semelhante à observada para óxidos metálicos na literatura (BENYKHLEF *et al.*, 2016). Esta imagem também mostrou que as nanopartículas de alumina formaram alguns aglomerados nanométricos, que são homogeneamente distribuídos na matriz polimérica. Assim, podese sugerir que as nanopartículas de alumina estão finamente dispersas na matriz de PLA.

Na Figura 24b, observou-se que aglomerados foram formados por nanopartículas esféricas individuais características do negro de fumo. A estrutura do tipo cacho típico de

agregado de partículas redondas de negro de carbono foi evidente (indicada pela seta) (FILIZGOK *et al.*, 2018). A Figura 24c exibiu partículas com faces planas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NF na matriz de PLA (indicada pela seta). Pode-se observar que nanopartículas de alumina são adsorvidas na superfície dos aglomerados de negro de fumo. Esse comportamento também foi observado em outros trabalhos (RAHMANA *et al.*, 2018; YINA *et al.*, 2018). No nanocompósito PLAALM25NF75, as nanopartículas de alumina parecem estar mais dispersas do que na matriz PLAALM100. Apesar da formação de estruturas aglomeradas nas amostras, o tamanho das partículas (<200 nm) confirma a obtenção de compósitos nanoestruturados. Além disso, foi observada uma boa distribuição das nanopartículas na matriz de PLA.

#### 5.7. Reologia

Compreender as propriedades reológicas é essencial para determinar as condições de processamento para extrusão de polímeros, além de grande relevância para determinar o equilíbrio ideal entre as melhorias nas propriedades dos produtos extrusados e a processabilidade dos materiais. Neste trabalho, para misturar partículas duras com polímero, nanocompósitos de PLA foram processados sob altas temperaturas e altas taxas de cisalhamento, principalmente devido à considerável diferença de densidades. A determinação das propriedades reológicas do sistema é importante, uma vez que a adição de partículas sólidas em um polímero fundido pode modificar o comportamento viscoelástico, a viscosidade e a elasticidade do sistema.

A Figura 25a-b mostra as curvas (G 'ou G "versus frequência angular) obtidas para as amostras de PLA puro e nanocompósitos a 180°C. O módulo de armazenamento (G') é uma função reológica sensível relacionada às mudanças estruturais dos nanocompósitos (AUMNATE *et al.*, 2019). Além disso, o módulo de armazenamento (G') no regime de baixa frequência ( $\omega$ ) é significativamente dependente da adição de cargas, uma vez que a propriedade reológica no regime de baixo  $\omega$  reflete o relaxamento e o movimento de todas as cadeias poliméricas (GONG *et al.*, 2014).



Figura 25: Curvas de testes de varredura de frequência de PLA puro e nanocompósitos: (a) módulo de armazenamento; (b) módulo de perda.

A partir dos testes reológicos foi observado que para todas as amostras ambos os módulos aumentam com a frequência, denotando um comportamento viscoelástico típico. As amostras exibiram efeito viscoso predominante sobre o efeito elástico uma vez que G">G' (Figura 26).



Figura 26: Gráficos de comparação entre G' e G" para o PLA puro e os nanocompósitos.

A adição de negro de fumo à matriz polimérica aumentou a viscosidade do sistema, provavelmente devido à perturbação das linhas de fluxo e restrição da mobilidade das cadeias poliméricas. Isso pode ser demonstrado pela mudança na propriedade reológica dinâmica dos nanocompósitos poliméricos com maior teor de negro de fumo.

O G' de baixa frequência aumenta por meio da adição de cargas de negro de fumo gerando uma adesão mais forte com a matriz de PLA. Isso pode ser explicado pela interação entre os complexos de oxigênio adsorvidos quimicamente (isto é, ácidos carboxílicos, grupos fenólicos, quinônicos ou lactônicos) presentes no negro de fumo e os grupos hidroxila terminais do PLA durante a fusão no processamento (WU *et al.*, 2015, DELGADO *et al.*, 2016). Outra hipótese para este resultado, trata-se da melhor dispersão das nanocargas de negro de fumo na matriz de PLA em relação as nanocargas de alumina. Ao contrário, foi observado uma diminuição de G' pela adição de nanopartículas de alumina (PLAALM100), indicando maior movimento das cadeias de PLA. Uma vez que nenhum tratamento de superfície de alumina foi realizado, uma fraca interação entre a matriz e a nanocarga pode ser observada. Além disso, notou-se que a inclinação terminal da curva G'-ω mudou para PLA puro em frequências mais altas. Provavelmente, o movimento de deslizamento entre as moléculas de PLA pode ser prejudicado em uma escala de tempo curta.

A mudança da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da frequência de deformação do PLA e seus nanocompósitos é apresentada na Figura 27. O PLA puro apresentou comportamento não newtoniano na faixa de baixa frequência e este comportamento permaneceu o mesmo com adição de alumina e negro de fumo. Todas as curvas indicaram uma diminuição na viscosidade com o aumento da frequência de deformação. Os nanocompósitos exibiram um comportamento de baixo cisalhamento em altas frequências angulares devido à orientação das macromoléculas e diminuição na quantidade de emaranhamentos (RIGHETTI *et al.*,2019). Além disso, maior viscosidade foi observada para os nanocompósitos com maior teor de negro de fumo. O maior valor foi obtido para o nanocompósito PLAALM25NF75 provavelmente devido ao efeito sinérgico entre as nanocargas, o que pode ser explicado pela interação mais forte entre o negro de fumo e a matriz de PLA e a adsorção de nanopartículas de alumina na superfície do NF, como já mencionado.



Figura 27: Viscosidade complexa para o PLA puro e nanocompósitos.

# 5.7. Análise Termogravimétrica (TGA)

As temperaturas de degradação do PLA puro e de seus nanocompósitos são apresentadas na Tabela 13, que apresenta os valores obtidos para temperatura de degradação inicial ( $T_{onset}$ ), temperatura da taxa máxima de degradação ( $T_d$ ) e temperatura de degradação final (T<sub>endset</sub>), parâmetros medidos pelas curvas TG e DTG (Figuras 28 e 29).

Amostras	Tonset(°C)	T <sub>endset</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Resíduo (%)
PLA puro	337	391	360	0,9
PLAALM100	347	390	374	2,7
PLAALM75NF25	348	393	376	3,4
PLAALM50NF50	355	395	381	3,6
PLAALM25NF75	363	397	386	3,5
PLANF100	364	404	385	4,2

Tabela 13 – Análise termogravimétrica dos nanocompósitos.



Figura 28: Curvas de TG dos nanocompósitos.



Figura 29: Curvas de DTG dos nanocompósitos.

Em todas as curvas, apenas um estágio de degradação térmica variando de 337°C a cerca de 404°C foi observado. Esse estágio pode ser atribuído à perda de massa do PLA como resultado da clivagem hidrolítica das ligações éster (CAMPOS *et al.*, 2015, GORRASI & PANTANI, 2018).

A Tabela 13 mostrou que a adição de alumina e negro de fumo na matriz de PLA afetou a estabilidade térmica dos nanocompósitos. A adição de ambas as nanopartículas aumentou a temperatura de degradação térmica, conforme já observado por outros autores quando alumina e negro de fumo foram usados separadamente (KHUN *et al.*, 2018; LULE & KIM, 2018, SILVA *et al.*, 2019). Pode-se observar que a adição de alumina pura aumentou a estabilidade térmica em torno de 14°C, enquanto a adição de negro de fumo puro resultou em um aumento de cerca de 25°C. O aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos pode estar relacionado ao efeito de isolamento térmico da alumina ou efeito dissipador de calor do NF.

Além disso, conforme já demonstrado pela análise reométrica, parece haver um efeito sinérgico entre as nanopartículas de alumina e negro de fumo para a formulação PLAALM25NF75, uma vez que apresentou a maior estabilidade térmica. Um teor adequado de negro de fumo na matriz polimérica promoveu maior estabilidade térmica dos nanocompósitos em comparação com a matriz pura e outros nanocompósitos. Podese concluir que a adição de negro de fumo promoveu maior efeito na estabilidade térmica do que a nanocarga de alumina.

#### **5.8.** Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O comportamento de fusão e cristalização do PLA puro e seus nanocompósitos foram acompanhados usando análise DSC ao longo de dois ciclos de aquecimento, em que a história térmica das amostras foi apagada no primeiro ciclo de aquecimento.

A Figura 30 mostra as curvas de DSC do PLA puro e dos nanocompósitos obtidos no segundo ciclo de aquecimento. Os resultados correspondentes para cada amostra analisada estão tabulados na Tabela 14. É importante notar que durante o ciclo de resfriamento (não mostrado), nenhum fenômeno de cristalização foi observado para o PLA puro e seus nanocompósitos. Houve apenas uma mudança na linha de base devido à temperatura de transição vítrea.



Figura 30: DSC do Segundo ciclo de aquecimento do PLA puro e nanocompósitos.

Nas curvas DSC do segundo aquecimento (Figura 30), foi possível observar três transições para o PLA puro e todos os nanocompósitos: a temperatura de transição vítrea (Tg) em torno de 60°C, um evento exotérmico correspondente à temperatura de cristalização à frio (Tcc) e, finalmente, um evento endotérmico relacionado à temperatura de fusão (Tm). Uma quarta transição também pode ser observada, principalmente em curvas DSC de nanocompósitos com maior teor de negro de fumo (PLAALM50CB50, PLAALM25CB75 e PLACB100): um pequeno pico exotérmico, que apareceu antes dos picos de fusão duplos.

A amostra de PLA puro mostrou uma transição de segunda ordem (Tg) clara a 60°C, após a qual passa por um estágio de cristalização à frio em Tcc<sub>1</sub> = 110,4°C e, em seguida, dois estágios de fusão (Tm<sub>1</sub> e Tm<sub>2</sub>) a 149,1 e 152,6°C, respectivamente. Esse comportamento também foi observado por KAYGUSUZ & ÖZERINÇ (2019) e ABDULKHANI *et al.* (2015).

Parâmetros de DSC						
Amostras	Tg	Тсс	ΔНсс	$Tm_1$	Tm <sub>2</sub>	$\Delta H_{f}$
PLA puro	60,6	110,4	29,9	149,1	152,6	30,9
PLAALM100	59,9	109,8	27,3	148,9	157,6	33,6
PLAALM75NF25	59,8	112,6	31,3	149,8	157,9	32,6
PLAALM50NF50	60,1	124,3	29,1	153,0	157,6	30,9
PLAALM25NF75	60,5	125,0	29,4	153,4	157,9	29,5
PLANF100	60,2	125,5	28,9	153,4	157,9	28,9

Tabela 14 – Transições térmicas do 2º ciclo de aquecimento dos nanocompósitos.

Não houve diferença significativa na temperatura de transição vítrea (Tg) do PLA puro e dos nanocompósitos. Isso pode indicar que a incorporação de alumina e negro de fumo na matriz de PLA não afetou o início do movimento coordenado das moléculas de polímero na fase amorfa.

Uma temperatura de cristalização a frio (Tcc) observada para o PLA puro e os nanocompósitos está relacionada ao fato de que as cadeias de PLA adquirem mobilidade razoável para se separarem da fase amorfa e se reorganizarem em cristalitos 3-D ordenados (FARID, 2018). O pico exotérmico observado na vizinhança da fusão é devido ao mecanismo de recristalização na fusão de cristalitos formados precocemente. PAN & INOUE (2009) relata que a transição exotérmica anterior ao pico de fusão é devido à transformação do cristal da forma  $\alpha$ ' na forma  $\alpha$  após o aquecimento, enquanto outros autores relatam que o pico de recristalização indica que os cristalitos previamente formados não assumiram a forma de cristal  $\alpha$  ortorrômbico estável, em geral (FARID, 2018, KAYGUSUZ & ÖZERINÇ, 2019).

De acordo com a literatura, o PLA pode cristalizar em duas formas, as formas  $\alpha$  e  $\alpha$ '. A temperatura de cristalização à frio mais alta (Tcc> 130 °C) induz a formação da

forma  $\alpha$ , enquanto uma Tcc baixa (80 °C <Tcc <110 °C) leva à formação da forma  $\alpha'$ (forma  $\alpha$  desordenada). No intervalo 110 °C <Tcc <130 °C, as formas  $\alpha \in \alpha$  'coexistem. Os valores medidos da temperatura de cristalização a frio (Tcc) ficaram na faixa de 110,4-125,5°C para o PLA puro, que estavam de acordo com as medidas anteriores e seus nanocompósitos, indicando que as formas  $\alpha \in \alpha'$  coexistem (COURGNEAU *et al.*, 2012, KAYGUSUZ & ÖZERINÇ, 2019). O nanocompósito produzido com 100% de alumina (PLAALM100) e PLA puro apresentou Tcc semelhante. No entanto, conforme a quantidade de negro de fumo aumenta os valores de Tcc também aumentam. Isso pode estar relacionado ao comprometimento da mobilidade da cadeia de PLA causada pelo negro de fumo, conforme já discutido na análise reométrica. Assim, uma temperatura mais alta é necessária para fornecer energia suficiente às cadeias de PLA amorfas para permitir sua difusão na estrutura de cristal ordenada. Além disso, um aumento na área do pico de recristalização para os nanocompósitos de maior teor de negro de fumo também pode ser observado. Isso pode ser atribuído à hipótese de que o negro de fumo promove o crescimento da quantidade de cristais na forma  $\alpha$  estável.

As amostras mostraram um pico duplo endotérmico distinto (temperatura de fusão) explicado pela existência de duas formas de cristais (α e α'). Este pico endotérmico duplo é típico em poliésteres (SILVA *et al.*, 2019) e é atribuído à formação de cristais pequenos e imperfeitos que se transformam em cristais mais estáveis por fusão e recristalização (fenômeno de recristalização por fusão) ou a fases cristalinas com duas populações de cristais diferentes (COURGNEAU *et al.*, 2012, BITINS *et al.*, 2013, ARRIETA *et al.*, 2014). Pode-se sugerir que o primeiro pico da fusão é devido à fusão dos cristais estabelecida durante o aquecimento ou durante a etapa de recristalização a uma temperatura entre 110 e 130°C, enquanto o segundo pico corresponde à fusão dos cristais mais perfeitos que foram formados no material parcialmente fundido.

Para os nanocompósitos PLAALM100 e PLAALM75NF25, observou-se Tm<sub>1</sub> (149°C) semelhante ao do PLA puro, provavelmente devido à baixa interação aluminapolímero. Os resultados de DSC mostraram um ligeiro aumento na temperatura de fusão (Tm<sub>1</sub>) para nanocompósitos com maior teor de negro de fumo (PLAALM50NF50, PLAALM25NF75 e PLANF100). A temperatura de fusão mais alta nessas três amostras (Tm=153 °C) pode estar relacionada à qualidade de cristalito mais alta (ou seja, defeitos menores, lamelas mais espessas, estabilidade mais alta, etc.) devido à melhor interação entre o negro de fumo e a matriz de PLA.

## 5.9. Propriedades Mecânicas em Tração

A Figura 31 apresenta as curvas tensão *versus* deformação típicas dos nanocompósitos. Por meio das curvas, foi possível observar que os nanocompósitos sofreram fratura frágil, uma vez que não foi observado regiões de escoamento na curva.



Figura 31: Curvas tensão versus deformação típicas dos nanocompósitos.

O módulo de Young (E), a resistência máxima à tração ( $\sigma_{TS}$ ), deformação na ruptura ( $\epsilon$ b) e a tenacidade do PLA puro e dos nanocompósitos encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15 – Valores das propriedades em tração dos nanocompósitos.

Amostras	Módulo de Young (GPa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Tenacidade (J/m)
PLA puro	$1{,}58\pm0{,}00$	$39,01 \pm 1,77$	$2,74 \pm 0,11$	$0{,}58\pm0{,}05$
PLAALM100	$1{,}50\pm0{,}14$	$31,\!07\pm3,\!95$	$2,\!19\pm0,\!04$	0,41 ± 0,00
PLAALM75NF25	$1{,}61\pm0{,}05$	$36,37 \pm 5,84$	$2{,}53\pm0{,}06$	$0,53 \pm 0,01$
PLAALM50NF50	$1{,}61\pm0{,}05$	$41,62 \pm 1,46$	$2{,}74\pm0{,}06$	$0,\!61 \pm 0,\!01$
PLAALM25NF75	$1,\!67\pm0,\!00$	$44,\!19\pm1,\!82$	$2,\!83\pm0,\!16$	$0{,}68\pm0{,}08$
PLANF100	$1,60 \pm 0,03$	35,42 ± 3,13	$2,\!26\pm0,\!08$	$0,\!46 \pm 0,\!04$

Foi possível verificar que o material se tornou mais frágil e apresentou menor resistência à tração quando a quantidade de alumina foi máxima (PLAAM100), quando comparado ao PLA puro. Isso pode ser explicado pela baixa compatibilidade entre a alumina e o PLA. Foi relatado que as partículas de alumina só podem melhorar a resistência à tração por meio de alguns tratamentos de superfície prévios (RAZA *et al.*, 2018). Em contrapartida, foi observado um aumento nas respostas mecânicas à tração dos nanocompósitos de PLAALMNF com o aumento do teor de negro de fumo.

Ao aumentar a quantidade de negro de fumo foi observado um aumento na resistência à tração e no módulo de elasticidade, principalmente para o nanocompósito PLAALM25NF75. Essas observações podem corroborar a hipótese de ocorrência de sinergismo entre as nanocargas, conforme proposto anteriormente.

SANATGAR *et al.* (2017) relatou que há uma alta adesão entre os filamentos de PLA depositados na camada de PLA inferior explicada pela alta difusão eficaz do filamento de PLA extrudado na peça de PLA devido e menor tensão interfacial e à natureza química semelhante de ambos e interações polares (interações dipolo-dipolo de Van der Waals) por meio das cadeias poliméricas. O sinergismo observado no PLAALM25NF75 provavelmente promoveu uma menor tensão interfacial contribuindo para a melhor adesão das camadas de peças para este nanocompósito e consequentemente, maior resistência à tração.

Sugere-se que as propriedades de resistência e tenacidade derivadas do efeito sinérgico observado para PLAALM25NF75 se sobrepõem às propriedades mecânicas de PLANF100 devido ao fato de que a alumina pode facilitar a dispersão e distribuição de nanopartículas de negro de fumo na matriz de PLA, uma vez que a área de superfície específica (área de superfície total de um material por unidade de massa) também aumenta. Como a área superficial aumenta, há um aumento nas regiões de contato entre

111

NF e PLA, explicando o aumento da ligação interfacial. Apesar da boa adesão mostrada pela análise reológica para PLANF100, a figura 20b da análise de MET exibiu a formação de aglomerados de estrutura tipo cacho de nanocargas de negro de fumo que diminuem a área superficial específica e, portanto, diminui a dispersão de NF na matriz de PLA. Portanto, para os nanocompósitos fabricados utilizando apenas NF, o aumento do teor de NF contribui para a geração de grandes aglomerados que podem reduzir a resistência mecânica do material.

#### 5.10. Ensaio de Tribologia

As propriedades tribológicas dos nanocompósitos foram investigadas usando o teste tribológico bola sobre disco. A Figura 32 mostra um corpo de prova de tribologia do nanocompósito PLAALM100 após o ensaio de bola sobre disco. Foi possível observar a trilha circular de desgaste na amostra.



Figura 32: Corpo de prova desgastado da amostra PLAALM100.

A Figura 33 apresenta o gráfico do perfil de desgaste por coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento para o PLA puro e os nanocompósitos durante toda a distância de ensaio.



Figura 33: Gráficos de coeficiente de atrito (COF) x distância de deslizamento para os nanocompósitos.

A Tabela 16 apresenta os valores médios obtidos para força de atrito ( $F_f$ ) e coeficiente de atrito (COF), ambos os parâmetros medidos em estado estacionário a partir de gráficos de atrito do PLA puro e dos nanocompósitos (Figura 26). A taxa de desgaste foi calculada com base no método representado pela equação 1 e 2.

Amostras	Força de atrito (N)	Coeficiente de atrito	Taxa de desgaste (mm <sup>3</sup> /N.m)
Pure PLA	$3,09 \pm 0,43$	$0,\!30\pm0,\!04$	7,07x10 <sup>-4</sup>
PLAALM100	$3,94 \pm 0,60$	$0,39 \pm 0,03$	9,07x10 <sup>-4</sup>
PLAALM75NF25	$3,75 \pm 0,55$	$0,\!37\pm0,\!03$	7,88x10 <sup>-4</sup>
PLAALM50NF50	$3,96 \pm 0,47$	$0,\!39\pm0,\!04$	7,25x10 <sup>-4</sup>
PLAALM25NF75	$3,11 \pm 0,42$	$0,\!30\pm0,\!03$	6,90x10 <sup>-4</sup>
PLANF100	$3,11 \pm 0,41$	$0,31 \pm 0,03$	7,71x10 <sup>-4</sup>

Tabela 16 – Propriedades de desgaste dos nanocompósitos.

Foi possível observar que no início do estágio inicial, o deslizamento foi semelhante para o PLA puro e para todos os nanocompósitos. O COF mudou em função da distância de deslizamento, conforme mostrado na Figura 27. Os gráficos de COF mostraram uma transição de um comportamento de desgaste transiente para um comportamento de desgaste em estado estacionário. Foi constatado um rápido aumento do COF no estágio inicial para o PLA puro e todos os nanocompósitos, e isso pode ser atribuído ao aumento da área de contato, à medida que o deslizamento continua, devido à adesão inicial do PLA puro e dos nanocompósitos à superfície da esfera de aço. Neste estágio, a zona de contato está sendo reformada e reestruturada (por exemplo, as camadas topográficas e de superfície) (KALÁCSKA, 2013). Após o estado transiente, certa quantidade de detritos do material, transferidos, tende a cobrir completamente a superfície da esfera metálica, e sendo assim, o COF tende a se estabilizar, uma vez que o atrito passou a envolver principalmente polímero contra polímero, assumindo dessa forma, estado estacionário (BOISSONNET et al., 2012). Um nível de atrito em regime permanente foi observado após a etapa inicial e indica que a força de atrito é caracterizada pela deformação da superfície sob carga e a consequente transferência de resíduos de polímero para o contato da superfície metálica. A deformação e a fratura são conduzidas pelo estado de tensão na zona de contato, que é danificado pela carga normal, geometria de contato e coeficiente de atrito (BAHADUR, 2000).

ZHAO & BAHADUR (1999) relatou que algumas cargas melhoram o comportamento tribológico, enquanto outros não. Além disso, DASARI *et al.* (2009) relatou que as propriedades tribológicas dos polímeros geralmente são melhoradas com a adição de cargas de reforço e/ou lubrificação. Os autores explicam que as cargas lubrificantes levam a uma ligação fraca no material, e afetam a resistência dos materiais e as cargas de reforço aumentam a resistência dos materiais poliméricos, mas também aumentam a abrasividade da contraface (DASARI *et al.*,2009). Assim, pode ocorrer um aumento do coeficiente de atrito e da rugosidade do contracorpo.

Para os nanocompósitos contendo maiores proporções de negro de fumo (PLAALM25NF75, PLANF100) foram observados os mesmos valores de  $F_f$  e COF em relação ao PLA puro e menores valores de  $F_f$  e COF em relação aos demais nanocompósitos. Sugere-se que possa ter havido melhor dispersão das nanocargas na matriz do PLA para esses nanocompósitos, justificado pela interação das hidroxilas (-OH) geradas pela hidrólise do PLA com a estrutura do negro de fumo. Durante o deslizamento, pequenos detritos contendo nanocargas de negro de fumo podem ser liberados e transferidos para a interface entre o nanocompósito e a esfera de aço através do desgaste da superfície do nanocompósito. O negro de fumo liberado serviu como um lubrificante sólido para reduzir o atrito do compósito, que dissipou o calor de atrito gerado devido ao deslizamento por atrito e promoveu a formação de um detrito de transferência no controle deslizante de contraface de metal (DASARI *et al.*, 2009, FRIEDRICH, 2018, KHUN *et al.*, 2018). Este resultado está de acordo com o aumento da estabilidade térmica

de calor na zona de contato entre os nanocompósitos PLAALM25NF75 e PLANF100 e o contracorpo.

Os resultados indicaram claramente que as forças de atrito e os coeficientes de atrito dos nanocompósitos com maiores proporções de alumina (isto é, PLAALM100 e PLAALM75NF25) foram maiores do que os do PLA puro medidos nos gráficos de desgaste. Além disso, foi observado um aumento na taxa de desgaste. DASARI et al. (2009) relata que uma dispersão uniforme de nanopartículas é necessária para melhorar o atrito e comportamento de desgaste de nanocompósitos de polímero em ambiente de deslizamento seco. Conclui-se que a distribuição e dispersão não homogênea das nanopartículas podem resultar em extensa perda de material devido à desintegração dos aglomerados de partículas. Porém, mostra-se que apenas a dispersão homogênea de nanopartículas não é satisfatória para melhorar a resistência ao desgaste. Também é importante uma boa interação interfacial da nanoalumina com a matriz para aumentar a resistência ao desgaste. No presente trabalho não foi utilizado nenhum tratamento de superfície da alumina e, portanto, não foi observada uma boa adesão entre a alumina e o PLA como visto na análise reológica. Isso leva a um descolamento interfacial em interfaces fracas e também ocorre o descolamento interfacial dos aglomerados de nanoalumina levando a uma perda de volume de desgaste maior do que o PLA puro e outros nanocompósitos. O mecanismo ocorrido é um desprendimento de material para formar resíduos de desgaste causados por deslizamentos repetidos das asperezas da contraface dura na superfície do nanocompósito macio, resultando em danos abrasivos observado nas trilhas de desgaste (DASARI et al. ,2009, MALLAKPOUR & KRADEM, 2015). Isso corrobora que proporções mais altas de nanocompósitos de alumina são indesejáveis porque tornam os nanocompósitos frágeis, uma vez que esta nanocompósitos é polar e, portanto, uma alta energia de superfície e alta resistência ao cisalhamento aumentam o coeficiente de atrito e a força de atrito (DASARI *et al.*, 2009)

A taxa de desgaste específica calculada mostrou o mesmo comportamento observado para a força de atrito e o coeficiente de atrito dos nanocompósitos. Observouse que um maior teor de nanocargas de negro de fumo promoveu uma ligeira diminuição da perda de massa em comparação com os outros nanocompósitos observados pela redução na taxa de desgaste específica.

Esses resultados foram confirmados pela maior rigidez para o nanocompósito PLAALM25NF75 vista pelo módulo de Young, corroborando a análise tribológica e pode haver um sinergismo entre as nanocargas para este nanocompósito.

### 5.11. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 34a-f mostra as imagens de MEV da superfície de fratura de tração das peças de PLA puro e do nanocompósito PLAALM25NF75.

Foi observada uma boa adesão entre as camadas exibida pela região do volume das peças, gerada na técnica FDM e apresentada por imagens MEV. A superfície fraturada do material exibiu padrão rugoso, o que pode ser um indicativo de que a força por unidade de área atingiu um valor no qual ocorreu a deformação plástica dos materiais. Além disso, pode-se inferir que a falha dessas peças impressas foi causada principalmente pela ruptura dos filamentos depositados em vez de fratura da ligação entre as camadas. A qualidade da ligação interfacial desempenha um papel importante na microestrutura e nas propriedades mecânicas das peças resultantes. Observou-se que a adição de cargas no PLA melhorou o desempenho de impressão do nanocompósito PLAALM25NF75, conforme os resultados de DSC mostraram e isso pode ser notado pela melhor adesão no nanocompósito em relação ao PLA puro. Além disso, foram observados vazios na amostra de PLA puro, como pode ser visto na Figura 34a. Esses vazios podem atuar como concentradores de tensão e, consequentemente, diminuir o desempenho mecânico. Devido à melhor ligação interfacial entre os filamentos do nanocompósito PLAALM25NF75 (Figura 34b), este corpo de prova apresentou melhor desempenho mecânico em relação ao PLA puro e nanocompósitos com maior teor de alumina.



Figura 34: Imagens das superfícies de fratura com aumento de 100x a) PLA puro, b) PLAALM25NF75.

As superfícies desgastadas foram observadas para identificar os mecanismos de desgaste envolvidos no PLA puro e nos nanocompósitos impressos em 3D. A Figura 35af mostra as imagens MEV das trilhas de desgaste dos discos de nanocompósitos.



Figura 35: Região de desgaste a 100x of a) PLA puro, b) PLAALM100, c) PLAALM75NF25, d) PLAALM50NF50, e) PLAALM25NF75 e f) PLANF100.

As trilhas de desgaste do PLA puro e dos nanocompósitos apresentaram algumas regiões de delaminação características do desgaste adesivo, caracterizadas pela presença de detritos nas superfícies desgastadas (BUSTILLOS *et al.*, 2018) (Figura 35a-f). Durante o cisalhamento causado pelo movimento relativo entre os nanocompósitos e as asperidades do contracorpo, calor de atrito é gerado, induzindo o amolecimento do polímero e, em seguida, as junções são formadas pelas interações físicas ou químicas de Van der Waals e ligações de hidrogênio do polímero, possivelmente devido ao

aquecimento na interface, promovendo o desprendimento das partículas do material. Esse mecanismo pode influenciar as propriedades de atrito e desgaste dos materiais analisados (DASARI *et al.*, 2009, BUSTILLOS *et al.*, 2018).

As superfícies desgastadas do PLA puro e do PLAALM100 foram mais rugosas que os outros nanocompósitos, apresentando detritos maiores e em maiores quantidades, respectivamente (Figura 35a, b), o que corresponde à alta perda de volume de material. Tais características da superfície desgastada sugerem que o desgaste adesivo é a principal razão para a perda de volume de material nesses nanocompósitos (WANG et al., 2014). A baixa resistência ao desgaste característica do polímero puro ocorre devido ao amolecimento e subsequente processo de geração e remoção de detritos durante a distância de deslizamento (BAJPAI et al., 2013; NIRMAL et., 2015). Diferente dos materiais citados anteriormente, as imagens de MEV mostraram uma superfície mais lisa e suavizada, além de um aumento da resistência ao desgaste dos nanocompósitos com maior teor de negro de fumo, especialmente para o PLAALM25NF75 em relação ao PLA puro e aos outros nanocompósitos. Foram observadas taxas decrescentes de desgaste corroboradas pela formação de detritos de tamanhos menores e um aumento de tamanho da área mais lisa e suavizada (HAIDAR et al., 2017). A taxa de desgaste desses nanocompósitos pode ter diminuído devido ao efeito lubrificante desses detritos transferidos para a contraface devido à presença do negro de fumo (BAJPAI et al., 2013, SHARMA et al., 2020). Esse resultado corroborou o menor coeficiente de atrito, força de atrito e valores específicos de taxa de desgaste medidos no teste de esfera sobre disco.

Neste trabalho, observou-se uma boa dispersão das nanopartículas na matriz de PLA, embora alguns aglomerados menores que 200 nm tenham sido observados. A adição de alumina e nanocargas de negro de fumo à matriz de PLA aumentou a estabilidade térmica do polímero. Além disso, parece haver um efeito sinérgico entre as nanopartículas de alumina e negro de fumo para a formulação PLAALM25NF75 resultando em um aumento de cerca de 25°C na estabilidade térmica.

O sinergismo observado no PLAALM25NF75 provavelmente promoveu a melhor adesão das camadas das peças e, consequentemente, o maior desempenho de tração foi obtido. A análise tribológica revela um caráter lubrificante do negro de fumo, uma vez que os nanocompósitos com maior teor desta nanocarga apresentaram menor coeficiente de atrito e força, além de menor taxa de desgaste específico. Porém, os nanocompósitos PLAALM25NF75 apresentaram o melhor desempenho ao desgaste. Um mecanismo de desgaste adesivo foi concluído pelas imagens MEV da superfície desgastada dos nanocompósitos.

Assim, um novo filamento de impressão 3D de base biológica para aplicações tribológicas foi obtido com sucesso pela incorporação de 3% em massa de nanocarga composta por negro de fumo e alumina na matriz de PLA. Pelos resultados, pode-se sugerir que o negro de fumo pode ter atuado como compatibilizante entre a matriz de PLA e a alumina, quando utilizada a proporção ALM:NF 25:75.

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- Avaliar o efeito de diferentes teores das nanocargas nas propriedades estudadas.
- Fazer o estudo tribológico dinâmico das peças 3D, ou seja, sob diferentes condições de atrito e distâncias mais longas de ensaio.
- Caracterização química das superfícies desgastas das peças 3D, para melhor compreender os mecanismos de desgaste.

Trabalhos publicados e aceitos para publicação relacionados a esta tese:

- CARDOSO, P. H. M. *et al.* "Mechanical and Dimensional Performance of Poly(lactic acid) 3D-Printed Parts Using Thin Plate Spline Interpolation", Journal of Applied Polymer Science (Online), v. 137, n. 39, p. e49171, Mar. 2020.
- CARDOSO, P. H. M; OLIVEIRA, M. F. L. ; OLIVEIRA, M. G. ; THIRE, R. M. S. M., "3D Printed Parts of Polylactic Acid Reinforced with Carbon Black and Alumina Nanofillers for Tribological Applications", **Macromolecular Symposia** (**Online**), v. 394, p. 2000155, 2020.
- CARDOSO, P. H. M., OLIVEIRA, M. F. L., Oliveira, M. G., THIRE, R. M. S. M., "Evaluation of Thermal Stability and Mechanical properties of Polylactic Acid/Alumina/Carbon Black Hybrid Nanocomposites 3D Parts". In: 15th Brazilian Polymer Conference, 2019, Bento Gonçalves-RS. Proceedings of the 15th Brazilian Polymer Conference (15 CBPOL), 2019. v. 15. p. 2559-2562.
- CARDOSO, P. H. M., BASTIAN, F. L., THIRE, R. M. S. M., "Thermal Characterization of PLA/Alumina/Carbon Black Nanocomposites". In: European Polymer Congress EPF 2017, 2017, Lyon. European Polymer Congress Lyon 2017.
- CARDOSO, P. H. M., Teixeira, B. N., THIRE, R. M. S. M., BASTIAN, F. L., Oliveira, M. G., "Efeito de Parâmetros de Processamento nas Propriedades Mecânicas e na Morfologia de Peças Produzidas por Impressão 3D". In: 13° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2015, Natal, Rio de Grande do Norte. 13° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2015.

ABDULKHANI, A., *et al.* "A Study of Morphological, Thermal, Mechanical and Barrier Properties of PLA Based Biocomposites Prepared by Micro and Nano Sized Cellulosic Fibers". **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 49, pp. 597-605, 2015.

ABBOTT, A. C. *et al.* "Process-structure-property effects on ABS bond strength in fused filament fabrication", **Additive Manufacturing**, v. 19, pp.29–38, 2018.

AGARWALA, M. K. *et al.*, "Structural Quality of Parts Processed by Fused Deposition", **Rapid Prototyping Journal**, v.2, 4, pp. 4-19, 1996.

AL-ITRY, R., LAMNAR, K., MAAZOUZ, A. "Improvement Of Thermal Stability, Rheological And Mechanical Properties Of PLA, PBAT And Their Blends By Reactive Extrusion With Functionalized Epoxy". **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, pp. 1898-1914, 2012.

ANDO, M. "Influence of Graphite Additives on Mechanical, Tribological, Fire Resistance and Electrical Properties in Polyamide 6". **Technical Gazette**, v. 25, n. 4, pp. 1014-1019, 2018.

ARRIETA, M. P., *et al.* "Multifunctional PLA–PHB/Cellulose Nanocrystal Films: Processing, Structural and Thermal Properties". **Carbohydrate Polymers**, v. 107, pp.16-24, 2014.

ASTM D638-14: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (2014).

ASTM G99-17: Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus (2017).

AUMNATE, C. *et al.* "PP/organoclay nanocomposites for fused filament fabrication (FFF) 3D printing". **Express Polymer Letters**, v. 13, n. 10, pp. 898909, 2019.

AVINC, O., KHODDAMI, A., "Overview of Poly(lactic acid) (PLA) Fibre", **Fibre Chemistry**, v. 41, 6, pp. 391-401, 2009.

AZAM, M. U., SAMAD, M. A. "UHMWPE Hybrid Nanocomposite Coating Reinforced with Nanoclay and Carbon Nanotubes for Tribological Applications under Water with/without Abrasives". **Tribology International**, v. 124, pp. 145-155, 2018.

BAHADUR, S. "The Development of Transfer Layers and Their Role in Polymer Tribology", **Wear**, v. 245, pp, 92-99, 2000.

BAJPAI, P. K., SINGH, I., MADAAN, J., "Tribological Behavior of Natural Fiber Reinforced PLA Composites", **Wear**, v. 297, pp. 829-840, 2013.

BASAVARAJ, E. *et al.* "Polyamide 6/carbon black/molybdenum disulphide composites: Friction, wear and morphological characteristics". **Materials Chemistry Physics**, v. 138, pp. 658–665, 2013.

BELTRÁN, F. R. *et al.* "Mechanical Recycling Of Poly(Lactic Acid): Evaluation of A Chain Extender And A Peroxide As Additives For Upgrading The Recycled Plastic", **Journal of Cleaner Production**, v. 219, pp.46-56, Fev. 2019.

BENWOOD, C. *et al.* "Improving the Impact Strength and Heat Resistance of 3D Printed Models: Structure, Property, and Processing Correlationships during Fused Deposition Modeling (FDM) of Poly(Lactic Acid)", **ACS Omega**, v.3, pp. 4400-4411, 2018.

BERRETTA, S., *et al.*, "Fused Deposition Modelling of High Temperature Polymers: Exploring CNT PEEK Composites". **Polymer Testing**, v. 63, pp. 251-262, 2017.

BERTHOLDI, J. *et al.*, "Propriedades Mecânicas, Tribológicas e Térmicas de Nanocompósitos de PLLA com Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas", **Polímeros**, v. 24, 4, PP. 514-520, 2014.

BHIMARAJ, P., *et al.* "Effect of Matrix Morphology on the Wear and Friction Behavior of Alumina Nanoparticle/Poly(Ethylene) Terephthalate Composites". **Wear**, v. 258, pp. 1437-1443, 2005.

BITINIS, N. *et al.* "Poly(lactic acid)/natural rubber/cellulose nanocrystal bionanocomposites. Part II: Properties evaluation". **Carbohydrate Polymers**, v. 96, pp. 621-627, 2013.

BOISSONNET, L., DUFFAU, B., MONTMITONNET, P., Wear, v. 286, p.55, 2012.

BRIMARAJ, P. *et al.*, "Tribological Investigation of the Effects of Particle Size, Loading and Crystallinity on Poly(ethylene) Terephthalate Nanocomposites", **Wear**, v. 264, pp. 632-637, 2008.

BURMISTROV, I., *et al.* "Improvement of Carbon Black Based Polymer Composite Electrical Conductivity with Additions of MWCNT". Composites Science and Technology, v. 129, pp. 79-85, 2016.

BUSTILLOS, J. "Integration of Graphene in Poly(Lactic) Acid by 3D Printing to Develop Creep and Wear-Resistant Hierarchical Nanocomposites", **Polymer** Composites, v. 39, pp.3877–3888, 2018.

CALIGNANO, F. *et al.* "Overview on Additive Manufacturing Technologies", In: **Proceedings of the IEEE**, v. 105, n. 4, pp.593-612, Jan. 2017.

CAMPOS, J. M., FERRARIA, A. M., REGO, A. M. B., M. R. RIBEIRO, A. B. TIMMONS, Materials Chemistry Physics, v. 166, p.122, 2015.

CANEVAROLO JR, S. V., 2010, Ciência dos Polímeros um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros. 3 ed. São Paulo, Artliber ABpol.

CARDOSO, P. H. M. *et al.* "Mechanical and Dimensional Performance of Poly(lactic acid) 3D-Printed Parts Using Thin Plate Spline Interpolation", **Journal of Applied Polymer Science (Online)**, v. 137, n. 39, p. e49171, Mar. 2020.

CARNEIRO, O. S., SILVA, A. F. GOMES, R. "Fused Deposition Modeling With Polypropylene", **Materials Design**, v. 83, 768-776, 2015.

CARRASCO, F. *et al*, "Processing of Poly(lactic acid): Characterization of Chemical Structure, Thermal Stability and Mechanical Properties", **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, pp.116-125, 2010.

CASAVOLA, C., *et al.*, "Residual Stress Measurement in Fused Deposition Modelling Parts". **Polymer Testing**, v. 58, pp. 249-255, 2017.

CASTRO-AGUIRRE, E. *et al.* "Poly(Lactic Acid) - Mass Production, Processing, Industrial Applications, And End of Life", **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, pp.333-366, Abr. 2016.

CHACÓN, J. M., *et al.* "Additive Manufacturing of PLA Structures Using Fused Deposition Modelling: Effect of Process Parameters on Mechanical Properties and Their Optimal Selection". **Materials and Design**, v. 124, pp. 143-157, 2017.

CHANG, D. Y., HUANG, B. H., "Studies on Profile Error and Extruding Aperture for the RP Parts Using the Fused Deposition Modeling Process". **International Journal Advanced Manufacturing Technology**, v. 53, pp. 1027–1037, 2011.

CHARLES, D. F., GNANAMOORTHY, R., RAVINDRAN, P., "Rolling Contact Fatigue Behavior of Polyamide Clay Reinforced Nanocomposite – Effect of Load and Speed", **Wear**, v. 269, pp. 565-571, 2010.

COURGNEAU, C., *et al.* "Effect of Crystallization on Barrier Properties of Formulated Polylactide". **Polymer International**, v. 61, pp. 180-189, 2012.

CUNHA, L. R. P., 2013, **Comparação Interlaboratorial dos Resultados de Ensaios de Desgaste Abrasivo em Polímeros, Segundo a Norma ISSO 4649**. M.Sc. dissertação, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

DASARI, A., YU, Z.Z. MAI, Y.W. "Fundamental Aspects and Recent Progress on Wear/Scratch Damage in Polymer Nanocomposites". Materials Science and Engineering R, v. 63, pp. 31-80, 2009.

DAVER, F., *et al.* "Cork–PLA Composite Filaments for Fused Deposition Modelling". **Composites Science and Technology**, v. 168, pp. 230-237, 2018.

DAWOUD, M., TAHA, I., EBEID, S., "Strain Sensing Behaviour of 3D Printed Carbon Black Filled ABS", **Journal of Manufacturing Processes**, v. 35, pp. 337-342, 2018.

DEARN, K. D. *et al.*, "Applications of Dry Film Lubricants for Polymer Gears", **Wear**, v. 298/299, pp. 99-108, 2013.

DELGADO, P. A., *et al.* "High Surface Area Carbon Black (BP-2000) as a Reinforcing Agent for Poly[(2)-Lactide]". **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, pp. 43926, 2016.

DICKSON, A. N., ROSS, K.A., DOWLING, D. P. "Additive Manufacturing of Woven Carbon Fibre Polymer Composites". **Composite Structures**, v. 206, pp. 637-643, 2018.

DI LORENZO, M. L., COCCA, M C., MALINCONICO, M. "Crystal Polymorphism of Poly(l-lactic acid) and Its Influence on Thermal Properties", **Thermochimica Acta**, v. 522, pp. 100-117, 2011.

DOMINGOS, M. *et al.*, "Effect of process parameters on the morphological and mechanical properties of 3D Bioextruded Poly(1-caprolactone) scaffolds", **Rapid Prototyping Journal**, v. 18, 1, pp. 56-67, 2012.

DONG, M., *et al.* "Thermoplastic Polyurethane-Carbon Black Nanocomposite Coating: Fabrication and Solid Particle Erosion Resistance". **Polymer**, v. 158, pp. 381-390, 2018.

DUDEK, P., "FDM 3D Printing Technology in Manufacturing Composite Elements", Archieves of Metallurgy and Materials, v. 58, 4, pp. 1415-1418, 2013.

DUL, S., FAMBRI, L., PEGORETTI, A. "Fused Deposition Modelling with ABS–Graphene Nanocomposites". **Composites: Part A**, v. 85, pp. 181-191, 2016.

DURAN, N., MATTOSO, L. H. C., MORAIS, P. C., **Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação**, São Paulo, Artiliber Editora Ltda., 2012.

ELSAWY, M. A., *et al.* "Hydrolytic Degradation of Polylactic Acid (PLA) and its Composites". **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, pp. 1346-1352, 2017.

FALUDI, J. *et al.*, "Comparing Environmental Impacts of Additive Manufacturing vs Traditional Machining Via Life-Cycle Assessment", **Rapid Prototyping Journal**, v. 21, 1, pp. 14-33, 2015.
FARAH, S., ANDERSON, D. G, LANGER, R. "Physical And Mechanical Properties of PLA, And Their Functions In Widespread Applications - A Comprehensive Review", **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, pp.367-392, Abr. 2016.

FARID. T., HERRERA, V. N., KRISTIINA, O., "Investigation of crystalline structure of plasticized poly (lactic acid)/Banana nanofibers composites", **IOP Conference Series:** Materials Science and Engineering, v. 369, 012031, 2018.

FERREIRA, R. T. L., AMATTE, I. C., T.A. DUTRA, D. BÜRGER, "Experimental Characterization and Micrography of 3D Printed PLA and PLA Reinforced with Short Carbon Fibers". **Composites Part B**, v. 124, pp. 88-100, 2017.

FILIZGOK, S., KODAL, M., OZKOC, G. "Non-isothermal Crystallization Kinetics and Dynamic Mechanical Properties of Poly(Butylene succinate) Nanocomposites With Different Type of Carbonaceous Nanoparticles", **Polymer Composites**, v. 39, p. 2705, 2018.

FRIEDRICH, K., Lu, Z., HAGER, A. M., "Recent Advances in Polymer Composites Tribology", **Wear**, v. 190, pp. 139-144, 1995.

FRIEDRICH, K. "Polymer Composites for Tribological Applications", Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, v. 1, n. 1, pp.3-39, Maio. 2018.

GARLOTTA, D., "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)", **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, 2, pp. 63-84, 2002.

GASPARIN, A. L., 2004, **Comportamento Mecânico de Polímero Termoplástico para Aplicação em Engrenagem Automotiva**. M.Sc. dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

GNANASEKARAN, K. *et al.*, "3D Printing Of CNT- and Graphene-Based Conductive Polymer Nanocomposites by Fused Deposition Modeling". **Applied Materials Today**, v.9, pp. 21-28, 2017.

GOMEZ-GRAS, G., *et al.*, "Fatigue Performance of Fused Filament Fabrication PLA Specimens". **Materials and Design**, v. 140, pp. 278-285, 2018.

GONG, J., *et al.* "Synergistic Effect of Fumed Silica with Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Improving Flame Retardancy of Poly(Lactic Acid)". **Polymer Degradation and Stability**, v. 104, pp. 18-27, 2014.

GORRASI, G., PANTANI, R. "Hydrolysis and Biodegradation of Poly(lactic acid)", Advances in Polymer Science, v. 279, pp. 119-151, 2018.

GROSS B. C. *et al.*, "Evaluation of 3D Printing and Its Potential Impact on Biotechnology and the Chemical Sciences", **Analytical Chemistry**, v. 86, pp. 3240-3253, 2014.

GUO, H. LV, R., BAI, S. "Recent advances on 3D printing graphene-based composites", **Nano Materials Science**, v. 1, pp.101-115, 2019.

GUPTA, B., REVAGADE, N., HILBORN, J., "Poly(lactic acid) Fiber: An Overview", **Progress in Polymer Science**, v. 32, pp. 455-482, 2007.

GUTIÉRREZ-MORA, F., *et al.* "Friction and Wear Behavior of Alumina-Based Graphene and CNFS Composites". Journal of the European Ceramic Society, v. 37, pp. 3805-3812, 2017.

HAIDAR, D. R. *et al.* "Assessing Quantitative Metrics of Transfer Film Quality as Indicators of Polymer Wear Performance". **Wear**, v. 380, pp. 78-85, 2017.

HALEEM, A & JAVAID, M. "Additive Manufacturing Applications in Industry 4.0: A Review", **Journal of Industrial Integration and Management**, v. 4, n.4, pp. 1-23, 2019.

HAMAD, K. *et al.*, "Properties and Medical Applications of Polylactic Acid: A Review", **eXPRESS Polymer Letters**, v. 9, 5, pp. 435-455, 2015.

HASSAN, H. H., *et al.* "Effect of Filler Concentration on the Physico-Mechanical Properties of Super Abrasion Furnace Black and Silica Loaded Styrene Butadiene Rubber". **Materials and Design**, v. 34, pp. 533-540, 2012.

HOPPMANN, C., SCHIPPERS, S., HOFS, C., "Influence of Recycling of Poly(lactic acid) on Packaging", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, pp.41532, 2015.

HORNYAK, G. L., TIBBALS, H. F., DUTTA, JOYDEEP, MOORE, J. J., **Introduction to Nanoscience & Nanotechnology**, New York, CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.

HORST, D., DUVOISIN, C., VIEIRA, R., "Additive Manufacturing at Industry 4.0: A Review". **International Journal of Engineering and Technical Research**, v. 8, pp. 3-8, 2018.

HUANG, B., SINGAMNENI, S., "Raster Angle Mechanics in Fused Deposition Modeling", **Journal of Composite Materials**, v. 49, 3, pp. 363-383, 2015.

JAYANTH, N., SENTHIL, P. "Application of 3D Printed ABS Based Conductive Carbon Black Composite Sensor in Void Fraction Measurement". **Composites Part B**, v. 159, pp. 224-230, 2019.

JI, Q. L. *et al.*, "Tribological Properties of Surface Modified Nano-alumina/Epoxy Composites", **Journal of Materials Science**, v. 39, pp. 6487-6493, 2004.

JUNKONG, P. "Cut Growth And Abrasion Behaviour, And Morphology Of Natural Rubber Filled With MWCNT And MWCNT/Carbon Black", **Polymer Testing**, v. 41, pp. 172-183, 2015.

KALÁCSKA, G. "An Engineering Approach To Dry Friction Behaviour Of Numerous Engineering Plastics With Respect To The Mechanical Properties". **eXPRESS Polymer** Letters, v. 7, pp. 199-210, 2013.

KAYGUSUZ, B., ÖZERINÇ, S. "Improving the Ductility of Polylactic Acid Parts Produced by Fused Deposition Modeling Through Polyhydroxyalkanoate Additions". **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, pp. 48154, 2019.

KHUN, N. W., CHENG, H. K. F., LI, L., LIU, E., "Thermal, Mechanical and Tribological Properties of Polyamide 6 Matrix Composites Containing Different Carbon Nanofillers", **Journal of Polymer Engineering**, v. 35, 4, pp. 367-376, 2014.

KIRAN, M. D., GOVINDARAJU, H. K., JAYARAJU, T. "Evaluation of Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Epoxy Polymer Composites with Alumina, Titanium Dioxide and Silicon Carbide Fillers". **Materials Today: Proceedings**, v. 5, pp. 22355-22361, 2018.

KRAWCZAK, P., "Editorial Corner – A Personal View Additive Manufacturing of Plastic and Polymer Composite Parts: Promises and Challenges of 3D-Printing", **eXPRESS Polymer Letters**, v. 9, 11, pp. 959, 2015.

KUKUREKA, S. N., HOOKE, C. J., RAO, M., LIAO, P., CHEN, Y. K., "The Effect of Fibre Reinforcement on the Friction and Wear of Polyamide 66 Under Dry Rolling-Sliding Contact", **Tribology International**, v. 32, pp. 107-116, 1999.

KUROKAWA, M., UCHIYAMA, Y., NAGAI, S., "Performance of Plastic Gear Made of Carbon Fiber Reinforced Poly-Ether-Ether-Ketone", **Tribology International**, v. 32, pp. 491-497, 1999.

KURDI, A., CHANG, L. "Recent Advances in High Performance Polymers - Tribological Aspects", **Lubricants**, v. 7, n. 1, pp.2, Dez. 2018.

KUROKAWA, M., UCHIYAMA, Y., NAGAI, S., "Performance of Plastic Gear Made of Carbon Fiber Reinforced Poly-Ether-Ether-Ketone: Part 2", **Tribology International**, v. 33, pp. 715-721, 2000.

LANCASTER, J. K., "Polymer-Based Bearing Materials – The Role of Fillers and Fibre Reinforcement", **Tribology**, pp. 249-255, 1972.

LASPRILLA, A. J. R. *et al.*, "Poly-lactic acid Synthesis for Application in Biomedical Devices – A Review", **Biotechnology Advances**, v. 30, pp. 321-328, 2012.

LEE, J., AN, J., CHUA, C. K. "Fundamentals And Applications Of 3D Printing For Novel Materials", **Applied materials Today**, v. 7, pp.120-133, Fev. 2017.

LIAO, G., *et al.*, "Properties of Oriented Carbon Fiber/Polyamide 12 Composite Parts Fabricated by Fused Deposition Modeling". **Materials and Design**, v. 139, pp. 283-292, 2018.

LIM, L. T., AURAS, R., RUBINO, M., "Processing Technologies for Poly(lactic acid)", **Progress in Polymer Science**, v. 33, pp. 820-852, 2008.

LONG, C.M., NASCARELLA, M. A., VALBERG, P.A. "Carbon Black Vs. Black Carbon and Other Airborne Materials Containing Elemental Carbon: Physical and Chemical Distinctions". **Environmental Pollution**, v. 181, pp. 271-286, 2013.

LIU, D. *et al.*, "Influence of Nanoparticle Surface Treatment on Particle Dispersion and Interfacial Adhesion in Low-Density Polyethylene/Aluminium Oxide Nanocomposites", **European Polymer Journal**, v. 66, pp. 67-77, 2015.

LULE, Z. JU, H., KIM, J. "Effect of Surface-Modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Thermomechanical Properties of Polybutylene Succinate/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites". **Ceramics International**, v. 44, pp. 13530-13537, 2018.

MALLAKPOUR, S., KHADEM, E. "Recent Development in the Synthesis of Polymer Nanocomposites Based on Nano-Alumina". **Progress in Polymer Science**, v. 51, pp. 74-93, 2015.

MAO, K., "A New Approach for Polymer Composite Gear Design", **Wear**, v. 262, pp. 432-441, 2007.

MENG, H., "Friction and Wear Behavior of Carbon Nanotubes Reinforced Polyamide 6 Composites Under Dry Sliding and Water Lubricated Condition", **Composites Science and Technology**, v. 69, pp. 606-611, 2009.

MOHAMED, O. A., MASOOD, S H., BHOWMIK, J. L., "Optimization of Fused deposition Modeling Process Parameters: A review of Current Research and Future Prospects", **Journal of Advanced Manufacturing**, v. 3, pp. 42-53, 2015.

MOHAMED, O. A., *et al.*, "Investigation on the Tribological Behavior and Wear Mechanism of Parts Processed by Fused Deposition Additive Manufacturing Process". **Journal of Manufacturing Processes**, v. 29, pp. 149-159, 2017.

MOHANTY, A., SRIVASTAVA, V. K., "Tribological Behavior of Particles and Fiber-Reinforcement Hybrid Nanocomposites", **Tribology Transactions**, v.58, 6, pp.1142-1150, 2015.

MYSHKIN, N. *et al.* "Contact Mechanics and Tribology of Polymer Composites", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 39870, pp. 1-9, Ago. 2013.

MYSHKIN, N. & GRIGORIEV, A. Y. "Polymer Tribology: Current State and Applications", **Tribology in Industry**, v. 37, n. 3, pp. 284-290, 2015.

MYSHKIN, N. & KOVALEV, A. "Adhesion and Surface Forces in Polymer Tribology - A Review", **Friction**, v. 6, n. 2, pp. 143-155, 2018.

NAJAFI, N. *et al.* "Control of Thermal Degradation Of Polylactide (PLA)-Clay Nanocomposites Using Chain Extenders", **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, pp.554-565, Jan. 2012.

NAMPOOTHIRI, K. M., NAIR, N. R., JOHN, R. P., "An Overview of the Recent Developments in Polylactide (PLA) Research", **Bioresource Technology**, v. 101, pp. 8493-8501, 2010.

NGO, T. D. *et al.* "Additive Manufacturing (3D Printing): A Review of Materials, Methods, Applications and Challenges", **Composites Part B**, v. 143, pp. 172-196, Fev. 2018.

NIRMAL, U., HASHIM, J., AHMAD, M. M. H. M. "A Review On Tribological Performance Of Natural Fibre Polymeric Composites", **Tribology International**, v. 83, p. 77, 2015.

NORIEGA, A., BLANCO, D., ALVAREZ, B. J., GARCIA, A. "Dimensional accuracy improvement of FDM square cross-section parts using artificial neural networks and an optimization algorithm". **International Journal Advanced Manufacturing Technology**, v. 69, 9, pp. 2301–2313, 2013.

OLIVEIRA, L. M., ARAUJO, P. L. B., ARAUJO, E. S., "The Effect of Gamma Radiation on Mechanical Properties of Biodegradable Polymers poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)", **Materials Research**, v. 16, 1, pp. 195-203, 2013.

ONWUBOLU, G. C. & RAYEGANI, F. "Characterization and Optimization of Mechanical Properties of ABS Parts Manufactured by the Fused Deposition Modelling

Process", International Journal of Manufacturing Engineering, v. 2014, pp. 1-14, Nov. 2014.

PALMERO, P., "Structural Ceramic Nanocomposites: A Review of Properties and Powders' Synthesis Methods", Nanomaterials, v. 5, pp. 656-696, 2015.

PAN, P., INOUE, Y. "Polymorphism and Isomorphism in Biodegradable Polyesters". **Progress in Polymer Science**, v. 34, pp. 605-640, 2009.

PAPAGEORGIOU, G. D. *et al.* "PLA Nanocomposites: Effect Of Filler Type On Non-Isothermal Crystallization", **Thermochimica Acta**, v. 511, pp.129-139, Ago, 2010.

PARANDOUSH, P., LIN, D. "A Review on Additive Manufacturing of Polymer-Fiber Composites". **Composite Structures**, v. 182, pp. 36-53, 2017.

PEREIRA, R. B., MORALES, A. R. "Estudo do Comportamento Térmico e Mecânico do PLA Modificado com Aditivo Nucleante e Modificador de Impacto", **Polímeros**, v. 24, n. 2, pp. 198-202, 2014.

PITENIS, A. A. et al., "In Vacuo Tribological Behavior of Polytetrafluoroethylene (PTFE) and Alumina Nanocomposites: The Importance of Waterfor Ultralow Wear", **Tribology Letters**, v. 53, 1, pp. 189-197, 2013.

QUAN, Y., *et al.* "Comparison of the Morphology, Chemical Composition and Microstructure of Cryptocrystalline Graphite and Carbon Black". **Applied Surface Science**, v. 445, pp. 335-341, 2018.

RABIEE, A., BAHARVAND, A., "An Organic Inorganic Polymeric Alumina Hybrid Nanocomposite", **Polymer Science B**, v. 57, 3, pp. 264-273, 2015.

RAHMANA, M. M., ALAMC, M. M., ASIRIA, A. M. "Carbon black co-adsorbed ZnO nanocomposites for selective benzaldehyde sensor development by electrochemical approach for environmental safety", **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 65, p 300, 2018.

RANKOUHI, B. *et al.* "Failure Analysis and Mechanical Characterization of 3D Printed ABS With Respect to Layer Thickness and Orientation", **Journal of Failure Analysis and Prevention**, v. 16, pp.467–481, 2016.

RASAL, R, M., JANORKAR, A. V., HIRT, D. E., "Poly(lactic acid) Modifications", **Progress in Polymer Science**, v. 35, pp. 338-356, 2010.

RAZA, K. *et al.* "On the Friction Stirwelding, Tool Designoptimization, and Strainrate-Dependent Mechanicalproperties of HDPE–Ceramic Composite Joints". **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 31, pp. 291, 2018.

RIDDICK, J. C. *et al.*, "Effect of Manufacturing Parameters on Failure in Acrylonitrile-Butadiane-Styrene Fabricated by Fused Deposition Modeling", **Structures, Structural Dynamics and Materials Conference, 5**3 rd., 2012.

RIGHETTI, M. C., *et al.* "Effect of the Addition of Natural Rice Bran Oil on the Thermal, Mechanical, Morphological and Viscoelastic Properties of Poly(Lactic Acid)". **Sustainability**, v. 11, n. 2783, 2019.

RODRIGUES, A. A., 2007, **Investigação das Características Tribológicas e Ambientais de Termoplásticos de Engenharia Especiais para Uso em Materiais de Atrito**. D.Sc. tese, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

ROY, N., SENGUPTA, R., BHOWMICK, A. K. "Modifications Of Carbon For Polymer Composites And Nanocomposites", **Progress in Polymer Science**, v. 37, pp.781-819, Fev. 2012

RYDER, M. A., *et al.* "Fabrication and Properties of Novel Polymer-Metal Composites Using Fused Deposition Modeling". **Composites Science and Technology**, v. 158, pp. 43-50, 2018.

SHARMA, N. "Wear Behavior of Silica and Alumina-Based Nanocomposites Reinforced with Multi Walled Carbon Nanotubes and Graphene Nanoplatelets", **Wear**, v. 418, pp. 290, 2020.

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, pp. 551-563, 2017.

SÁNCHEZ, J. L. D., 2018, **Estudos Reológicos E Impressão 3D Baseada Em Extrusão De Hidrogéis Nanocompósitos**, D. Sc., tese, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, SP, Brasil.

SATHIES, T., SENTHIL, P., ANOOP, M. S. "A Review on Advancements In Applications Of Fused Deposition Modelling Process", **Rapid Prototyping Journal**, v. 26, n. 4, pp. 669-687, Abr. 2020.

SAWYER, W. G. "A Study on The Friction And Wear Behavior of PTFE Filled With Alumina Nanoparticles", **Wear**, v. 254, pp.573-580, Jan. 2003.

SCWARTZ, C. J., BAHADUR, S., "The Role of Filler Deformability, Filler-Polymer Bonding and Poliphenylene Sulfide Filled with Nanoscale Alumina Particles, **Wear** v. 237, pp 261–273, 2000.

SHARIF, A., MONDAL, S., HOQUE, M E. "Polylactic Acid (PLA)-Based Nanocomposites: Processing and Properties". In: M. L. Sanyang and M. Jawaid (eds), *Bio-based Polymers and Nanocomposites*, Springer Nature, Switzerland AG, 2019.

SHI, G., ZHANG, M. P., RONG, M. Z., WETZEL, B., FRIEDRICH, K., "Sliding Wear Behavior of Epoxy Containing Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles with Different Pretreatments", **Wear**, v. 256, pp. 1072-1081, 2004.

SILVA, C. H., 2013, **Degradação de UHMWPE e de POM Devido à Ação Tribológica Contra Aço Inoxidável e Alumina**. D.Sc. tese, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

SILVA, A. M., 2013, **Desempenho de Ferramenta Para Calibração a Frio Tratada Superficialmente**. M.Sc. dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

SILVA, T. F., *et al.* "Preparation and Characterization of Antistatic Packaging for Electronic Components Based on Poly(Lactic Acid)/Carbon Black Composites". **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, pp. 47273, 2019.

SINGH, R., *et al.* "Effect of Single Particle Size, Double Particle Size and Triple Particle Size Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Nylon-6 Matrix on Mechanical Properties of Feed Stock Filament for FDM". **Composites Part B**, v. 106, pp. 20-27, 2016.

SRINIVASAN, V. *et al.* "Characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-Particle Filled GFRP Composites Using Wear Maps", **Journal of Reinforced Plastic Composites**, v. 29, pp.3006, Abr. 2010.

SU, Z., LIU, Y., GUO, W., LI, Q., WU, C., "Crystallization Behavior of Poly(Lactic Acid) Filled with Modified Carbon Black", **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 48, pp. 670-683, 2009.

SUN, Q. *et al.*, "Effect of Processing Conditions on the Bonding Quality of FDM polymer filaments", **Rapid Prototyping Journal**, v. 14, 2, pp. 72-80, 2008.

TAWAKKAL, I. S. M. A. *et al.* "A Review of Poly(Lactic Acid)-Based Materials for Antimicrobial Packaging", **Journal of Food Science**, v. 79, n.8, pp.1477-1490, 2014.

TORRADO, A. R. & ROBERSON, D. A "Failure Analysis and Anisotropy Evaluation of 3D-Printed Tensile Test Specimens of Different Geometries and Print Raster Patterns", v. 16, pp.154-164, Jan. 2016.

TORRES, J., *et al.*, "An Approach for Mechanical Property Optimization of Fused Deposition Modeling with Polylactic Acid via Design of Experiments". **Rapid Prototyping Journal**, v. 22, pp. 387-404, 2016.

TRONVOLL, S. A., WELO, T., ELVERUM, C. W. "The Effects of Voids On Structural Properties Of Fused Deposition Modelled Parts: A Probabilistic Approach", **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 97, pp.3607–3618, Maio. 2018.

TYMRAK, B. M., KREIGER, M., PEARCE, J. M. "Mechanical Properties of Components Fabricated with Open-Source 3-D Printers Under Realistic Environmental Conditions", **Materials and Design**, v. 58, pp. 242-246, 2014.

UNAL, H. & MIMAROGLU, A., "Friction and Wear Behavior of Unfilled Engeneering Thermoplastics", **Materials and Design**, v. 24, pp. 183-187, 2003.

UNAL, H., OZSOY, I., MIMAROGLU, A., "Evaluation of the Sliding Performance of Polyamide, Poly-Oxy-Methylene and their Composites", **International Journal of Materials Research**, v. 104, 10, pp. 987-992, 2013.

WANG, H. *et al.* "Anisotropy in Tribological Performances of Long Aligned Carbon Nanotubes/Polymer Composites." **Carbon**, v. 67, pp. 38-47, 2014.

WANG, Y., *et al.* "Improved Fracture Toughness and Ductility of PLA Composites by Incorporating a Small Amount of Surface-Modified Helical Carbon Nanotubes". **Composites Part B**, v. 162, pp. 54-61, 2019.

WATAI, J. S. *et al.* "Retardation Effect Of Nanohydroxyapatite On The Hydrolytic Degradation Of Poly (Lactic Acid)", **Polymer Engineering and Science**, pp.1-11, Jul. 2020.

WENG, Z., *et al.* "Mechanical and Thermal Properties of ABS/Montmorillonite Nanocomposites for Fused Deposition Modeling 3D Printing". **Materials and Design**, v. 102, pp. 276-283, 2016.

WETZEL, B., HAUPERT, F., ZHANG, M. Q. "Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance". **Composites Science Technology**, v. 63, pp. 2055-2067, 2003.

WITTBRODT, B., PEARCE, J. M. "The Effects of PLA Color on Material Properties of 3-D Printed Components". Additive Manufacturing, v. 8, pp. 110–116, 2015.

WONG, K. V., HERNANDEZ, A., "A Review of Additive Manufacturing", International Scholarly Research Network Mechanical Engeneering, 10 p., 2012.

WRIGHT, N. A., KUKUREKA, S N., "Wear Testing and Measurement Techniques for Polymer Composite Gears", **Wear**, v. 251, pp. 1567-1578, 2001.

Wu, D., *et al.* "Polylactide Composite Foams Containing Carbon Nanotubes and Carbon Black: Synergistic Effect of Filler on Electrical Conductivity". **Carbon**, v. 95, pp. 380-387, 2015.

YOU, Y. *et al.*, "Investigation of the Influence of Solid Lubricants on the Tribological Properties of Polyamide 6 Nanocomposite", **Wear**, v. 311, pp 57-64, 2014.

ZHANG, J. *et al.*, "Synthesis of Poly(L(+) Lactic Acid) by Polycondensation Method in Solution", **Proceedings of the 2007 National Conference on Environmental Science and Technology**, pp. 3-8, 2009.

ZHANG, W., *et al.* "Interfacial Bonding Strength of Short Carbon Fiber/Acrylonitrile-Butadienestyrene Composites Fabricated by Fused Deposition Modeling". **Composites Part B**, v. 137, pp. 51-59, 2018.

ZHAO, Q., BAHADUR, S. "The Mechanism of Filler Action and The Criterion of Filler Selection for Reducing Wear." **Wear**, v. 225, pp. 660-668, 1999.

ZHONG, W. *et al.*, "Short Fiber Reinforced Composites for Fused Deposition Modeling", **Materials Science & Engeneering A**, v. 301, pp. 125-130, 2001.

ZHOU, H., *et al.* "Facile Fabrication of Large 3D Graphene Filler Modified Epoxy Composites with Improved Thermal Conduction and Tribological Performance". **Carbon**, v. 139, pp. 1168-1177, 2018.

ZIEMIAN, C.W.; CRAWN, P.M. "Computer aided decision support for fused deposition modeling". **Rapid Prototyping Journal**. V. 7, 3, pp. 138 – 147, 2001.