

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

David Lupovici Borger

Parâmetros de processamento e recozimento de PLA com óxido de grafeno em amostras produzidas por FFF e seus efeitos em propriedade e estrutura

São Paulo
2025

DAVID LUPOVICI BORGER

Parâmetros de processamento e recozimento de PLA com óxido de grafeno em amostras produzidas por FFF e seus efeitos em propriedade e estrutura

Versão Original

Trabalho de Conclusão do Curso apresentado à
Escola Politécnica para obtenção do bacharelado
em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Compósitos

Orientadora: Profa. Dra. Patrícia Schmid Calvão

São Paulo

2025

FICHA CATALOGRÁFICA

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Versão final revisada pela orientadora



Profª. Dra. Patrícia Schmid Calvão

BORGER, DAVID

Parâmetros de processamento e recozimento de PLA com óxido de grafeno em amostras produzidas por FFF e seus efeitos em propriedade e estrutura / D. BORGER -- São Paulo, 2025.

79 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Fabricação por filamento fundido (FFF) 2.Ácido Polilático (PLA) 3.Grafeno 4.Recozimento I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente aos meus pais, Roberto e Eliane, por seu apoio irrestrito em minha vida.

Agradeço ao meu irmão, Daniel, por sua ajuda com os mais diversos assuntos, e sua companhia nos mais diversos momentos.

Agradeço à minha orientadora, Professora Patrícia, por ter me aceito como orientando e por ter dado todo o suporte que eu poderia precisar.

Agradeço aos amigos que conheci nesta jornada, os quais, felizmente, sequer posso enumerar, por seu incentivo e por poder contar com vocês – os de verdade eu sei quem são.

RESUMO

A manufatura aditiva (MA) engloba os processos onde são construídos objetos tridimensionais camada por camada, depositando material apenas onde é necessário. Para encontrar aplicação em produtos finais em larga escala, faz-se necessária a otimização e aprimoramento das propriedades de peças produzidas por MA. Este trabalho investiga a influência dos parâmetros de processamento por Fused Filament Fabrication (FFF), uma das técnicas de MA, e do recozimento pós-fabricação nas propriedades e estrutura de compósitos de polilático (PLA) com óxido de grafeno (GO). Foram estudadas variações nos parâmetros de temperatura de extrusão (nas condições de 205 e 220°C), altura de camada (0,2 e 0,25mm) e velocidade de impressão (50 e 100 mm/s), assim como a aplicação de recozimento. As propriedades das peças fabricadas foram medidas por meio de ensaios de tração, flexão e cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes. Os resultados foram interpretados com o emprego de análises de variância e testes de Tukey. O recozimento foi o parâmetro de maior influência sobre as propriedades em geral, tendo efeito de incremento em resistência à tração, decréscimo em resistência à flexão e diminuição de viscosidades complexa e de cisalhamento zero. Os parâmetros de impressão tiveram efeitos secundários sobre as propriedades mecânicas quando analisados individualmente, mas suas interações mostraram significância considerável. Em particular, a velocidade de impressão, quando associada à altura de camada e à temperatura de bico, mostrou impacto considerável em alongamento em tração, assim como nas propriedades em flexão. Estas interações podem estar relacionadas às características de orientação molecular e área de interface entre camadas, que são afetadas por esses parâmetros. A temperatura de bico teve influência notável em propriedades reológicas, com temperaturas mais altas causando uma diminuição em viscosidade complexa e viscosidade de cisalhamento zero. Assim como o caso da aplicação de recozimento, o resultado pode ter sido consequência da degradação térmica acentuada si e uma consequente redução em massa molecular.

Palavras-chave: Manufatura Aditiva, FFF, PLA, Óxido de grafeno, Recozimento

ABSTRACT

Additive manufacturing (AM) encompasses processes where three-dimensional objects are built layer by layer, depositing material only where necessary. To find application in large-scale final products, it is essential to optimize and enhance the properties of AM-produced parts. This work investigates the influence of Fused Filament Fabrication (FFF) processing parameters, one of the AM techniques, and post-fabrication annealing on the properties and structure of polylactic acid (PLA) with graphene oxide (GO) composites. Variations in nozzle temperature (205 and 220°C), layer height (0,2 and 0,25mm) and print speed (50 and 100mm/s) were studied, as well as different annealing times. The properties of the manufactured part were measured by tensile, flexural and small amplitude oscillatory shear tests. The results were interpreted using analysis of variance and Tukey tests. Annealing was the most influential parameter on properties in general, causing an increment in tensile strength, a decrease in flexural strength and a reduction of complex and zero shear viscosities. The printing parameters had a secondary effect when analyzed on their own, but their interactions showed considerable significance. The printing speed in particular, when associated with layer height and nozzle temperature, had a considerable impact on tensile elongation, as well as on flexural properties. These interactions could be related to molecular orientation and interface area between layers, which are affected by these parameters. Nozzle temperature had a notable influence on rheological properties, with higher temperatures causing a decrease in complex viscosity and zero shear viscosity. As was the case with annealing, the result may have been a consequence of an intensification of thermal degradation, and the consequent reduction. The nozzle temperature also had a notable influence on rheological properties, as it impacted on thermal degradation and the consequent reduction in molecular weight.

Keywords: Additive Manufacturing, FFF, PLA, Graphene Oxide, Annealing.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
1.1 Objetivos do trabalho.....	9
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1 Manufatura Aditiva	10
2.1.1 Introdução	10
2.1.2 Etapas	10
2.1.2.1 Modelagem 3D	10
2.1.2.2 Conversão e transmissão de arquivos	11
2.1.2.3 Configuração do equipamento.....	11
2.1.2.4 Construção da peça	12
2.1.2.5 Remoção, limpeza e pós-processamento	12
2.1.3 Características típicas, vantagens e desvantagens.....	12
2.1.4 Tipos de processo	15
2.1.5 FFF/FDM.....	15
2.1.5.1 Vantagens e desvantagens do FFF.....	16
2.1.5.2 Parâmetros de processamento	17
2.1.5.3 Adesão entre camadas	18
2.2 Poli (ácido láctico) – PLA	21
2.2.1 Introdução	21
2.2.2 Propriedades e aplicações	21
2.2.3 Recozimento	23
2.3 Óxido de grafeno.....	26
2.3.1 Introdução	27
2.3.2 Propriedades e aplicações	28
2.4 Manufatura aditiva de PLA com óxido de grafeno - Estado da Arte.....	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 Material	31
3.2 FFF	31
3.3 Recozimento	32
3.4 Ensaios mecânicos.....	33
3.4.1 Ensaios de tração	33

3.4.2 Ensaio de flexão em 3 pontos	35
3.5 Ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1 Ensaio de tração	38
4.1.1 Resistência à tração	39
4.1.2 Alongamento máximo.....	43
4.1.3 Módulo de elasticidade em tração	44
4.2 Ensaio de flexão	47
4.2.1 Resistência à flexão	48
4.2.2 Módulo de elasticidade em flexão.....	50
4.3 Ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes	52
4.3.1 Viscosidade complexa.....	53
4.3.2 Módulo de armazenamento e módulo de perda.....	58
4.3.3 Fator de amortecimento	61
5 CONCLUSÃO.....	66
5.1 Trabalhos futuros	67
6 REFERÊNCIAS.....	68

1 INTRODUÇÃO

O conceito da manufatura aditiva (MA) consiste em fabricar peças adicionando camadas subsequentes de material. Embora o método já tivesse aplicações rudimentares desde o século XIX, na construção de mapas topográficos, o primeiro equipamento de manufatura aditiva foi criado na década de 90, tendo encontrado seu uso principal na prototipagem devido à velocidade de produção. À medida que as tecnologias se aprimoraram, as peças produzidas por manufatura aditiva passaram a encontrar aplicação em diversas indústrias, particularmente quando se necessita uma alta complexidade geométrica (Gibson; Rosen; Stucker, 2015; Volpato, 2021).

Manufatura aditiva engloba um conjunto de técnicas que se enquadram em sua definição, sendo uma delas o *Fused Filament Fabrication* (FFF), comercialmente chamado de *Fused Deposition Modelling* (FDM), que é uma técnica baseada em extrusão de material. Neste método, o material na forma de filamento é aquecido, extrudado e depositado camada a camada sobre uma plataforma. Sendo uma técnica relativamente simples e acessível, quando comparada aos seus pares, os equipamentos de FFF tornaram-se particularmente populares no meio da prototipagem. Entretanto, as peças produzidas pelo método tendem a apresentar propriedades mecânicas inferiores tendo ainda pouco espaço em aplicações industriais (Chua; Leong; Lim, 2003).

Um material que pode ser empregado em equipamentos de FFF é o poli (ácido láctico), ou PLA, um polímero termoplástico e semicristalino. Propriedades como a baixa temperatura de fusão, baixa contração e a alta resistência mecânica fazem desse polímero uma das principais escolhas para essa técnica de MA (Aljazara *et al.*, 2023). Além disso, por ser um polímero biodegradável e que pode ser produzido a partir de fontes renováveis, há um incentivo para que seja aplicado nos mais diversos produtos, substituindo polímeros tradicionais produzidos a partir de petróleo (Garlotta, 2001).

Como mencionado, algumas características do processo de FFF, como a formação de vazios ou a tensão gerada pelo resfriamento, levam suas peças a terem propriedades mecânicas aquém daquelas de processos tradicionais. Como forma de compensar por esse déficit, é possível realizar o recozimento do PLA. Essa etapa, que envolve o aquecimento da peça já finalizada, tem por fim aliviar tensões térmicas causadas pelo resfriamento rápido, assim como modificar o grau de cristalinidade e auxiliar na adesão entre camadas, ambos processos termicamente ativados (Viswanath *et al.*, 2013).

Outra possibilidade é combinar o polímero a um reforço como o óxido de grafeno. Este é um material bidimensional que apresenta elevada resistência mecânica, elasticidade e flexibilidade, além de alta condutividade térmica e elétrica, e que é frequentemente empregado como reforço em diversas matrizes (Goyal, 2017).

1.1 Objetivos do trabalho

Objetivo geral

Avaliar a influência dos parâmetros de processamento por manufatura aditiva do tipo Fused Filament Fabrication (FFF) e do tratamento térmico de recozimento nas propriedades finais de corpos de prova impressos em filamento comercial de PLA com óxido de grafeno.

Objetivos específicos

- Produzir corpos de prova em PLA com grafeno por FFF, variando velocidade de impressão, temperatura do bico extrusor e altura de camada;
- Avaliar o efeito do recozimento térmico nas propriedades do material impresso;
- Caracterizar o desempenho mecânico das amostras por meio de ensaios de tração e flexão;
- Investigar o comportamento reológico das amostras por meio de ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (SAOS);
- Correlacionar os resultados mecânicos e reológicos com as condições de impressão e de recozimento aplicadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo trará a revisão da literatura sobre os principais tópicos do trabalho.

2.1 Manufatura Aditiva

Manufatura aditiva (MA), também conhecida como impressão 3D, refere-se ao conjunto de técnicas de fabricação que têm, por princípio, a adição sucessiva de material para a criação de uma peça, a partir de um modelo digital tridimensional (ASTM, 2021a).

2.1.1 Introdução

O conjunto de técnicas que engloba a manufatura aditiva contrasta com processos de manufatura subtrativa, na qual material é removido de um bloco inicial (e.g. usinagem), e de manufatura equivalente ou de conformação, que envolve processos sem variação de massa significativa, como moldagem por injeção (Gibson; Rosen; Stucker, 2015; Lu; Li; Tian, 2015).

O aumento do interesse pelas das tecnologias de MA se deu, principalmente, pela necessidade de fabricar protótipos com geometrias mais elaboradas, mas de maneira mais rápida e econômica. De 1970 a 1990, foi observada uma crescente complexidade na geometria de bens de consumo, e justamente em 1988 foi comercializado, pela empresa 3D Systems, o primeiro equipamento de prototipagem rápida. Com as técnicas de MA, espera-se uma economia tanto de um ponto de vista financeiro, uma vez que elimina os custos associados à criação de um molde para a peça, mas também leva a redução no tempo de projeto, na medida em que diminui o número de etapas (Chua; Leong; Lim, 2003). Além da ampla utilização em prototipagem, as técnicas de MA encontram aplicação nas indústrias aeroespacial, automotiva, biomédica e de bioengenharia, de energia, de construção civil, entre tantas outras. (Gao *et al.*, 2015; Guo; Leu, 2013; Ngo *et al.*, 2018)

2.1.2 Etapas

Embora exista uma grande variedade de tecnologias de manufatura aditiva, todos os métodos seguem, em via de regra, uma mesmo conjunto de etapas e numa mesma ordem de processamento (Chua; Leong; Lim, 2003; Gibson; Rosen; Stucker, 2015) apresentadas nos tópicos a seguir.

2.1.2.1 Modelagem 3D

A peça que será produzida é primeiramente projetada em um sistema de *Computer-Aided Design*, ou CAD. Seu modelo pode ser gerado tanto por especialistas em design, como por escaneamento de peças reais e até com algoritmos de otimização.

A necessidade de se modelar um volume fechado (ao invés de uma simples superfície, por exemplo), e possíveis vazios não observáveis no CAD são alguns dos desafios nessa etapa do projeto. Entretanto, programas e versões mais recentes de CAD ajudam a superar esses contratempos com mais facilidade.

Figura 1 – Transformação de arquivo de CAD em STL.



Fonte: (Gibson; Rosen; Stucker, 2015).

2.1.2.2 Conversão e transmissão de arquivos

A peça gerada no CAD (que pode ter diversos formatos de arquivo, como .iges, .step, etc.) é então convertida a um arquivo .stl, ou o mais recente .amf, ambos adequados ao processo de manufatura aditiva. Nesta etapa, a superfície do modelo original é aproximada a um grande conjunto de superfícies triangulares menores. A figura 1 exemplifica a projeção digital de uma xícara com os dois tipos de arquivo. Tipicamente, quanto mais e menores triângulos gerados, maior é o tempo de conversão, associado ao processamento computacional.

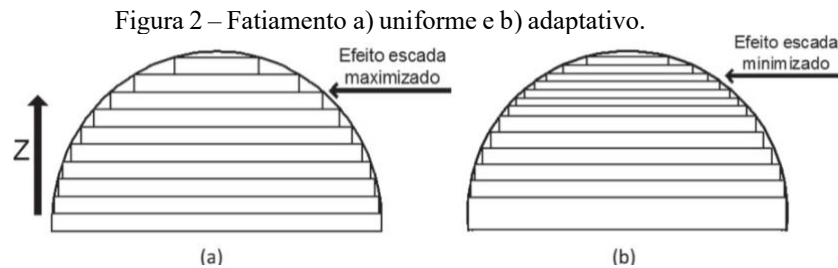
Em um software de fatiamento, são definidos os parâmetros de impressão e o modelo então é “fatiado”, sendo gerado um arquivo *g-code* que será de fato interpretado pela máquina. Embora o envio do arquivo ao equipamento de MA seja relativamente simples, é possível que o modelo tenha que ser repartido em partes, como para peças grandes demais para o equipamento. Outra possibilidade é a união de dois ou mais arquivos STL/AMF, a fim de diminuir o número de impressões e o tempo de *setup*.

2.1.2.3 Configuração do equipamento

Todas máquinas de MA têm, em maior ou menor quantidade, parâmetros de processamento a serem configurados para a obtenção da peça. Alguns são comuns a praticamente toda técnica, como a espessura de camada, enquanto outros parâmetros são específicos a algumas tecnologias ou equipamentos.

O fatiamento é uma etapa intermediária, na qual ocorre a transição do modelo tridimensional da peça às camadas individuais 2D, e é nele que se define a espessura de

camada. Como mostrado na figura 2, as camadas podem ter espessuras diferentes umas das outras. Nas situações em que se há uma grande variedade de parâmetros a serem programados, podem-se utilizar configurações padrão ou já utilizadas anteriormente, ou então um software de definição de parâmetros, a fim de minimizar o tempo empregado na etapa.



Fonte: (Volpato, 2021).

2.1.2.4 Construção da peça

Uma vez que se tenha o arquivo obtido a partir do fatiamento, ele é lido pelo equipamento de MA, e então é dado início à etapa de construção da peça, que ocorre de maneira autônoma.

2.1.2.5 Remoção, limpeza e pós-processamento

Ao final da fabricação da peça, a necessidade e a complexidade do pós-processamento dependerá tanto da técnica e equipamento empregados, como das propriedades desejadas. A etapa pode incluir, mas não se restringe a:

- a) Limpeza física da peça, com a retirada de insumo não aproveitado (resina, pó, etc.);
- b) Remoção de estruturas de suporte, tipicamente com o uso de solventes;
- c) Acabamento (lixamento, polimento, etc.), revestimento e pintura.

Para aplicações ou materiais específicos, outros métodos de pós-processamento podem ou devem ser empregados. O tratamento térmico, por exemplo, coloca-se nessa categoria e será discutido posteriormente.

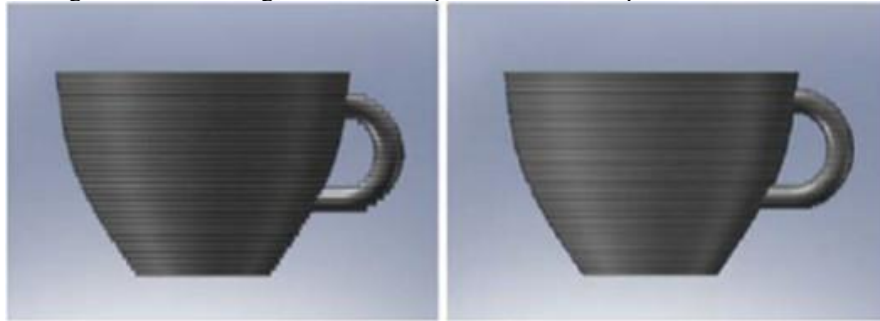
2.1.3 Características típicas, vantagens e desvantagens

Pela maneira como são produzidas, as peças construídas com manufatura aditiva apresentam algumas características e propriedades distintas de outros métodos (Volpato, 2021):

- a) efeito degrau de escada - enquanto o objeto, no arquivo digital, tem superfícies contínuas e bem definidas, as técnicas de MA produzirão a peça camada a camada. Isso acarreta em uma diferença entre o perfil do modelo e da peça real. O efeito pode ser observado na figura 3.
- b) erros na direção Z (altura) - também pela característica de camadas, podem ser

perdidos detalhes do modelo que tenham uma dimensão menor que aquela da camada. Isto é, em relação ao modelo, podem surgir desvios que chegam até o tamanho da própria camada. O efeito é acentuado em maior ou menor grau a depender da altura das camadas, como ilustrado na figura 3.

Figura 3 – Efeito degrau de escada para diferentes espessuras de camada.



Fonte: (Gibson; Rosen; Stucker, 2015).

- c) anisotropia - pela maneira como são produzidas as peças de MA, os mecanismos que unem uma peça no plano XY (i.e. em uma mesma camada) e no eixo Z (entre camadas) são diferentes. Isto acarreta em uma diferença de propriedades nessas duas direções, sendo a última aquela que normalmente apresenta propriedades mecânicas inferiores.
- d) estrutura de suporte - em algumas das técnicas de manufatura aditiva, de acordo com a complexidade da peça, pode ser necessário o uso de um suporte, em geral feito com um material de sacrifício, sobre a qual o material da peça em si será depositado. O material dessa estrutura pode ser eliminado por queima, remoção mecânica ou uso de solventes. Geralmente, em técnicas sem uso de suportes, o próprio insumo não utilizado desempenha este papel.

As técnicas de MA, de maneira geral, trazem benefícios notáveis quando comparadas a outros métodos de manufatura, tais como (Gao *et al.*, 2015):

- a) liberdade geométrica e de design - devido ao fundamento de construir peças camada a camada, a manufatura aditiva possibilita a construção de peças com geometrias de maior complexidade, além de um maior detalhamento em regiões internas ou inalcançáveis. Além disso, permite também a construção de uma única peça em ocasiões que, com métodos tradicionais de fabricação, requereria a montagem de duas ou mais peças distintas;
- b) custo de equipamento - uma vez comprada a máquina de impressão, esta será capaz de produzir as peças das mais diversas formas, sem necessidade de ferramental

adicional (como moldes de injeção);

- c) precisão dimensional - equipamentos de MA no geral operam com precisão da ordem de dezenas de microns, e pode melhorar ou piorar a depender do tipo de processo, velocidade da operação e tamanho da peça (Gibson; Rosen; Stucker, 2015);
- d) eficiência produtiva - como mencionado na Introdução à manufatura aditiva, essas tecnologias reduzem o tempo total de desenvolvimento de um projeto ao diminuir o número de etapas. Embora a etapa de fabricação seja relativamente lenta, o tempo de iniciação do maquinário é significativamente menor quando comparado, por exemplo, àquele da moldagem por injeção. Ademais, a manufatura aditiva pode reduzir significativamente os custos de estoque e distribuição, especialmente em situações de produção sob demanda ou prototipagem, além de ter pouco desperdício e alto reaproveitamento de matérias-primas.

No entanto, a manufatura aditiva tem algumas limitações em relação aos processos tradicionais (Gao *et al.*, 2015; Ngo *et al.*, 2018):

- a) Limitação de materiais - enquanto muitos bens de consumo se utilizam de diferentes materiais para atender a diversas finalidades, a maioria dos equipamentos de MA opera com apenas um tipo de material por vez. Além disso, o número de materiais compatíveis com essas tecnologias ainda é limitado, o que restringe o desempenho funcional das peças produzidas.
- b) A anisotropia tende a piorar as propriedades mecânicas das peças. Também se observa a formação de vazios em algumas técnicas de MA, tendo o mesmo efeito negativo, na medida em que induz pontos de concentração de tensão e reduz a aderência entre camadas. Enquanto no contexto da prototipagem rápida essas propriedades tinham pouca influência, essa característica da manufatura aditiva limita seu emprego na produção de peças finais;
- c) Escala de produção - embora a manufatura aditiva tenha atendido muito bem as necessidades da indústria no contexto da prototipagem, as limitações acima, aliadas a um alto tempo e baixo volume de produção, restringem as possibilidades de aplicação na indústria. Ainda assim, a liberdade geométrica da MA tem sido suficiente para colocá-la em aplicação para produtos finais, que serão discutidos na próxima seção.
- d) Padronização - enquanto processos tradicionais já possuem normas de precisão para

assegurar qualidade dos produtos, ainda há uma lacuna quanto à padronização no contexto da manufatura aditiva.

2.1.4 Tipos de processo

A fim de categorizar as muitas tecnologias de manufatura aditiva, algumas classificações são possíveis. Por exemplo, poderia-se dividir as técnicas pelo estado físico da matéria-prima (pó, líquido, ou sólido contínuo), como era comumente feito até o início do século (Chua; Leong; Lim, 2003). Porém, a norma ISO/ASTM 52900:2021 classifica os tipos de processo com base no princípio que leva à produção da peça, e tem sido a praxe na academia e na indústria (ASTM, 2021). As 7 técnicas, e os seus respectivos princípios de funcionamento encontram-se listadas na tabela 1. A técnica de Fused Filament Fabrication, ou FFF, coloca-se na categoria de Extrusão de Material, e será ela a utilizada neste trabalho, e mais detalhada no tópico seguinte.

Tabela 1 – Processos de manufatura aditiva

Processo	Princípio
Jateamento de Aglutinante	Deposição de líquido para aglutinar pó do material
Deposição de Energia Direcionada	Energia térmica funde e une o material enquanto este é depositado
Extrusão de Material	O material é extrudado através de um bico e depositado seletivamente
Jateamento de Material	Gotas do material são depositadas seletivamente
Fusão em Leito de Pó	Energia térmica funde seletivamente regiões de camadas de pó do material
Laminação de Folhas	A peça é formada pela união de folhas do material
Fotopolimerização em Cuba	Um fotopolímero líquido é seletivamente curado por polimerização ativada por luz

Fonte: Adaptado de (ASTM, 2021).

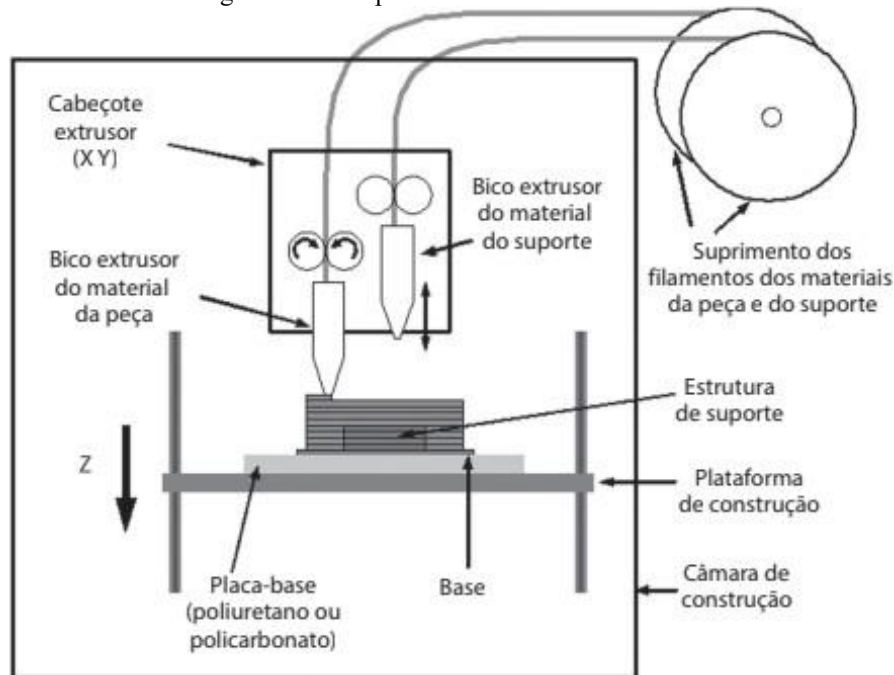
2.1.5 FFF/FDM

Uma das primeiras e ainda principais tecnologias de Extrusão de Material é a Modelagem por Fusão e Deposição (*Fused Deposition Modeling*, ou FDM). A técnica foi

desenvolvida em 1988 por Scott Cramp, co-fundador da Stratasys Ltda., e lançada comercialmente pela empresa 1992 (Chua; Leong; Lim, 2003). Neste método, um filamento disposto em um carretel é alimentado ao bico extrusor, onde é aquecido a um estado semi-líquido/pastoso. Então, é extrudado pelo cabeçote e deposita uma camada por vez. Enquanto o bico extrusor movimenta-se no plano X-Y, a plataforma de construção movimenta-se no eixo Z após a deposição de cada camada. Uma ilustração deste conjunto de operações encontra-se na figura 4.

As estruturas de suporte e a base podem ser programadas pelo operador ou automaticamente pelo software de fatiamento, e normalmente são fabricadas com um material distinto daquele usado para a peça. Os materiais para suporte podem ser mais frágeis, o que simplifica o processo de sua remoção manual, ou materiais a serem dissolvidos em uma solução à base de hidróxido de sódio, útil para chegar em regiões de difícil acesso na peça (Chua; Leong; Lim, 2003; Volpato, 2021). Como a tecnologia do FDM foi patenteada nos Estados Unidos quando foi comercializada, o uso do termo pode gerar confusão quando se refere a equipamentos de outras origens, mas que funcionam com base no mesmo princípio. Os autores do projeto de código aberto *RepRap* propuseram o uso da expressão *Fused Filament Fabrication*, ou FFF, para se referir à esta técnica de MA, sem restrições de uso associadas à patente do FDM (Jones *et al.*, 2011). Portanto, o termo FFF será usado doravante para se referir à técnica.

Figura 4 – Princípio de funcionamento do FDM



Fonte: (Volpato, 2021).

2.1.5.1 Vantagens e desvantagens do FFF

Em relação aos outros processos de MA, e a outros métodos de fabricação em geral, algumas das vantagens do FFF são (Chua; Leong; Lim, 2003; Volpato, 2021):

- a) Fabricação de modelos funcionais - as peças fabricadas por FFF podem ter propriedades mecânicas suficientes para aplicação final. Com o polímero Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS), por exemplo, podem ser fabricadas peças com 85% da resistência mecânica de peças fabricadas por injeção;
- b) Pouco desperdício de material;
- c) Simplicidade e acessibilidade da técnica, podendo ser empregada em ambientes de escritório;
- d) Variedade de materiais disponíveis;
- e) Facilidade no momento de troca da matéria-prima;
- f) Pós-processamento relativamente simples e sem necessidade de pós-cura.

No entanto, a técnica traz também algumas desvantagens:

- a) Precisão dimensional, que é restringida pelo diâmetro do bico extrusor;
- b) Materiais de suporte e sua remoção podem tornar-se caros e complexos;
- c) O processo é lento, limitado pela vazão do material (que, sendo um termoplástico pastoso, tem alta viscosidade) e pela velocidade do bico extrusor;
- d) Distorções em relação ao modelo, que podem ser causadas pelo resfriamento rápido do material.

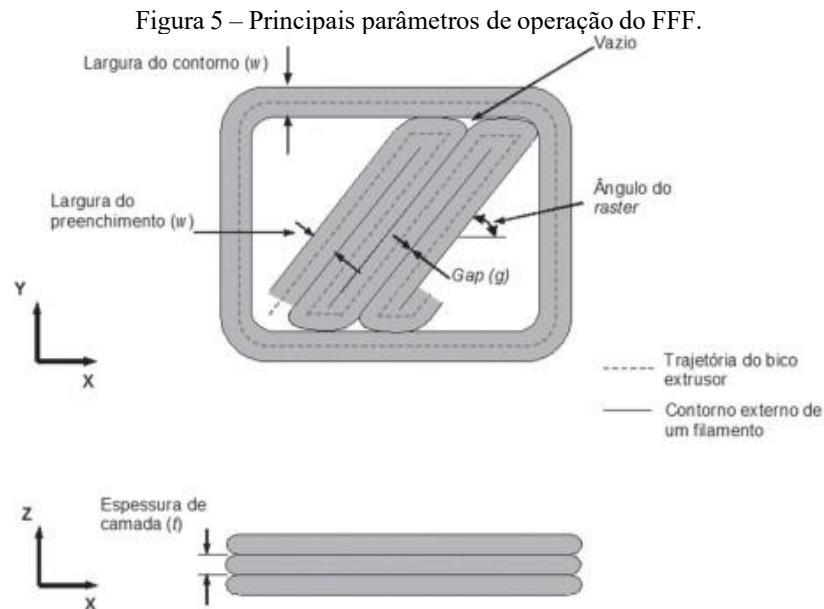
2.1.5.2 Parâmetros de processamento

Nos processos de FFF, uma multitude de parâmetros e variáveis de processo têm influência sobre as propriedades da peça fabricada. Eles podem ser divididos em variáveis:

- a) de operação, como temperatura da mesa (plataforma) e do bico de extrusão e espessura (altura) da camada. Alguns destes e outros parâmetros encontram-se ilustrados na figura 5;
- b) da máquina, como diâmetro do bico e do filamento;
- c) do material, como viscosidade e condutividade térmica;
- d) da geometria da peça, como a necessidade de estrutura de suporte e o tempo entre deposição de camadas.

No entanto, ainda há bastante a ser pesquisado em se tratando da interação entre diferentes parâmetros de FDM e seus efeitos em propriedades mecânicas e qualidade da peça. Há também a necessidade de maior investigação e previsibilidade sobre as tensões internas causadas

pelo processo, assim como suas conseqüentes deformações (Brenken *et al.*, 2018; Mohamed; Masood; Bhowmik, 2015).



Fonte: (Volpato, 2021).

2.1.5.3 Adesão entre camadas

Analisando as propriedades mecânicas de peças produzidas por FFF, a adesão entre camadas tem um efeito significativo na melhora ou piora da propriedade final, assim como a densidade de vazios na peça. As etapas do fenômeno da adesão são ilustradas na figura 6. Nela, pode-se observar o evolução da aderência entre dois corpos poliméricos distintos, desde seu contato superficial até a eventual união das cadeias poliméricas.

Modelos microscópicos sobre o comportamento de polímeros em interfaces foram desenvolvidos no século XX, visando a representar os mecanismos que levam à cura do material, prever o grau de adesão e as conseqüentes propriedades mecânicas. Enquanto algumas conclusões são congruentes entre a maioria dos modelos, como a relação entre tempo de cura e resistência à tração, existem alguns pontos de divergência (Kim; Wool, 1983). A tabela 2 sintetiza a influência do tempo de cura t e massa molecular M do polímero nas energias de fratura do material, tanto em estado virgem ($t \sim \infty$) como em estado “fraturado” num instante t .

Observa-se que a relação entre o tempo de cura e a energia de fratura do material é a mesma em todas as proposições. Porém, enquanto os dois primeiros artigos sugerem que G_{IC} do material virgem independe da massa molecular do material, o modelo de Jud, Kausch e Williams (1981) propõe que a energia de fratura é proporcional a $\sqrt{M}$, e Kim e Wool (1983)

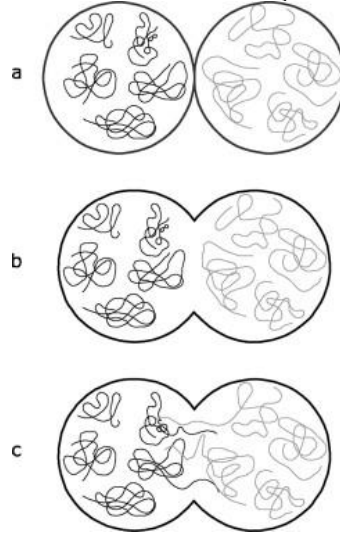
propõem proporcionalidade de $G_{IC}(\infty)$ com M .

Tabela 2 – modelos de adesão em polímeros

Referência	Fator principal	$G_{IC}(t)$	$G_{IC}(\infty)$
(Prager; Tirell)	Densidade de cruzamentos	$\sim t^{1/2} M^{-3/2}$	$\sim M^0$
(De Gennes)	Número de cruzamentos	$\sim t^{1/2} M^{-3/2}$	$\sim M^0$
(Jud; Kausch; Williams)	Distância de interdifusão	$\sim t^{1/2} M^{-1}$	$\sim M^{1/2}$
(Kim; Wool)	Distância de interpenetração	$\sim t^{1/2} M^{-1/2}$	$\sim M^1$

Fonte: Autor.

Figura 6 – Estágios de adesão entre camadas. a) Contato superficial; b) Crescimento de pescoço; c) Difusão molecular e randomização.



Fonte: Adaptado de (Bhandari; Lopez-anido; Gardner, 2019).

Com o advento da manufatura aditiva, houve um avanço na modelagem do fenômeno da adesão, com maior detalhamento para esse processo de fabricação. Focado na etapa de sinterização, o artigo de (Garzon-Hernandez *et al.*, 2020) estabelece uma equação diferencial para a variação do ângulo de coalescência $\left(\frac{d\theta(t)}{dt}\right)$ no decorrer do tempo:

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = \frac{\Gamma(T_r(x, t))H_0}{4\eta(T_r(x, t))} \frac{2\cos(\theta(t))^2}{\left(\pi\left(\frac{H_0}{2}\right)^2 + H_0w_0\right) \left(\frac{\frac{-H_0}{2}\sin(\theta(t)) + \frac{H_0}{8} - \frac{H_0\cos(2\theta(t))}{8}}{\frac{H_0}{2} + \frac{W_0}{2}}\right)^2}$$

sendo $T_r(x, t)$ a temperatura do filamento na posição x e tempo t , H_0 e w_0 a altura e largura iniciais do filamento, respectivamente, Γ a tensão superficial e μ a viscosidade. A equação mostra uma relação de $\frac{d\theta(t)}{dt}$ diretamente proporcional com Γ e inversamente proporcional com μ , os quais, por sua vez, dependem da temperatura.

Também é possível obter o raio do pescoço de sinterização, $y(t)$, como função do ângulo:

$$y(t) = \frac{H_0}{2} \sin(\theta(t))$$

O autor também apresenta uma equação para cálculo da densidade de vazios, sendo esta a razão entre a área dos vazios e a área da seção:

$$\rho_{vazios} = \frac{H_0^2 \cos(\theta(t)) - \left[\pi \left(\frac{H_0}{2} \right)^2 - \left(\frac{H_0}{2} \right)^2 (2\theta(t) - \sin(2\theta(t))) \right]}{H_0 w(t) + H_0^2 \cos(\theta(t))}$$

O modelo de (Seppala J. *et al.*, 2017) investiga o tempo de adesão t_w fazendo simplificações, como considerar o processo isotérmico. Este tempo é função do fator de deslocamento α_T , que é calculado pela relação de Williams-Landel-Ferry:

$$\log(\alpha_T) = \frac{-C_1(T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})}$$

$$t_w = \int_0^{t_g} \frac{1}{\alpha_T} dt$$

sendo T a temperatura, T_{ref} a temperatura de referência, t_g o tempo para atingir a T_g , e C_1 e C_2 são constantes do material.

Ko *et al.* (2019) também propõem um cálculo para o tempo de adesão, neste caso pela equação de Arrhenius, e estabelece uma relação entre a resistência da peça e o tempo de adesão, chegando a um resultado similar ao de Kim e Wool (1983), mas introduzindo também uma variável de “grau de cura” D_h :

$$t_w = A \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]$$

$$D_h(t) = \frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \frac{\chi}{\chi_w} \left(\frac{l}{L_w} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{t}{t_w} \right)^{\frac{1}{4}}$$

sendo σ e σ_∞ as resistências à tração na interface e do material íntegro (*bulk*), respectivamente, χ e χ_w as distâncias de interpenetração nos instantes t e t_w , e l e L_w são comprimentos de cadeia polimérica interpenetrada nos instantes t e t_w , respectivamente.

A adesão entre as camadas impressas de peças produzidas por FFF é um dos gargalos deste processo de fabricação, devido ao decréscimo em propriedades mecânicas acarretado. Algumas das estratégias empregadas para a mitigação do efeito envolvem a redução da altura

de camada e a aplicação de tratamentos térmicos (Penumakala; Santo; Thomas, 2020)

2.2 Poli (ácido láctico) – PLA

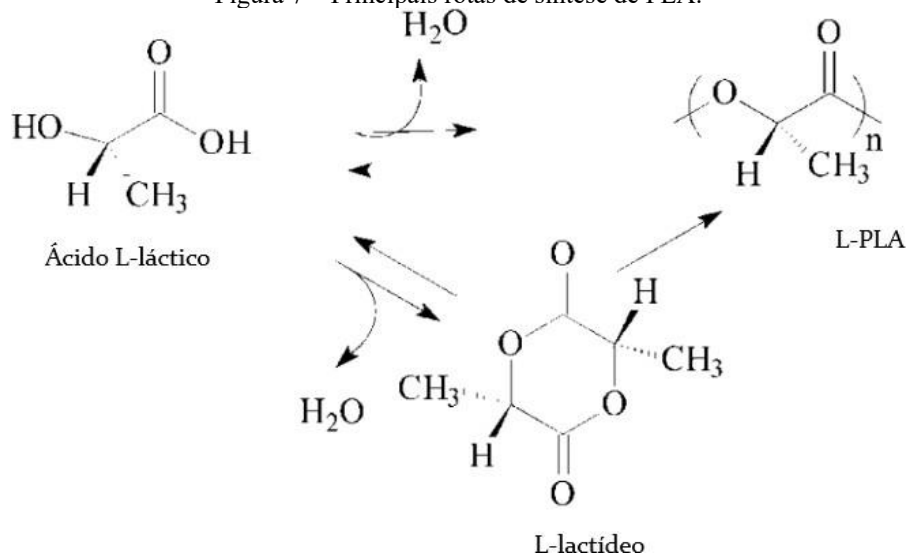
O poli (ácido láctico), ou PLA, é um termoplástico semicristalino que pertence à família dos poliésteres alifáticos.

2.2.1 Introdução

O PLA foi sintetizado pela primeira vez em 1932 por Carothers, Dorough e van Natta, na empresa DuPont. Em 1954 foi produzido PLA com alta massa molecular, com um processo que incorporava uma melhor purificação de lactídeo e que foi patenteado pela mesma empresa (Witzke, 1997).

O PLA tem duas rotas principais de síntese, representadas na figura 7: a policondensação de ácido láctico que tipicamente gera um polímero frágil e de baixa massa molecular, e que por si só tem limitações de desempenho para a maioria das aplicações; ou, a partir do lactídeo, realizar a polimerização por abertura de anel, que produz PLA com massa molecular média elevada ($M_w > 100.000$), sendo essa a rota mais empregada industrialmente. No entanto, a alta massa molecular também pode ser obtida a partir do ácido láctico, quando se utiliza a condensação por desidratação azeotrópica (Garlotta, 2001). É importante destacar que o PLA não se refere a um único material, mas sim a uma família de polímeros cujas propriedades variam conforme a proporção de isômeros ópticos presentes, sendo o isômero L o mais utilizado industrialmente (Saeidlou *et al.*, 2012).

Figura 7 – Principais rotas de síntese de PLA.



Fonte: adaptado de (Drumright; Gruber; Henton, 2000).

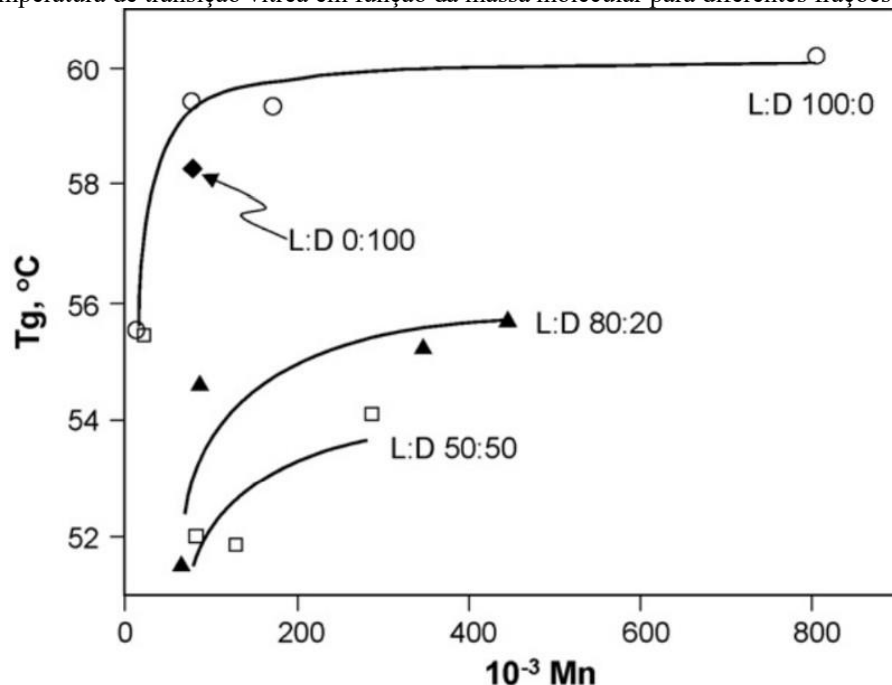
2.2.2 Propriedades e aplicações

Algumas das características e propriedades mais interessantes do PLA são (Witzke, 1997):

- a) Alta resistência mecânica e módulo de Young;
- b) Biocompatibilidade;
- c) Compostável e biodegradável;
- d) Boa transparência;
- e) Reconhecido como seguro para embalagens alimentares;
- f) Baixa toxicidade;
- g) Sua matéria-prima é anualmente renovável.

As propriedades mecânicas e de transparência, em particular, dependem fortemente da massa molecular média e da fração de enantiômeros l- (também chamada de pureza óptica). Estes fatores também têm forte influência em importantes propriedades térmicas, como a temperatura de transição vítrea T_g (figura 8) e temperatura de fusão T_m , e no grau de cristalinidade - é necessária uma fração mínima de isômeros l-, de aproximadamente 90%, para que o material possa ser semi-cristalino (Lim; Auras; Rubino, 2008). Um gráfico que mostra a relação entre massa molecular, pureza óptica e T_g encontra-se na figura 8.

Figura 8 – Temperatura de transição vítrea em função da massa molecular para diferentes frações de isômeros l-.



Fonte: (Lim; Auras; Rubino, 2008).

Num primeiro momento, o material era utilizado principalmente em aplicações biomédicas, como implantes protéticos, liberação controlada de medicamentos e, na forma de copolímero com ácido glicólico, em fios de sutura cirúrgica (Witzke, 1997). Entretanto,

avanços tecnológicos na fabricação de PLA permitiram a produção economicamente viável do polímero com alta massa molecular. Ademais, as empresas Cargill e Dow Chemicals realizaram em 1997 uma *joint venture* com o objetivo de reduzir o custo de produção do PLA e torná-lo um plástico de larga escala, o que levou à criação da Cargill Dow LLC (Drumright; Gruber; Henton, 2000; Lim; Auras; Rubino, 2008).

Com isso, foi expandida a gama de possibilidades de uso do PLA. Devido à sua biodegradabilidade e baixa toxicidade, interesses e esforços têm sido concentrados em aplicar o polímero na indústria de embalagens. Polímeros tradicionais, como poliestireno (PS) e polietileno (PE), têm um tempo de degradação no ambiente de 500 a 1000 anos, enquanto o PLA leva de 6 a 24 meses. Assim, o impacto ambiental do fim de vida de embalagens plásticas pode ser significativamente mitigado (Garlotta, 2001).

O PLA frequentemente necessita de ajustes na composição para que seu processamento e uso sejam adequados para aplicações industriais. Por exemplo, o emprego de plastificantes é típico para esse material, a fim de melhorar sua processabilidade e aumentar sua flexibilidade e ductilidade. Entretanto, as escolhas de plastificantes para o ácido poliláctico tornam-se mais limitadas a depender de sua aplicação - o aditivo precisará ter biocompatibilidade para aplicações biomédicas, ou baixa toxicidade para contato com comida (Farah; Anderson; Langer, 2016).

Outro gargalo do PLA é sua propriedade de barreira pobre, elemento crítico para aplicação em embalagens alimentares. Alguns dos métodos de melhorar a propriedade são co-extrusão, copolimerização e revestimento, mas essas técnicas podem acarretar em decréscimo de propriedades mecânicas desejáveis (Farah; Anderson; Langer, 2016).

2.2.3 Recozimento

Polímeros semicristalinos possuem unidades de repetição que permitem às cadeias se dobrarem, em regiões chamadas cristalitos. Essas regiões restringem o movimento das cadeias e funcionam como pontos de ancoragem física, aumentando a rigidez, resistência à tração, dureza, propriedade de barreira, temperatura de fusão, condutividades térmica e elétrica dos polímeros (Farah; Anderson; Langer, 2016).

O recozimento é uma abordagem direta e eficiente de aumentar o grau de cristalinidade de polímeros semicristalinos, em especial o PLA, ao facilitar a nucleação e o crescimento de cristalitos. Esse aumento ocorre com o movimento molecular facilitado pela temperatura, levando à reorganização de regiões de material amorfo e de baixa cristalinidade. Ao mesmo

tempo, com temperaturas suficientemente altas, cristalitos já existentes no material podem começar a fundir. Dessa maneira, a temperatura de recozimento ideal encontra-se entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão do material. Deve-se notar, porém, que temperaturas de recozimento mais baixas requererão tempos mais longos para atingir um mesmo grau de cristalização (Viswanath *et al.*, 2013).

Em alguns trabalhos na literatura, listados na tabela 3, são estudadas condições diferentes de recozimento de PLA, blendas de PLA e compósitos de PLA. Nesses trabalhos, as peças foram fabricadas por injeção, exceto nos trabalhos de Wootthikanokkhan *et al.* (2013), que fabricou por extrusão, e de Takayama, Todo e Tsuji (2011), no qual foi usada prensagem à quente. Embora as temperaturas de recozimento empregadas na literatura variem de 60 a 140°C, as pesquisas que buscam encontrar a temperatura com maior taxa de recozimento apontam ela estando entre 110 - 120°C (Akhoundi *et al.*, 2020; Witzke, 1997). De maneira geral, se observa com o recozimento uma melhora em propriedades mecânicas e de resistência ao calor, além de um aumento na temperatura de transição vítrea, todos associados ao aumento do grau de cristalinidade. Essas mudanças acontecem em maior ou menor grau a depender das condições do recozimento. No contexto da manufatura aditiva, o recozimento de PLA produzido por FFF traz uma vantagem adicional - o aumento da temperatura favorece a ligação entre camadas, cujos efeitos foram abordados na seção 2.1.5.3.

Tabela 3 – Condições de recozimento de PLA na literatura

Referência	Material, %d-	Temperatura de recozimento	Tempo de recozimento	Resultados
(Takayama; Todo; Tsuji, 2011)	Blendas com PLA	100°C	3h	Aumento do módulo e resistência à flexão
(Tabi <i>et al.</i> , 2010)	PLA, 4%	60 - 140°C	10 - 60min	Cristalinidade máxima de ~40% atingida em 10min
(Nascimento <i>et al.</i> , 2010)	PLA, 4.25%	120°C	6h	Aumento de cristalinidade, resistência à tração e módulo de Young

Referência	Material, %d-	Temperatura de recozimento	Tempo de recozimento	Resultados
(Srithep; Nealey; Turng, 2013)	PLA, 1.4%	65 - 80°C	10min – 31h	Melhora em performance mecânica e resistência térmica
(Wootthikanokkhan <i>et al.</i> , 2013)	PLA com aditivos	100°C	4h	Aumento da temperatura de distorção térmica

Fonte: Autor.

Os efeitos do recozimento em peças de PLA (ou compósitos com matriz de PLA), produzidas por FFF, foram investigados nos estudos que se encontram na tabela 4.

De maneira geral, os efeitos positivos mencionados anteriormente também se aplicam quando a peça é fabricada por MA. É válido mencionar que, na maioria desses artigos, a especificação sobre pureza óptica é omitida ou não fornecida.

Entretanto, o recozimento e o consequente aumento no grau de cristalinidade pode levar à variação das dimensões da peça. No contexto da MA, tal efeito é indesejável na maioria das aplicações, que requerem uma alta precisão dimensional comparada ao modelo (Akhoundi *et al.*, 2020).

Tabela 4 – Condições de recozimento de PLA produzido por FFF

Referência	Material	Temperatura de recozimento	Tempo de recozimento	Resultados
(Akhoundi <i>et al.</i> , 2020)	PLA	100°C	1h	Aumento de resistência à tração, módulo de Young e adesão entre camadas
(Benwood <i>et al.</i> , 2018)	PLA	80°C e 100°C	10 – 60 min	Melhora em propriedades mecânicas e aumento de temperatura de distorção térmica

Referência	Material	Temperatura de recozimento	Tempo de recozimento	Resultados
(Bhandari; Lopez-anido; Gardner, 2019)	PLA, PLA com fibra de carbono	90°C e 120°C	0,5 – 8h	Aumento da resistência à tração intercadas e módulo de Young
(Dong <i>et al.</i> , 2019)	PLA com reforços	120°C	12h	Aumento dos módulos de armazenamento (dinâmico) e de flexão (estático)
(Jayanth <i>et al.</i> , 2021)	PLA	90 – 120°C	1 – 4h	Aumento da temperatura de distorção térmica e da resistência mecânica
(Song <i>et al.</i> , 2017)	PLA	60°C	5h	Recozimento à temperatura abaixo da Tg não altera cristalinidade, mas reduz resistência à tração
(Wach; Wolszczak; adamus-Włodarczyk, 2018)	PLA, 14% d-	85 - 95°C	10 – 70min	Melhora em propriedades mecânicas e aumento da cristalinidade.

Fonte: Autor.

Independentemente do método de fabricação, observa-se uma facilitação no recozimento com a incorporação de uma fase nanométrica dispersa na matriz de PLA (Dong *et al.*, 2019). Esse fator pode ser relevante no material que será utilizado neste trabalho, que emprega reforço de óxido de grafeno.

2.3 Óxido de grafeno

O óxido de grafeno (GO) é um material nanométrico em uma das dimensões, e que tem sido amplamente estudado devido às suas excelentes propriedades mecânicas, óticas, térmicas e eletrônicas, similares ao grafeno (Goyal, 2017).

2.3.1 Introdução

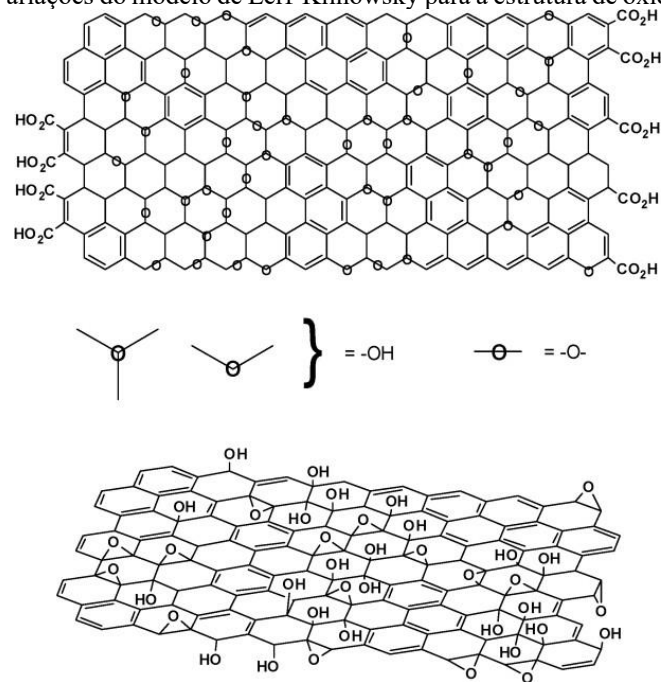
O óxido de grafeno é produzido a partir da exfoliação de óxido de grafite (GrO), um material intermediário gerado a partir da oxidação do grafite. A história desse material remonta a mais de um século: em 1859, o químico inglês B. C. Brodie sintetizou GrO pela primeira vez ao adicionar clorato de potássio (KClO_3) a uma mistura de grafite e ácido nítrico fumegante (HNO_3 em alta concentração).

L. Staudenmaier, em 1898, aprimorou o método ao adicionar o clorato em várias alíquotas, e Hummers e Offeman (1958) desenvolveram uma maneira alternativa de preparação de GrO, reagindo grafite com uma mistura de permanganato de potássio (KMnO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). Essas 3 são até hoje as principais rotas de síntese do material (Dreyer *et al.*, 2010).

Embora sejam quimicamente similares, o óxido de grafite é um material multicamadas, enquanto o óxido de grafeno é composto de apenas algumas camadas e pode ser considerado 2D. Essas camadas apresentam uma distância média de 6 a 11 Å umas das outras (Medhekar *et al.*, 2010).

A exfoliação de GrO para produção de GO é mais comumente realizada por sonicação ou agitação em água. Sua estrutura bidimensional não é exatamente conhecida, havendo apenas modelos do arranjo molecular do material baseados em análises de caracterização. Alguns desses modelos encontram-se nas figuras 9 e 10 (Dreyer *et al.*, 2010).

Figura 9 – Variações do modelo de Lerf-Klinowsky para a estrutura de óxido de grafeno



Fonte: (Dreyer *et al.*, 2010).

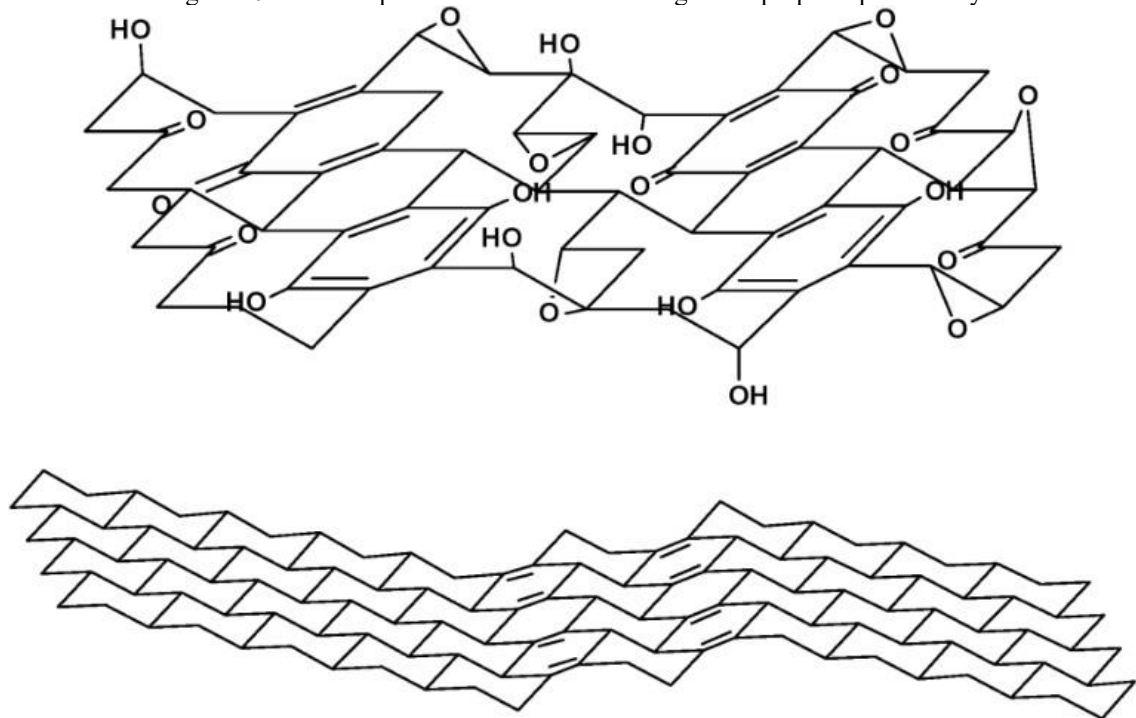
2.3.2 Propriedades e aplicações

O óxido de grafeno encontra aplicações nas mais diversas áreas. Em sua forma isolada, o material é utilizado principalmente nas áreas de eletrônica e eletroquímica, sendo usado em sensores, transistores, baterias, etc. (Medhekar *et al.*, 2010; Zhu *et al.*, 2010).

Quando empregado como fase dispersa em compósitos, o óxido de grafeno tem por propósito melhorar tanto propriedades elétricas (capacitância, ciclo de vida) como também mecânicas (resistências à tração, flexão e compressão e tenacidade à fratura) e térmicas (condutividade). Cimento (Pan *et al.*, 2015), Epóxi (Wan *et al.*, 2014) e Polialanina (Wang *et al.*, 2010) são apenas algumas das matrizes nas quais o óxido de grafeno mostrou melhora em desempenho.

O GO pode também passar por recozimento. Com tratamentos térmicos até 150 °C, o material apresentou propriedades mecânicas similares ao grafeno, mas acima disso o óxido passa por degradação térmica (Chen *et al.*, 2008).

Figura 10 – Modelo para a estrutura do óxido de grafeno proposto por Dékány



Fonte: (Dreyer *et al.*, 2010).

2.4 Manufatura aditiva de PLA com óxido de grafeno - Estado da Arte

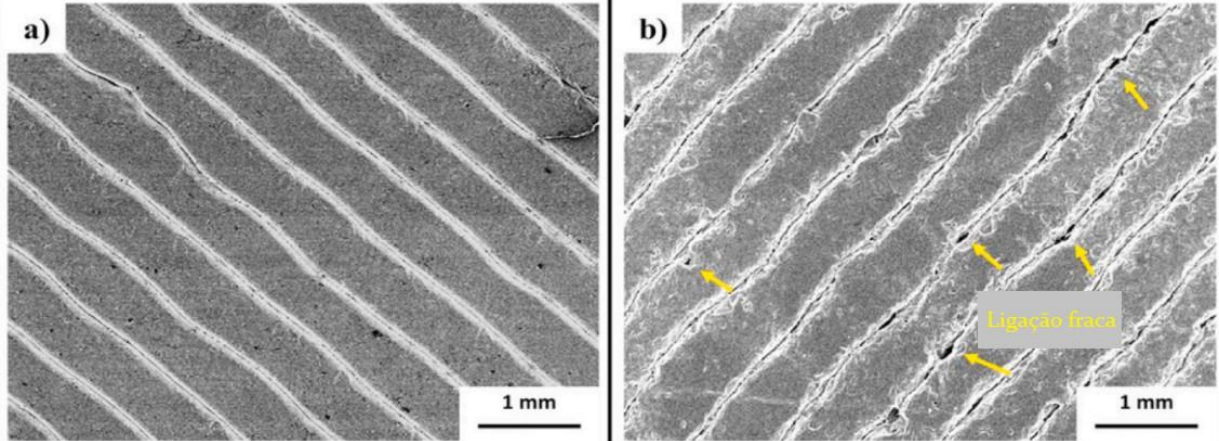
Como pôde ser observado, a produção de peças de PLA por MA tem diversas fontes de variação, desde a escolha dos parâmetros de impressão até as condições de recozimento e a escolha de aditivo para reforço, tornando o objetivo de otimizar as propriedades finais mais complexo.

Como base de referência, podem ser usados os resultados de (Chacon *et al.*, 2019) que buscaram otimizar os parâmetros do FFF em peças de PLA, e fornecem orientações claras sobre a escolha que resulta nas melhores propriedades mecânicas.

Em peças de PLA produzidas por FFF, os principais reforços carbonosos utilizados na literatura são a fibra de carbono e o grafeno. O último mostrou uma piora na aderência entre camadas ao ter induzido a formação de vazios, associado ao resfriamento acelerado depois da impressão devido à condutividade térmica do grafeno (figura 11). Tal efeito pode ser amenizado, porém, com a aplicação de calor local às interfaces, ou por tratamento térmico, como visto nas seções anteriores (Penumakala; Santo; Thomas, 2020). Em peças produzidas por FFF com reforço de grafeno, foram estudados os efeitos da variação de preenchimento (*infill*) e espessura de camada (Camargo *et al.*, 2019). Esses dois parâmetros já foram amplamente estudados em peças de PLA puro, e o mesmo padrão de melhoria das propriedades se manteve para o compósito - o aumento

da espessura e do preenchimento, de maneira geral, melhora as propriedades mecânicas da peça.

Figura 11 – Microestruturas de a) PLA, b) PLA-Grafeno obtidas por MEV.



Fonte: adaptado de (Penumakala; Santo; Thomas, 2020).

Por fim, (Liesenfeld *et al.*, 2024) investigaram, por meio de uma gama de técnicas de caracterização, os efeitos da variação do material (PLA/PLA-grafeno) e do tempo e temperatura de recozimento, mantendo fixos os parâmetros de impressão. O tratamento térmico, de maneira geral, acarretou em aumento de cristalinidade, resistências mecânicas, dureza, condutividade elétrica e estabilidade térmica.

Entretanto, não foram encontrados artigos investigando a produção de peças de PLA com **óxido de grafeno** em FFF, tampouco suas condições de recozimento ideais. Assim, serão estes os objetos de estudo do presente trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo serão detalhados os materiais, equipamentos e técnicas empregados no desenvolvimento do trabalho.

3.1 Material

Foi utilizado o filamento para impressão 3D PLA Premium – Grafeno Velvet, de 1,75mm de diâmetro, da fabricante Voolt3D.

3.2 FFF

Para a produção de amostras, foi utilizada a impressora Creality K1 Max, que possui espaço de impressão de 300x300x300 mm. Antes de cada impressão, foi utilizado um spray adesivo, da fornecedora PrintaLot, para criar uma camada adesiva sobre a mesa de impressão, evitando o desprendimento do material extrudado.

Os modelos dos corpos de prova em formato .stl foram obtidos de repositórios online e editados no *software* de fatiamento Ultimaker Cura. Também no software foram definidos os parâmetros de impressão, apresentados na tabela 4, e gerados os arquivos em formato .gcode.

Os corpos de prova de tração foram feitos de acordo com a norma D638 da ASTM (2022), com amostras do tipo V. Já os corpos de prova de flexão foram adaptados da norma D790 (ASTM, 2017), e produzidos com as dimensões de 3x12,7x53 mm.

Tabela 4 – Parâmetros de impressão das amostras

Parâmetros fixos	
Fração de preenchimento	100%
Modo de preenchimento	Grade
Temperatura da mesa	60°C
Quantidade de paredes	3
Espessura de parede	1,2mm
Ordem de impressão	Uma por vez
Parâmetros variáveis	
Velocidade de impressão	50mm/s; 100mm/s
Temperatura de bico	205°C; 220°C
Altura de camada	0,20mm; 0,25mm

Fonte: Autor.

Tanto para amostras de tração como de flexão, foram produzidas 15 corpos de prova em cada uma das 8 combinações de parâmetros de impressão. No entanto, a conjunto de

flexão com temperatura de bico 220°C, velocidade 50mm/s e altura de camada 0,20mm não pôde ser impressa, devido a problemas técnicos com a impressora 3D.

Tabela 5 – Condições de impressão e recozimento

Temperatura de impressão (°C)	Altura de camada (mm)	Velocidade (mm/s)	Tempo de recozimento (h)	Código
205	0,20	50	0	T205H0,2V50R0
205	0,20	50	2	T205H0,2V50R2
205	0,20	50	4	T205H0,2V50R4
205	0,20	100	0	T205H0,2V100R0
205	0,20	100	2	T205H0,2V100R2
205	0,20	100	4	T205H0,2V100R4
205	0,25	50	0	T205H0,25V50R0
205	0,25	50	2	T205H0,25V50R2
205	0,25	50	4	T205H0,25V50R4
205	0,25	100	0	T205H0,25V100R0
205	0,25	100	2	T205H0,25V100R2
205	0,25	100	4	T205H0,25V100R4
220	0,20	50	0	T220H0,2V50R0
220	0,20	50	2	T220H0,2V50R2
220	0,20	50	4	T220H0,2V50R4
220	0,20	100	0	T220H0,2V100R0
220	0,20	100	2	T220H0,2V100R2
220	0,20	100	4	T220H0,2V100R4
220	0,25	50	0	T220H0,25V50R0
220	0,25	50	2	T220H0,25V50R2
220	0,25	50	4	T220H0,25V50R4
220	0,25	100	0	T220H0,25V100R0
220	0,25	100	2	T220H0,25V100R2
220	0,25	100	4	T220H0,25V100R4

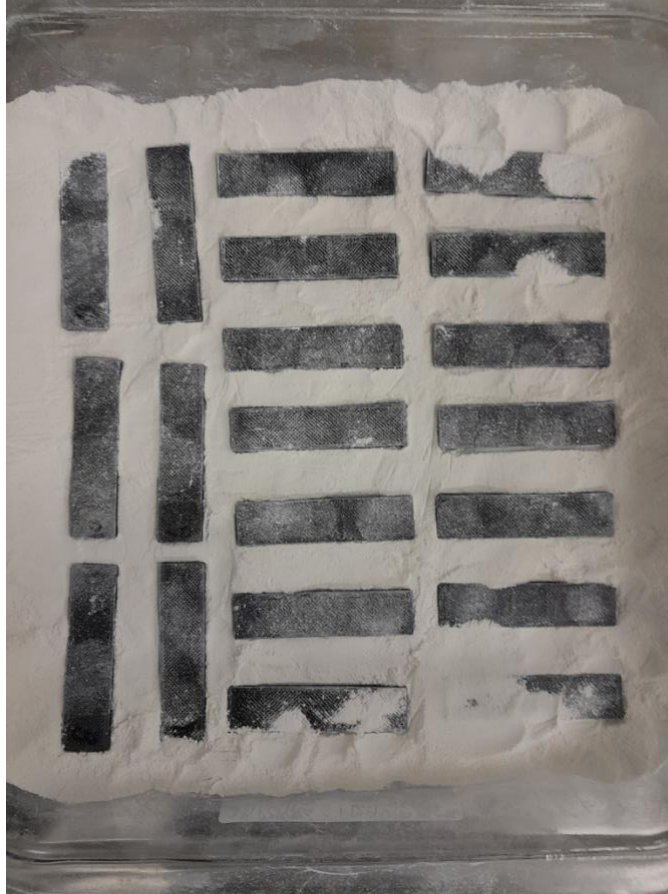
Fonte: Autor.

3.3 Recozimento

Cada conjunto de amostras de flexão e de tração foi subdividido em 3, a depender das

condições do recozimento aplicado: 2h a 90°C; 4h a 90°C; ou sem recozimento. O recozimento foi feito em uma estufa com ar circulante, com as amostras dispostas em travessas e compactadas em um leito de alumina em pó como na figura 12, com o propósito de evitar o empenamento das amostras durante o tratamento térmico.

Figura 12 – Corpos de prova de flexão envoltos por alumina



Fonte: Autor.

Dessa maneira, as 8 condições de impressão foram divididas em um total de 24 condições de produção total, enunciadas e codificadas na tabela 5.

3.4 Ensaios mecânicos

Tanto os ensaios de tração como os de flexão foram realizados em uma máquina de teste universal, da Kratos Equipamentos, disponível no Hall Tecnológico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

3.4.1 Ensaios de tração

A norma de ensaio aplicada para os ensaios de tração estabeleceu uma velocidade de 1mm/min, com uma célula de carga de 500kgf. Foi também configurada a aplicação de pré-carga de 10N, e uma imagem da configuração do equipamento encontra-se na figura 13.

O programa com o qual os ensaios foram realizados forneceram os valores de força (N), deslocamento (mm) e seus gráficos. Com os dados obtidos, a tensão σ em cada ponto foi calculada por:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

sendo F a carga aplicada, fornecida como resultado, e A a área da seção útil.

Figura 13 – Equipamento e corpo de prova de ensaio de tração



Fonte: Autor.

A deformação de engenharia, ε , foi calculada com a seguinte equação:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

com Δl sendo o deslocamento, fornecido pelo ensaio, e l_0 o comprimento inicial da seção útil da amostra.

Os gráficos incluíram uma região inicial de platô, referente ao ajuste do equipamento ao corpo de prova, de maneira que os dados produzidos pelo programa devem ser ajustados, para que seus interceptos correspondam ao início do ensaio de fato.

O módulo de elasticidade em tração, E, foi calculado a partir do coeficiente angular da curva tensão-deformação em seu trecho linear, ou utilizando a equação abaixo. Para fins de uniformidade entre amostras, o cálculo foi realizado com a equação, até uma deformação de

0,3%:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Já a resistência à tração foi definida a partir do valor máximo de tensão do ensaio, da mesma forma que o alongamento máximo.

Para cada uma das 24 condições de produção, foram realizados 5 ensaios de tração.

3.4.2 Ensaios de flexão em 3 pontos

Os ensaios de flexão foram realizados utilizando uma célula de carga de 500kgf e uma distância entre apoios de 30mm e velocidade de 1,3mm/min. Foi aplicada uma configuração de pré-carga de 0,68N, e o *setup* do ensaio está ilustrado na figura 14.

Figura 14 – equipamento e corpo de prova de ensaio de flexão



Fonte: Autor.

Assim como nos ensaios de tração, os arquivos gerados após o ensaio forneceram dados de força e deslocamento, e os ensaios de flexão também apresentaram uma região de platô inicial, fazendo-se necessários ajustes dos dados e conversões de unidades.

Feita a compensação pela região “nula”, a tensão de flexão σ foi calculada com a seguinte equação, em conformidade à norma ASTM (2017):

$$\sigma = \frac{3FL}{2bd^2}$$

F : carga aplicada

L : distância entre apoios

b : largura do corpo de prova

d : espessura do corpo de prova

A deformação ε também é calculada levando em conta as dimensões do corpo de prova:

$$\varepsilon = \frac{6Dd}{L^2}$$

sendo D o deslocamento em mm, fornecido pelo ensaio.

Assim, o módulo de elasticidade em flexão, E_b , também pode ser calculado pelo coeficiente angular do trecho linear da curva.

Foram realizados 5 ensaios de flexão para cada condição de processamento, exceto por aquelas que não foram produzidas, como mencionado na seção 3.2.

As análises estatísticas feitas sobre os resultados foram realizados com a linguagem R. Foram feitas a análise de variância (ANOVA) de fator único, visando a identificar os parâmetros de maior significância nas propriedades mecânicas, assim como a ANOVA de fator duplo com repetição, com o fim de investigar a influência dos parâmetros uns sobre os outros. Para fins de uniformidade, foi empregada uma significância de 0,05 para determinação da relevância dos parâmetros e interações. Também foram realizados testes de Tukey, visando a determinar a significância das diferenças entre níveis de um mesmo parâmetro.

3.5 Ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes

Foram realizados ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (*Small Amplitude Oscillatory Shear*, ou SAOS), com amostras extraídas dos corpos de prova de tração depois de fraturados. O ensaio foi realizado no reômetro Anton Paar, no Polymer Laboratory – PolLab, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da EPUSP, dentro do regime de viscoelasticidade linear na configuração de placas paralelas. Inicialmente, foi realizada uma varredura de tensão em frequência constante, considerando as frequências de 300 rad/s e 0,1 rad/s, com o objetivo de determinar a faixa de deformação correspondente ao regime viscoelástico linear. A partir dessa etapa, definiu-se uma tensão de 30 Pa como adequada para a realização dos ensaios. Em seguida, foi conduzida uma varredura de frequência no intervalo de 300 a 1 rad/s. Todos os ensaios reológicos foram realizados à temperatura de 190 °C. Foram analisadas apenas amostras sem recozimento ou com 4h de recozimento.

Como saída dos ensaios, foram gerados dados de módulo de armazenamento (G'),

módulo de perda (G''), fator de amortecimento ($\tan \delta$) e viscosidade complexa (η^*).

A partir dos ensaios de SAOS, foram calculadas as viscosidades de cisalhamento zero de cada amostra utilizando o modelo de Carreau. O método se baseia no uso dos resultados de viscosidade complexa obtidos, e em sua extrapolação ao valor de frequência 0, com base na equação:

$$y = \frac{y_0 - y_{inf}}{(1 + (a \cdot x)^2)^p}$$

y : viscosidade

y_0 : viscosidade de cisalhamento zero

y_{inf} : viscosidade a altas taxas de cisalhamento

a : parâmetro relacionado ao tempo característico de relaxação

x : taxa de cisalhamento

p : parâmetro relacionado ao índice da lei de potências

Para facilitar a comparação entre amostras, foram estudados os valores dos módulos de armazenamento, G' , e de perda, G'' , na frequência fixa de 13,9 rad/s.

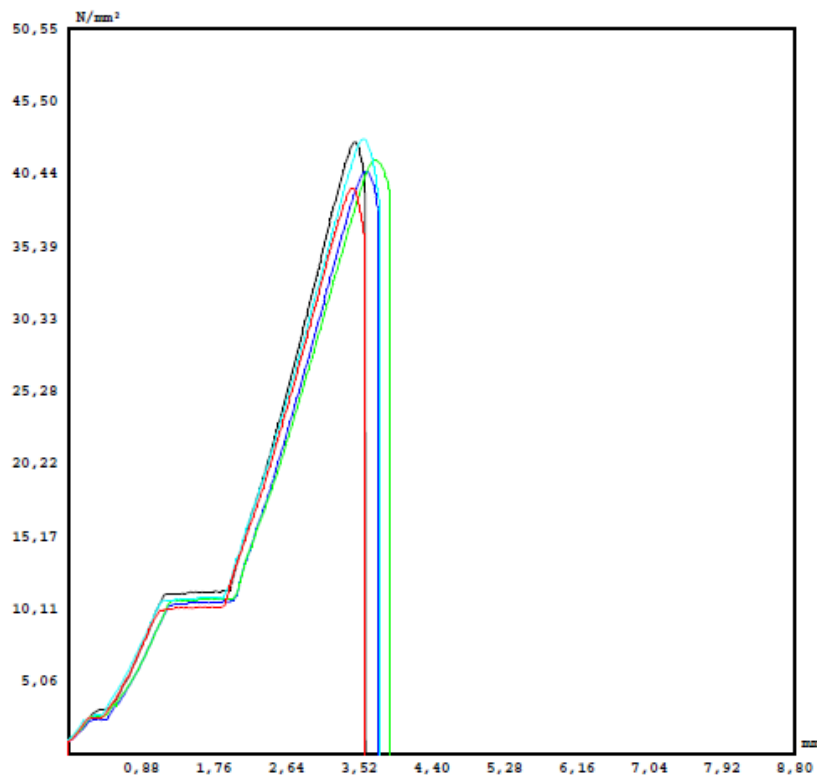
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados, analisados e comentados os resultados experimentais do trabalho.

4.1 Ensaio de tração

Os gráficos dos ensaios de tração de um dos conjuntos (condição T205H0,2V50R0) estão apresentados na figura 15. Como discuto na seção 3.5.1, é possível observar a região de acomodação do sistema de garras do equipamento, que não representa o ensaio de fato, e tampouco as propriedades da amostra.

Figura 15 - curva carga x deslocamento de ensaio de tração do conjunto T205H0,2V50R0



Fonte: Autor.

Os resultados dos ensaios de tração estão resumidos na tabela 6, com cada conjunto tendo 5 amostras ensaiadas. Esses dados serão discutidos detalhadamente nos próximos itens.

Tabela 6 – resultados dos ensaios de tração (média $\pm$ desvio padrão amostral)

Conjunto	Resistência à tração (MPa)	Alongamento máximo (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
T205H0,2V50R0	$30,3 \pm 1,0$	$22,9 \pm 1,3$	161 ± 30
T205H0,2V50R2	$31,3 \pm 1,7$	$22,1 \pm 0,8$	166 ± 31

Conjunto	Resistência à tração (MPa)	Alongamento máximo (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
T205H0,2V50R4	29,6 ± 2,2	20,7 ± 1,2	162 ± 43
T205H0,2V100R0	28,0 ± 0,4	30,1 ± 2,8	133 ± 10
T205H0,2V100R2	31,8 ± 0,5	23,9 ± 1,6	130 ± 17
T205H0,2V100R4	31,7 ± 1,3	21,9 ± 0,7	156 ± 24
T205H0,25V50R0	28,6 ± 0,7	23,3 ± 2,1	142 ± 18
T205H0,25V50R2	30,1 ± 1,0	20,1 ± 1,1	161 ± 19
T205H0,25V50R4	28,5 ± 1,0	19,5 ± 0,8	157 ± 21
T205H0,25V100R0	30,0 ± 0,9	28,3 ± 2,9	157 ± 23
T205H0,25V100R2	31,8 ± 1,5	22,9 ± 1,5	156 ± 40
T205H0,25V100R4	31,4 ± 1,1	22,1 ± 0,7	191 ± 11
T220H0,2V50R0	28,6 ± 0,6	25,3 ± 0,8	166 ± 16
T220H0,2V50R2	31,6 ± 0,9	22,6 ± 1,4	157 ± 20
T220H0,2V50R4	32,2 ± 1,9	21,7 ± 0,5	168 ± 25
T220H0,2V100R0	28,8 ± 0,6	26,1 ± 1,7	176 ± 9
T220H0,2V100R2	31,3 ± 1,3	22,1 ± 0,8	150 ± 27
T220H0,2V100R4	30,6 ± 1,0	21,3 ± 1,3	159 ± 15
T220H0,25V50R0	30,4 ± 0,9	22,5 ± 0,8	165 ± 21
T220H0,25V50R2	32,3 ± 0,5	21,3 ± 0,4	163 ± 22
T220H0,25V50R4	30,6 ± 1,2	19,7 ± 1,2	144 ± 27
T220H0,25V100R0	28,6 ± 0,5	30,4 ± 2,8	182 ± 13
T220H0,25V100R2	31,3 ± 0,8	24,5 ± 1,1	168 ± 24
T220H0,25V100R4	30,6 ± 1,5	21,6 ± 0,8	159 ± 12

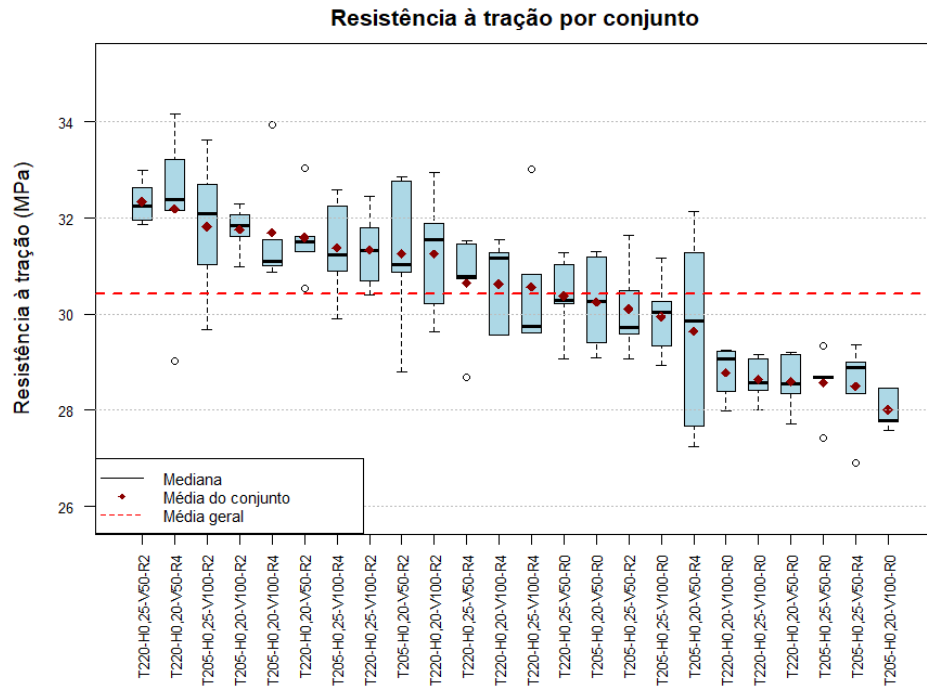
Fonte: Autor.

4.1.1 Resistência à tração

Os dados de resistência à tração dos ensaios estão sintetizados na figura 16.

Foi realizada a ANOVA com os dados de resistência à tração, e seus resultados encontram-se nas tabelas 7 e 8. Serão analisados os efeitos de cada um dos parâmetros individualmente, assim como a interação entre pares.

Figura 16 – estatísticas descritivas de resistência à tração



Fonte: Autor.

Tabela 7 – significâncias dos parâmetros na resistência à tração

Parâmetro de produção	p-valor
Tempo de recozimento	$4,74 \times 10^{-11}$
Temperatura de impressão	0,18
Velocidade de impressão	0,551
Altura de camada	0,628

Fonte: Autor.

Tabela 8 – significância das interações entre parâmetros na resistência à tração

Interação	p-valor
Recozimento:Velocidade	0,036
Recozimento:Temperatura	0,345
Recozimento:Altura	0,079
Velocidade:Temperatura	$9,74 \times 10^{-5}$
Velocidade:Altura	0,090
Temperatura:Altura	0,241

Fonte: Autor.

Como se vê na tabela 7, o tempo de recozimento foi o fator que mais influenciou a resistência mecânica. Notadamente, os resultados não apontam para uma significância

desprezível da velocidade de impressão, assim como visto por Chacón *et al.* (2017). Em seu trabalho, o autor empregou velocidades de 20, 50 e 80mm/s, e também encontrou pouca influência do parâmetro na propriedades mecânicas, quando a peça foi produzida em orientação deitada (*flat*).

Quanto à altura de camada, Camargo *et al.* (2019) empregou alturas de 0,10mm, 0,13mm, 0,20mm e 0,27mm em suas amostras e reportou significância deste parâmetro na resistência à tração. Já Chacón *et al.* (2017), quem empregou alturas de camada de 0,06mm, 0,12mm, 0,18mm e 0,24mm, observou que apenas a primeira apresenta diferença significativa. Os demais níveis dessa variável não apresentaram diferenças significativas entre si. Isto aponta, em conjunto com o presente trabalho, para uma altura de camada máxima (em torno de 0,1mm) que tenha impacto significativo sobre a resistência à tração, a partir da qual torna-se um parâmetro de menor relevância. A temperatura de impressão de PLA, estudada por Wach, Wolszczak e Adamus-Włodarczyk (2018) também mostrou pouca influência na resistência à tração, desde que fosse acima de 200°C.

Foi observado um efeito significativo da interação recozimento:velocidade e da interação velocidade:temperatura. Para encontrar as combinações que levaram às maiores resistências à tração, estes dois pares de parâmetros e suas respectivas médias encontram-se nas tabelas 9 e 10.

Tabela 9 – combinações de tempo de recozimento e velocidade e suas médias de resistência à tração

Tempo de recozimento (h)	Velocidade de impressão (mm/s)	Resistência à tração média (MPa)
2	100	31,5
2	50	31,3
4	100	31,0
4	50	30,2
0	50	29,4
0	100	28,8

Fonte: Autor.

Os dados da tabela 9 sugerem que, para corpos de prova que passaram por recozimento, a impressão das amostras a 100mm/s resulta em peças mais resistentes. Já entre as amostras que não foram tratadas. Quanto aos valores da tabela 10, observa-se que as combinações certas entre velocidade e temperatura de impressão podem aumentar a

resistência das amostras – no caso, T220V50 e T205V100.

Tabela 10 – combinações de velocidade e temperatura de impressão e suas médias de resistência à tração

Velocidade de impressão (mm/s)	Temperatura de impressão (°C)	Resistência à tração média (MPa)
50	220	31,0
100	205	30,8
100	220	30,2
50	205	29,7

Fonte: Autor.

Para definir qual das classificações de recozimento (2h, 4h ou sem recozimento) apresentou as maiores resistências, foi realizado um teste de Tukey sobre este parâmetro, e seu resultado encontra-se na tabela 11. Todas as diferenças entre categorias mostraram-se significativas. Podem ser observados efeitos positivos de qualquer um dos tempos de recozimento, quando comparados à alternativa sem tratamento térmico. Este resultado está de acordo com a vasta maioria do que foi reportado na literatura (Jayanth *et al.*, 2021; Bhandari Lopez-anido; Gardner, 2019).

Tabela 11 – resultados do teste de tukey em resistência para os 3 níveis de recozimento

Tempos de recozimento	Diferença	p-valor ajustado
2-0	2,3	$<10^{-7}$
4-0	1,5	$6,8 \times 10^{-6}$
4-2	-0,8	0,0300

Fonte: Autor.

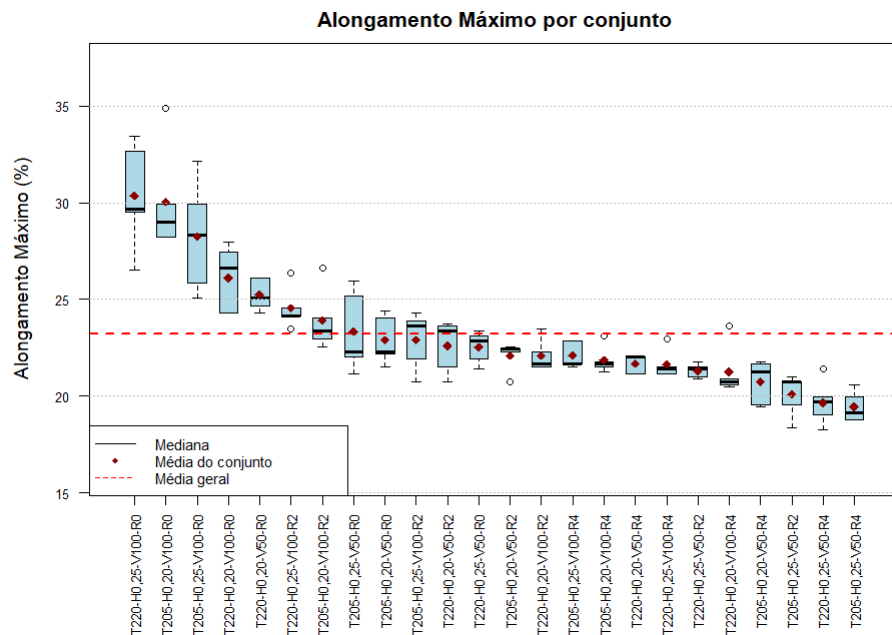
Já ao observar a distinção entre os tempos de recozimento, as amostras tratadas por 2h mostraram maior resistência que aquelas tratadas por 4h, ainda com p-valor que indica significância. O resultado pode revelar que um acréscimo inicial em cristalinidade da amostra impacte positivamente na resistência à tração, mas longos tempos de recozimento podem levar a um aumento na fragilidade sem ganho de resistência. Esta hipótese pode ser apoiada com a análise posterior dos alongamentos dos ensaios.

Quanto aos valores absolutos, Akhoundi *et al.* (2020) sintetizou as resistências à tração reportadas na literatura para diferentes polímeros fabricados por manufatura aditiva, com destaque para o PLA. Os resultados encontrados neste trabalho encontram-se abaixo daqueles observados para esse polímero em outros artigos, embora esteja condizente com valores apresentados pela empresa fornecedora do material.

4.1.2 Alongamento máximo

Os dados de alongamento máximo em tração dos ensaios foram ilustrados na figura 17. Os resultados da ANOVA do alongamento encontram-se nas tabelas 12 e 13.

Figura 17 – estatísticas descritivas de alongamento máximo em tração



Fonte: Autor.

Assim como em relação à resistência à tração, o recozimento se mostrou um parâmetro importante no resultado de alongamento das amostras, mas agora a velocidade de impressão também teve efeito significativo. Com a leitura dos boxplots, pode-se afirmar que as amostras impressas a 100mm/s apresentaram maior ductilidade.

Tabela 12 – significâncias dos parâmetros no alongamento máximo em tração

Parâmetro de produção	p-valor
Tempo de recozimento	2×10^{-16}
Temperatura de impressão	0,746
Velocidade de impressão	$1,85 \times 10^{-9}$
Altura de camada	0,300

Fonte: Autor.

Observando os resultados do teste de Tukey no alongamento, na tabela 14, observa-se que as amostras sem recozimento tiveram maiores alongamentos, o que poderia ser esperado devido ao seu menor grau de cristalinidade. Na comparação entre os dois tempos de recozimento, as amostras com maior duração de tratamento tiveram menores alongamentos máximos. Isto reforça a ideia mencionada com a tabela 11 – as amostras com recozimento

mais longo tornaram-se mais frágeis, fraturando a alongamentos menores sem uma compensação em resistência mecânica.

Tabela 13 – significância das interações entre parâmetros no alongamento máximo em tração

Interação	p-valor
Recozimento:Velocidade	$4,43 \times 10^{-7}$
Recozimento:Temperatura	0,794
Recozimento:Altura	0,593
Velocidade:Temperatura	0,037
Velocidade:Altura	$2,70 \times 10^{-4}$
Temperatura:Altura	0,071

Fonte: Autor.

Observando os resultados do teste de Tukey no alongamento, na tabela 14, observa-se que as amostras sem recozimento tiveram maiores alongamentos, o que poderia ser esperado devido ao seu menor grau de cristalinidade. Na comparação entre os dois tempos de recozimento, as amostras com maior duração de tratamento tiveram menores alongamentos máximos. Isto reforça a ideia mencionada com a tabela 11 – as amostras com recozimento mais longo tornaram-se mais frágeis, fraturando a alongamentos menores sem uma compensação em resistência mecânica.

Analisando a tabela 13, percebe-se que todas as combinações de parâmetros com significância <0.05 envolvem a velocidade. Uma vez que o parâmetro tem influência significativa por si só, pode-se dizer que esta variável e o tempo de recozimento são os fatores centrais para o alongamento máximo, enquanto a temperatura de impressão e a altura de camada têm efeito secundário.

Tabela 14 – resultados do teste de tukey em alongamento para os 3 níveis de recozimento

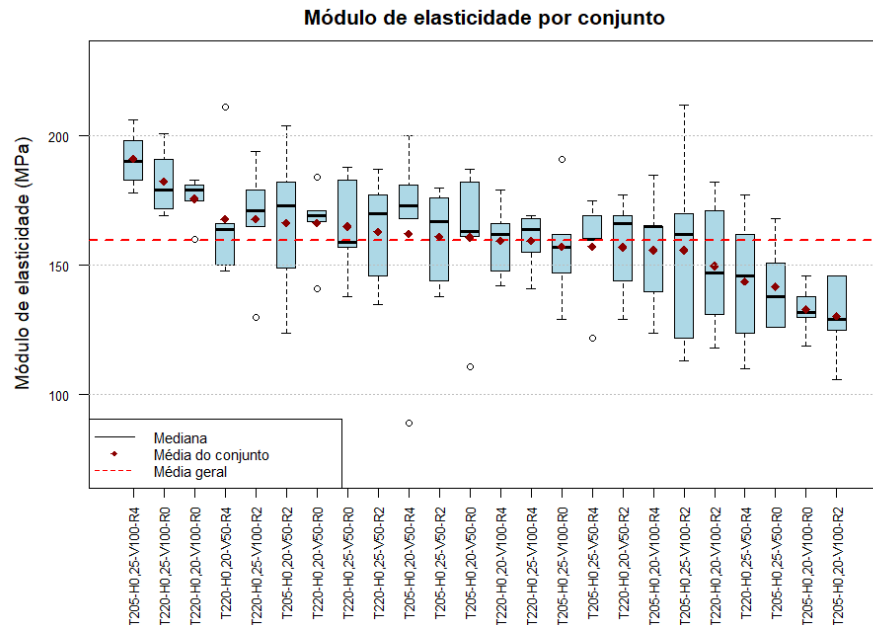
Tempos de recozimento	Diferença	p-valor ajustado
2-0	-3,660	$<10^{-7}$
4-0	-5,054	$<10^{-7}$
4-2	-1,394	0,0046

Fonte: Autor.

4.1.3 Módulo de elasticidade em tração

Estatísticas do do módulo de elasticidade das amostras estão apresentadas na figura 18. Os resultados da análise de variância do módulo encontram-se nas tabelas 15 e 16.

Figura 18 - estatísticas descritivas de módulo de elasticidade em tração



Fonte: Autor.

Tabela 15 – significâncias dos parâmetros no módulo de elasticidade em tração

Parâmetro de produção	p-valor
Tempo de recozimento	0,530
Temperatura de impressão	0,095
Velocidade de impressão	0,918
Altura de camada	0,230

Fonte: Autor

Tabela 16 – significância das interações entre parâmetros no módulo de elasticidade em tração

Interação	p-valor
Recozimento:Velocidade	0,147
Recozimento:Temperatura	0,007
Recozimento:Altura	0,603
Velocidade:Temperatura	0,254
Velocidade:Altura	0,002
Temperatura:Altura	0,322

Fonte: Autor.

Os parâmetros de processamento apresentaram pouca influência quando analisados individualmente, mas algumas de suas combinações têm maior relevância para o módulo. Particularmente, as interações de tempo de recozimento:temperatura e velocidade:altura

apresentaram diferenças significativas umas das outras. Esse comportamento indica que tais parâmetros atuam de forma acoplada, influenciando o histórico térmico, a mobilidade molecular e o rearranjo estrutural do material, sem que seus efeitos isolados sejam suficientemente intensos para alterar o módulo de forma independente. Para identificar aquelas que maximizaram o módulo de elasticidade, as combinações desses parâmetros e seus módulos foram apresentados nas tabelas 17 e 18.

Tabela 17 - combinações de tempo de recozimento e temperatura de impressão e suas médias de módulo de elasticidade em tração

Tempo de recozimento (h)	Temperatura de impressão (°C)	Módulo de elasticidade médio (MPa)
0	220	172
4	205	166
2	220	159
4	220	157
2	205	153
0	205	148

Fonte: Autor.

Tabela 18 - combinações de velocidade de impressão e altura de camada e suas médias de módulo de elasticidade em tração

Velocidade de impressão (mm/s)	Altura de camada (mm)	Módulo de elasticidade médio (MPa)
100	0,25	168
50	0,2	163
50	0,25	155
100	0,2	150

Fonte: Autor.

Enquanto temperaturas elevadas de bico favorecem maior mobilidade e possível orientação molecular durante a deposição, o recozimento térmico promove relaxação estrutural e cristalização secundária. Adicionalmente, combinações de alta velocidade de impressão e maior altura de camada podem induzir maior alinhamento das cadeias poliméricas e reduzir o número de interfaces intercadas, resultando em aumento do módulo elástico, ainda que tais condições não necessariamente favoreçam a resistência mecânica global das amostras.

Os valores de módulo de elasticidade obtidos neste trabalho foram inferiores aos reportados na literatura para PLA processado por FFF (Akhoundi *et al.*, 2020). Tal diferença pode ser atribuída, em grande parte, à utilização de corpos de prova do tipo V, conforme a ASTM D638, os quais apresentam reduzido comprimento de região útil e são particularmente sensíveis à deformação do sistema máquina–garra e ao método de medição de deformação. Essas limitações tendem a resultar em subestimação do módulo elástico, especialmente quando a deformação é obtida a partir do deslocamento do travessão. Dessa forma, os valores absolutos de módulo devem ser analisados com cautela, sendo mais apropriada a comparação relativa entre as diferentes condições de processamento avaliadas.

4.2 Ensaio de flexão

Os resultados de resistência à flexão e módulo de elasticidade em flexão encontram-se na tabela 19. Deve-se notar que o conjunto T205H0,2V50R2 teve apenas 3 amostras ensaiadas, devido a problemas com o equipamento, e por isso apresenta desvio significativamente maior que os demais.

A figura 19 mostra o gráfico de ensaios de flexão de um dos conjuntos, no qual se observa um platô inicial em 0, referente à distância da máquina à amostra.

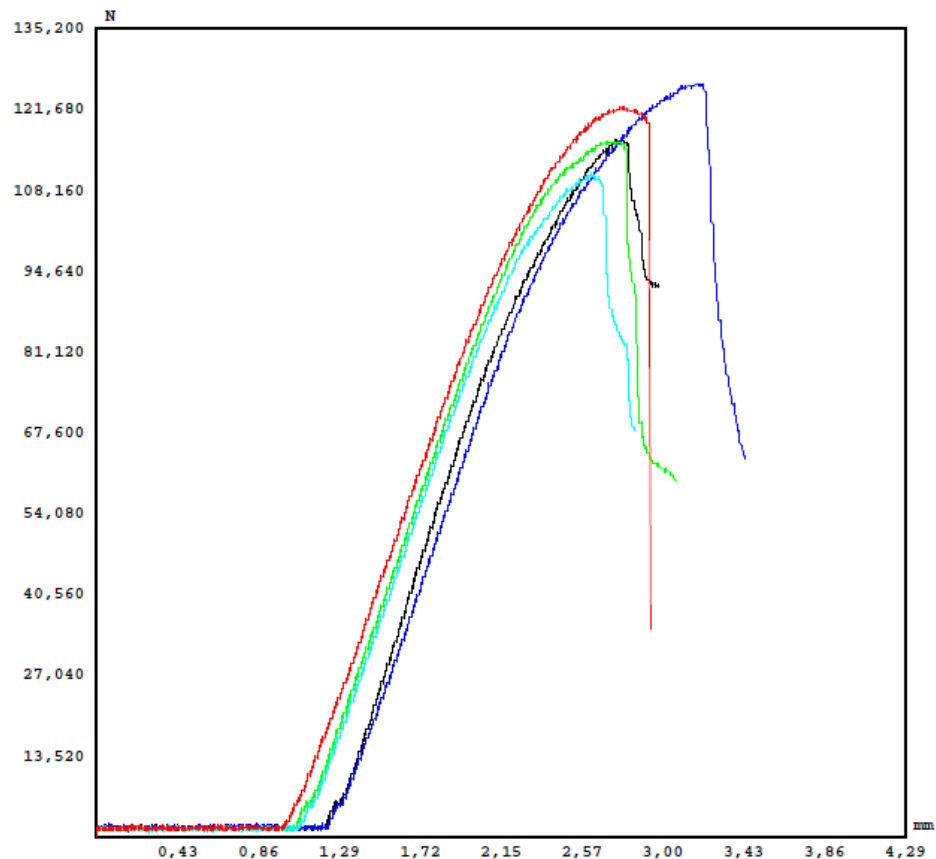
Tabela 19 – resultados dos ensaios de flexão (média $\pm$ desvio padrão amostral)

Conjunto	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade em flexão (MPa)
T205H0,2V50R0	42,6 $\pm$ 4,2	1719 $\pm$ 69
T205H0,2V50R2	28,4 $\pm$ 26,2	1059 $\pm$ 979
T205H0,2V50R4	39,6 $\pm$ 5,9	1798 $\pm$ 320
T205H0,2V100R0	56,9 $\pm$ 2,8	1779 $\pm$ 171
T205H0,2V100R2	40,6 $\pm$ 7,7	1927 $\pm$ 169
T205H0,2V100R4	37,2 $\pm$ 12,3	2061 $\pm$ 148
T205H0,25V50R0	47,5 $\pm$ 5,0	1504 $\pm$ 98
T205H0,25V50R2	42,4 $\pm$ 4,4	1687 $\pm$ 145
T205H0,25V50R4	42,8 $\pm$ 4,1	1618 $\pm$ 136
T205H0,25V100R0	46,2 $\pm$ 3,1	1699 $\pm$ 68
T205H0,25V100R2	36,0 $\pm$ 4,3	1672 $\pm$ 167
T205H0,25V100R4	28,0 $\pm$ 2,4	1685 $\pm$ 88
T220H0,2V100R0	44,6 $\pm$ 1,8	1476 $\pm$ 117

Conjunto	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade em flexão (MPa)
T220H0,2V100R2	$41,7 \pm 3,0$	1501 ± 160
T220H0,2V100R4	$33,6 \pm 10,0$	1533 ± 52
T220H0,25V50R0	$43,4 \pm 0,8$	1384 ± 125
T220H0,25V50R2	$32,7 \pm 5,6$	1525 ± 95
T220H0,25V50R4	$28,8 \pm 8,3$	1667 ± 165
T220H0,25V100R0	$42,8 \pm 2,3$	1304 ± 101
T220H0,25V100R2	$40,2 \pm 2,8$	1390 ± 61
T220H0,25V100R4	$40,3 \pm 3,7$	1387 ± 91

Fonte: Autor.

Figura 19 – curva carga x deslocamento de ensaio de flexão do conjunto T220H0,2V100R2

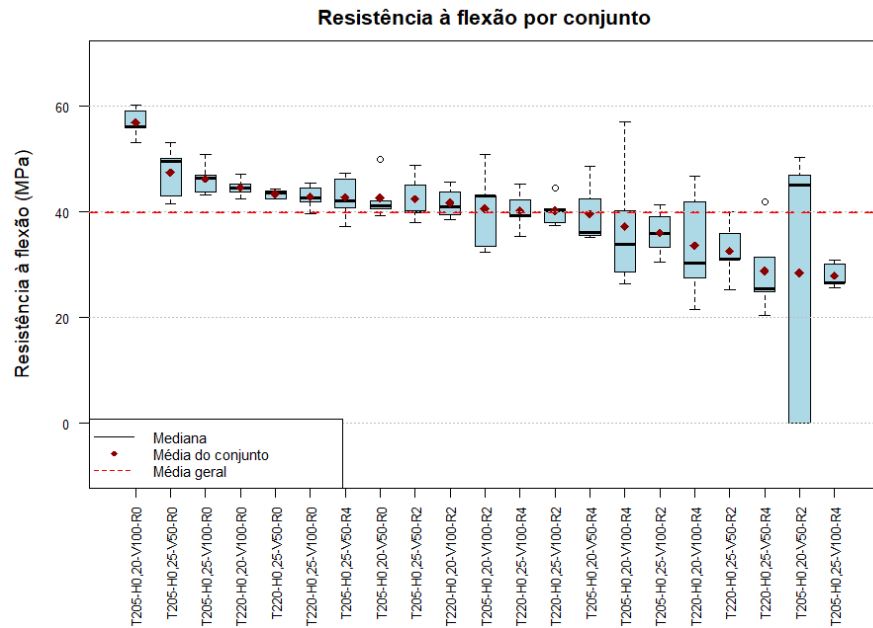


Fonte: Autor.

4.2.1 Resistência à flexão

Os dados de resistência à flexão dos ensaios estão sintetizados na figura 20, e nas tabelas 20 e 21 estão os resultados da ANOVA dessa propriedade.

Figura 20 - estatísticas descritivas de resistência à flexão



Fonte: Autor.

Tabela 20 – significâncias dos parâmetros na resistência à flexão

Parâmetro de produção	p-valor
Tempo de recozimento	$2,24 \times 10^{-6}$
Temperatura de impressão	0,169
Velocidade de impressão	0,246
Altura de camada	0,744

Fonte: Autor.

Tabela 21 – significância das interações entre parâmetros na resistência à flexão

Interação	p-valor
Recozimento:Velocidade	0,154
Recozimento:Temperatura	0,343
Recozimento:Altura	0,600
Velocidade:Temperatura	0,122
Velocidade:Altura	0,004
Temperatura:Altura	0,031

Fonte: Autor.

Assim como foi o caso com a resistência à tração, o parâmetro de recozimento se mostrou o mais significativo nos valores de resistência à flexão. Entretanto, para esta propriedade, as amostras sem recozimento mostraram-se mais resistentes com uma diferença

significativa, como observado na tabela 22.

Este resultado vai a descontro daqueles relatados na literatura de ensaios de flexão (Dong *et al.*, 2019; Wach; Wolszczak; adamus-Wlodarczyk, 2018), que reportaram um aumento na resistência.

A redução da resistência em flexão observada com o aumento do tempo de recozimento pode ser atribuída ao aumento da cristalinidade e à consequente diminuição da ductilidade do PLA impresso. Embora o recozimento promova relaxação de tensões residuais, ele pode intensificar a heterogeneidade estrutural ao longo da espessura da amostra. Em ensaios de flexão em três pontos, essas características tornam a nucleação e a propagação de trincas mais favoráveis, especialmente na região submetida à tração, resultando em redução da resistência máxima.

Tabela 22 – resultados do teste de Tukey em alongamento para os 3 níveis de recozimento

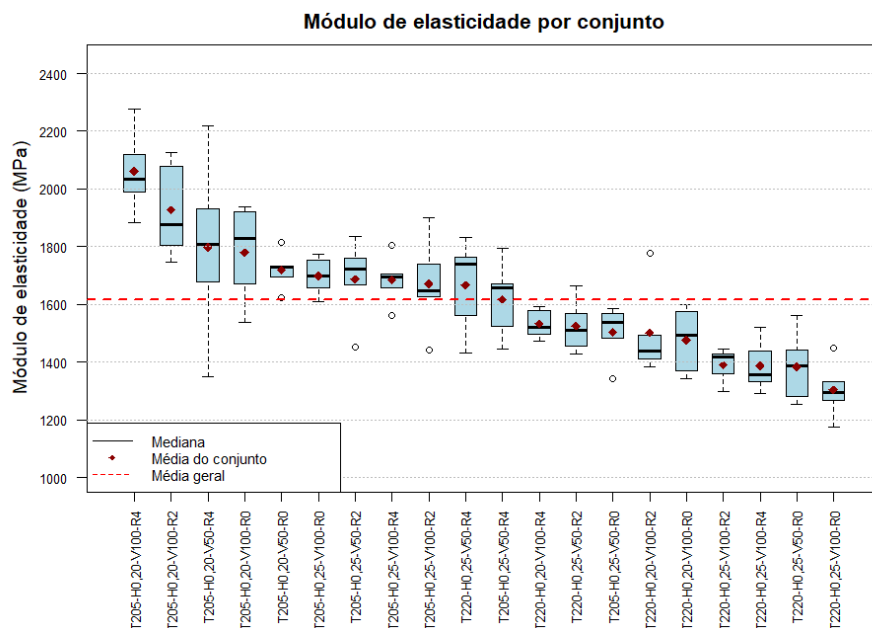
Tempos de recozimento	Diferença	p-valor ajustado
2-0	-8,870842	0,0001329
4-0	-10,550460	0,0000054
4-2	-1,679618	0,6988565

Fonte: Autor.

4.2.2 Módulo de elasticidade em flexão

Estão apresentadas na figura 21 as estatísticas de módulo de elasticidade em flexão. O conjunto com 3 amostras foi removido do gráfico, devido à sua variância elevada. As análises de variância de um fator e dois fatores estão nas tabelas 23 e 24, respectivamente.

Figura 21 - estatísticas descritivas de módulo de elasticidade em flexão



Fonte: Autor.

Tabela 23 – significâncias dos parâmetros no módulo de elasticidade em flexão

Parâmetro de produção	p-valor
Tempo de recozimento	0,088
Temperatura de impressão	$8,30 \times 10^{-5}$
Velocidade de impressão	0,249
Altura de camada	0,375

Fonte: Autor.

Tabela 24 – significância das interações entre parâmetros no módulo de elasticidade em flexão

Interação	p-valor
Recozimento:Velocidade	0,190
Recozimento:Temperatura	0,492
Recozimento:Altura	0,378
Velocidade:Temperatura	$9,12 \times 10^{-4}$
Velocidade:Altura	0,026
Temperatura:Altura	0,494

Fonte: Autor.

Para esta propriedade, a temperatura de impressão mostrou influência significativa, sendo 205°C aquela com maior média de módulo de elasticidade. As combinações de velocidade:temperatura e velocidade:altura de camada também tiveram considerável significância. Para investigar quais delas levaram à otimização dessa propriedade, essas interações e suas médias de módulo encontram-se nas tabelas 25 e 26.

Tabela 25 - combinações de velocidade e temperatura de impressão e suas médias de módulo de elasticidade em flexão

Velocidade de impressão (mm/s)	Temperatura de impressão (°C)	Média do módulo de elasticidade em flexão (MPa)
100	205	1803
50	205	1564
50	220	1525
100	220	1431

Fonte: Autor.

Tabela 26 - combinações de velocidade de impressão e altura de camada e suas médias de módulo de elasticidade em flexão

Velocidade de impressão (mm/s)	Altura de camada (mm)	Média do módulo de elasticidade em flexão (MPa)
100	0,2	1712
50	0,25	1564
50	0,2	1525
100	0,25	1522

Fonte: Autor.

Os conjuntos da categoria T205V100, da primeira tabela, e H0,2V100, da segunda, apresentaram média do módulo de elasticidade significativamente maior que as demais. Essa convergência de resultados sugere que a combinação dos parâmetros $T = 205\text{ }^{\circ}\text{C}$, $H = 0,2\text{ mm}$ e $V = 100\text{ mm/s}$ é favorável ao aumento do módulo em flexão, indicando uma tendência de maximização dessa propriedade dentro das condições avaliadas neste estudo.

Destaca-se o pouco impacto do tempo de recozimento, parâmetro que, assim como para outras propriedades, mostrou-se relevante em estudos da literatura (Dong *et al.*, 2019; Wach; Wolszczak; adamus-Wlodarczyk, 2018).

4.3 Ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes

A tabela 27 apresenta os resultados de viscosidade de cisalhamento zero e módulos de armazenamento e perda em frequência fixa, para todas as amostras estudadas.

Tabela 27 – Viscosidades de cisalhamento zero das amostras de SAOS

Amostra	Viscosidade de cisalhamento zero η_0 (Pa.s)	$G'(13,9\text{ rad/s})$ (Pa)	$G''(13,9\text{ rad/s})$ (Pa)
T205H0,2V50R0	609,87	1250	8570
T205H0,2V50R4	569,79	1120	7690
T205H0,2V100R0	693,26	1400	8930
T205H0,2V100R4	646,08	1290	8700
T205H0,25V50R0	626,10	1250	8820
T205H0,25V50R4	580,46	1160	8220
T205H0,25V100R0	636,90	1310	8950
T205H0,25V100R4	572,30	1130	7950
T220H0,2V50R0	609,94	1190	7910

Amostra	Viscosidade de		$G''(13,9 \text{ rad/s})(\text{Pa})$
	cisalhamento zero η_0	$G'(13,9 \text{ rad/s})(\text{Pa})$	
	(Pa·s)		
T220H0,2V50R4	581,75	1110	7750
T220H0,2V100R0	611,34	1240	8460
T220H0,2V100R4	606,51	1220	8830
T220H0,25V50R0	593,99	1210	8560
T220H0,25V50R4	570,47	1150	7640
T220H0,25V100R0	601,43	1200	8350
T220H0,25V100R4	573,32	1030	7070

Fonte: Autor.

Percebe-se que as amostras que passaram por recozimento apresentaram η_0 menores, quando comparadas aos seus pares sem tratamento térmico. Essa diferença aponta para uma diminuição significativa do peso molecular das primeiras. Neste contexto, é possível que o recozimento tenha causado a degradação térmica do PLA, especialmente considerando-se o prolongado período do tratamento. Similarmente, também pode ser observada uma diferença das viscosidades entre amostras impressas a 205°C e 220°C, tendo o primeiro conjunto uma média superior em 23,25Pa·s ao segundo grupo, e que pode ter sido provocada também pela degradação das cadeias poliméricas.

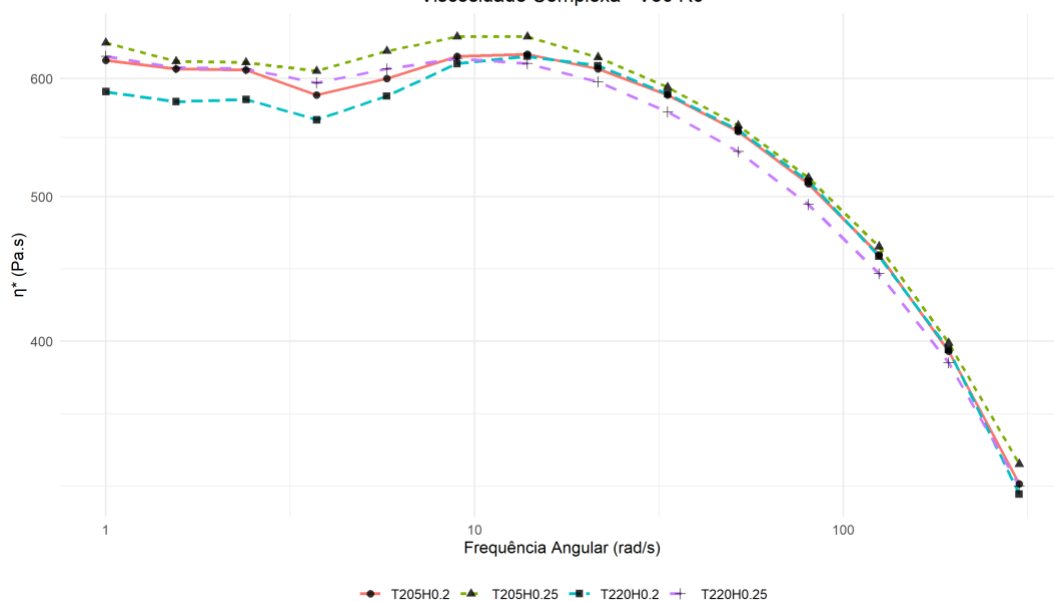
O mesmo padrão pode ser observado em relação aos módulos de armazenamento e perda: para a mesma frequência angular de 13,9 rad/s, os valores de G' e G'' apresentam médias inferiores entre as amostras impressas a 220°C e/ou que passaram pelo recozimento.

Nos tópicos a seguir serão detalhados os principais resultados obtidos no ensaio de SAOS das amostras estudadas nesse trabalho.

4.3.1 Viscosidade complexa

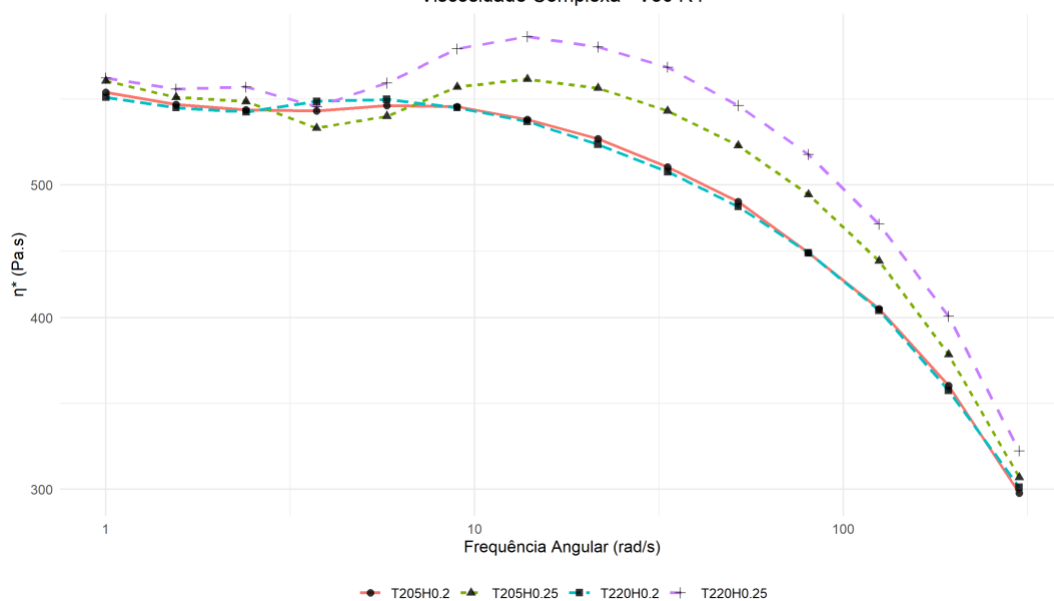
As figuras 22-25 apresentam gráficos de viscosidade complexa nos quais foram fixados os parâmetros de velocidade de impressão e tempo de recozimento, com o fim de analisar as diferentes combinações de temperatura de impressão e altura de camada.

Figura 22 – viscosidade complexa de amostras V50R0
Viscosidade Complexa - V50 R0



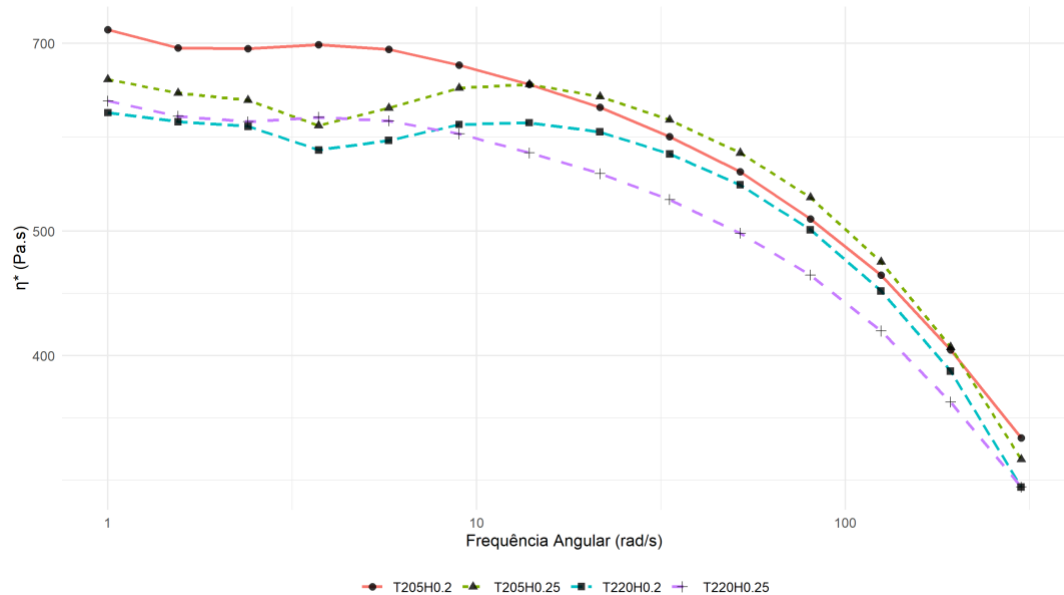
Fonte: Autor.

Figura 23 – viscosidade complexa de amostras V50R4
Viscosidade Complexa - V50 R4



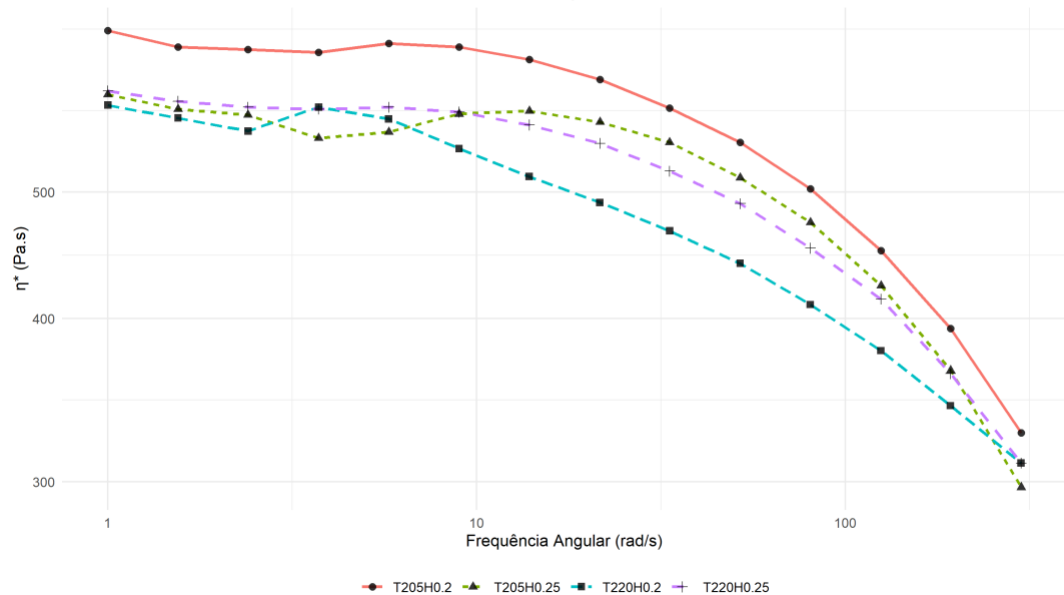
Fonte: Autor.

Figura 24 – viscosidade complexa de amostras V100R0
Viscosidade Complexa - V100 R0



Fonte: Autor.

Figura 25 – viscosidade complexa de amostras V100R4
Viscosidade Complexa - V100 R4



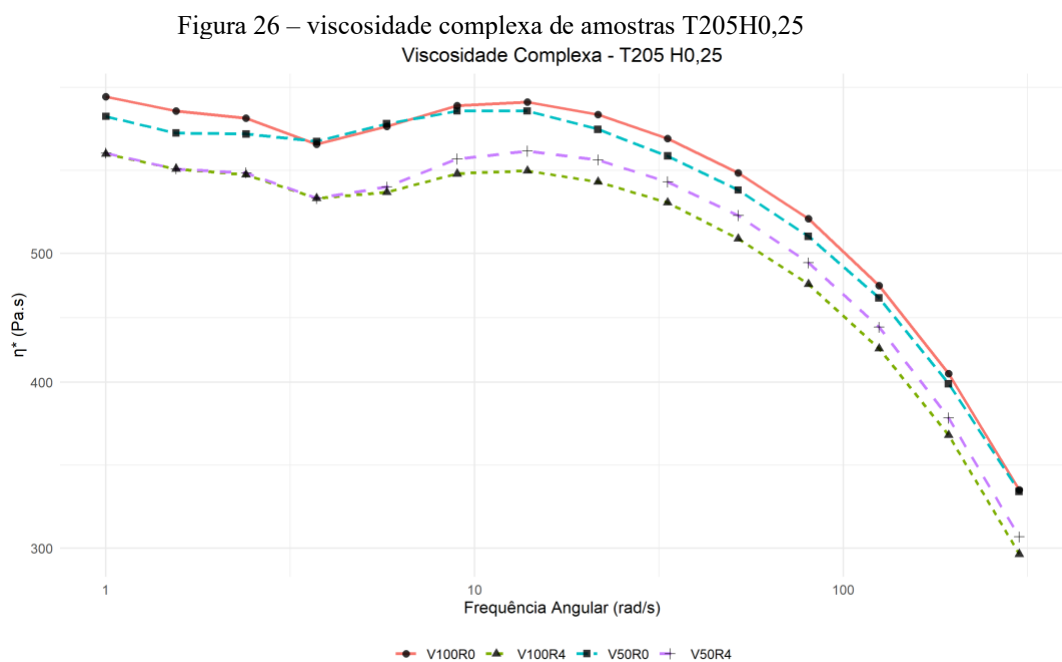
Fonte: Autor.

Não foi observada influência significativa da altura de camada nos valores de viscosidade complexa. Em contrapartida, os resultados apresentados nas Figuras 24 e 25 indicam uma correlação entre a temperatura de impressão e a viscosidade complexa (η^*), com as amostras impressas a 205 °C apresentando valores mais elevados. Considerando que η^* , bem como a viscosidade de cisalhamento zero (η_0), são fortemente dependentes da massa

molecular, esse comportamento sugere maior degradação térmica do PLA nas amostras impressas a 220 °C. Essa tendência está de acordo com resultados reportados por Benwood et al. (2018), que observaram redução da viscosidade associada ao aumento da temperatura de bico durante o processamento por FFF.

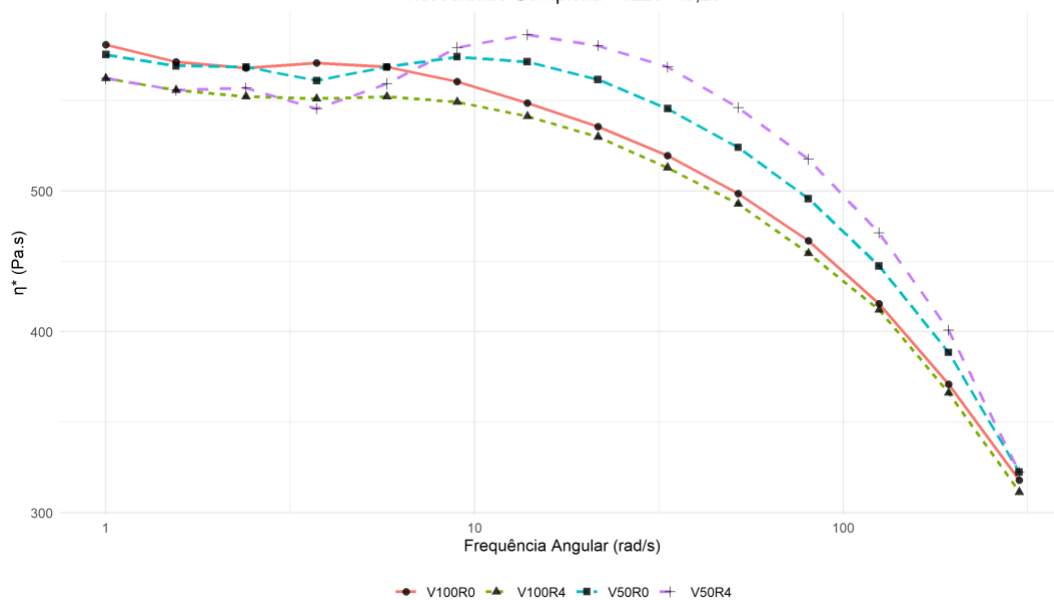
Entretanto, tal tendência não se manifesta de forma consistente nos resultados das Figuras 46 e 47, nas quais se observam curvas mais dispersas e, em um caso específico, comportamento oposto, com a amostra T220H0,25V50R4 apresentando os maiores valores de viscosidade. Esses resultados sugerem que a resposta reológica do material não é governada exclusivamente pela temperatura de impressão, mas sim pelo efeito combinado de múltiplos parâmetros de processamento e do recozimento térmico, que podem influenciar tanto a degradação quanto a reorganização estrutural do polímero.

Para estudo dos outros parâmetros de processo, velocidade de impressão e tempo de recozimento, foram feitos gráficos (figuras 26-29) fixando a temperatura de bico e a altura de camada.



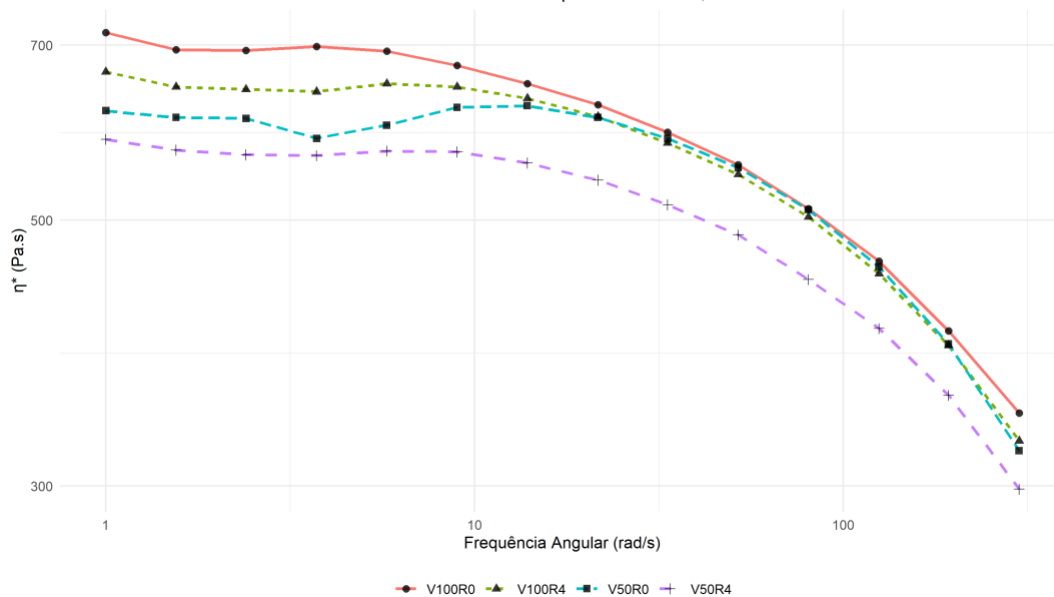
Fonte: Autor.

Figura 27 – viscosidade complexa de amostras T220H0,25
Viscosidade Complexa - T220 H0,25

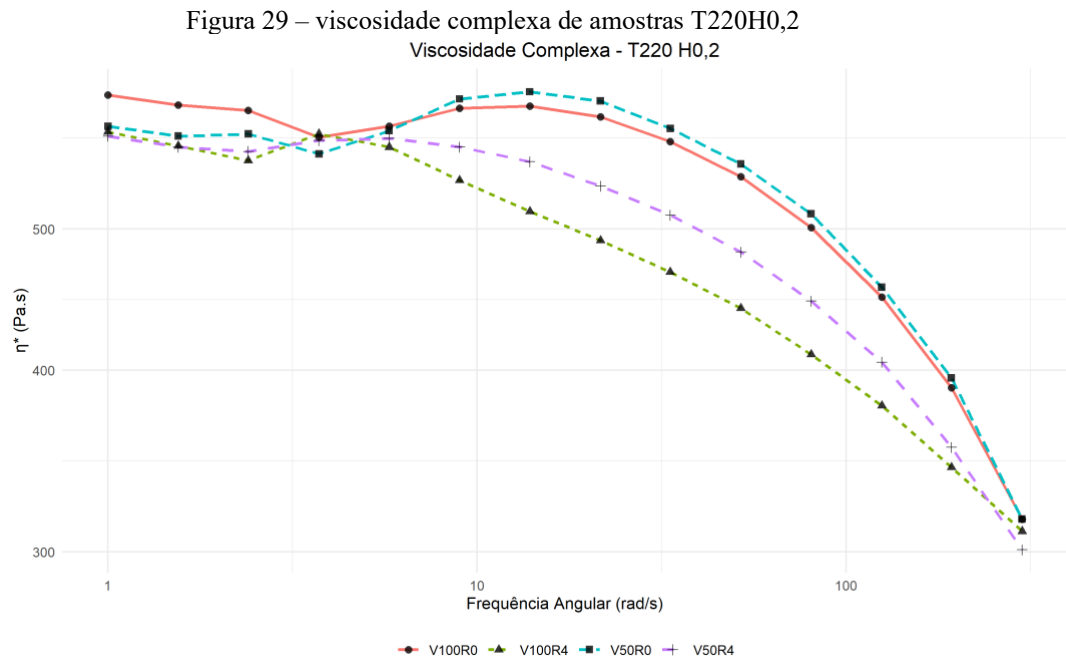


Fonte: Autor.

Figura 28 – viscosidade complexa de amostras T205H0,2
Viscosidade Complexa - T205 H0,2



Fonte: Autor.



Fonte: Autor.

Observa-se que o efeito da velocidade de impressão sobre a viscosidade complexa é pouco significativo, uma vez que as curvas correspondentes a diferentes velocidades permanecem próximas ao longo de toda a faixa de frequência analisada.

Em relação ao recozimento, nota-se uma tendência de redução da viscosidade para as amostras submetidas a tempos mais elevados de tratamento térmico. Esse efeito torna-se mais evidente ao se analisar os valores de viscosidade de cisalhamento zero (η_0), os quais apresentaram redução mais pronunciada nas amostras recozidas, indicando diminuição da massa molecular média em decorrência de processos de degradação térmica. Já as diferenças observadas entre amostras não recozidas (R0) e recozidas por tempos menores não se mostraram consistentes em todos os casos, sugerindo que o impacto do recozimento sobre a resposta reológica depende fortemente do tempo de exposição térmica.

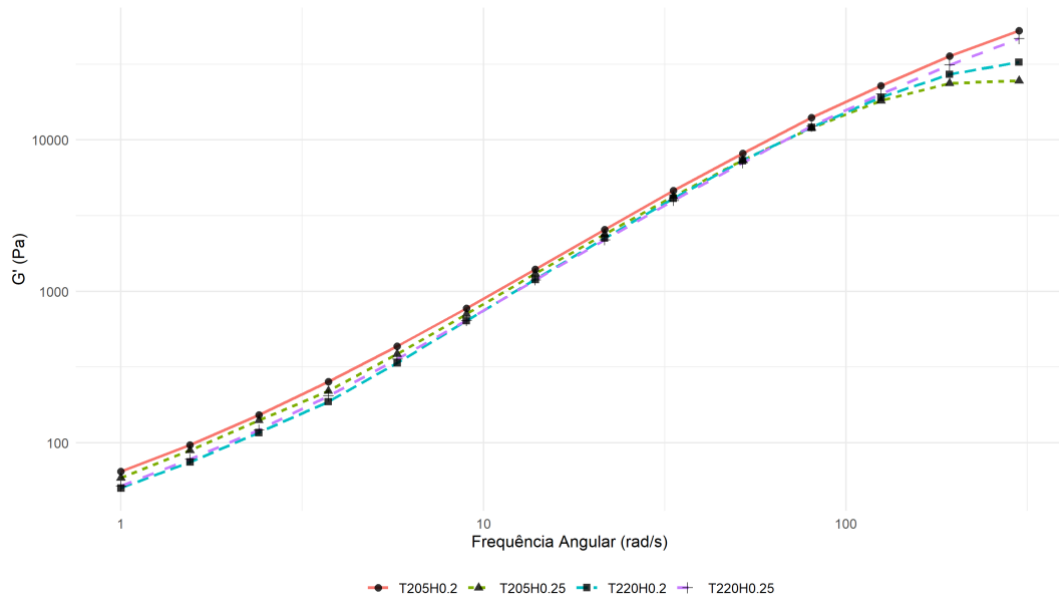
4.3.2 Módulo de armazenamento e módulo de perda

Foram investigados os efeitos dos parâmetros de processamento sobre G' e G'' . Nesta seção, serão apresentados os gráficos mais representativos de cada análise, uma vez que se mostraram bastante similares uns aos outros. Os gráficos das demais amostras podem ser encontrados nos anexos desse trabalho.

Para análise da temperatura de impressão e altura de camada, foram feitos gráficos de módulo de armazenamento e de perda em função da frequência angular, fixando as duas

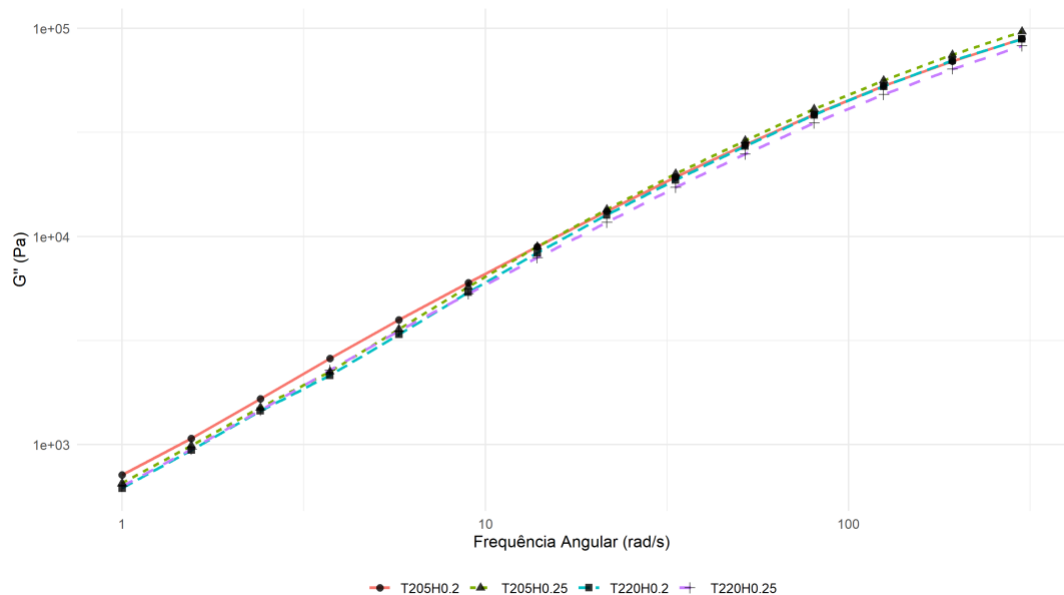
outras variáveis do processo (figuras 30 e 31).

Figura 30 – módulo de armazenamento de amostras V100R0
G' - V100 R0



Fonte: Autor.

Figura 31 – módulo de perda de amostras V100R0
G'' - V100 R0



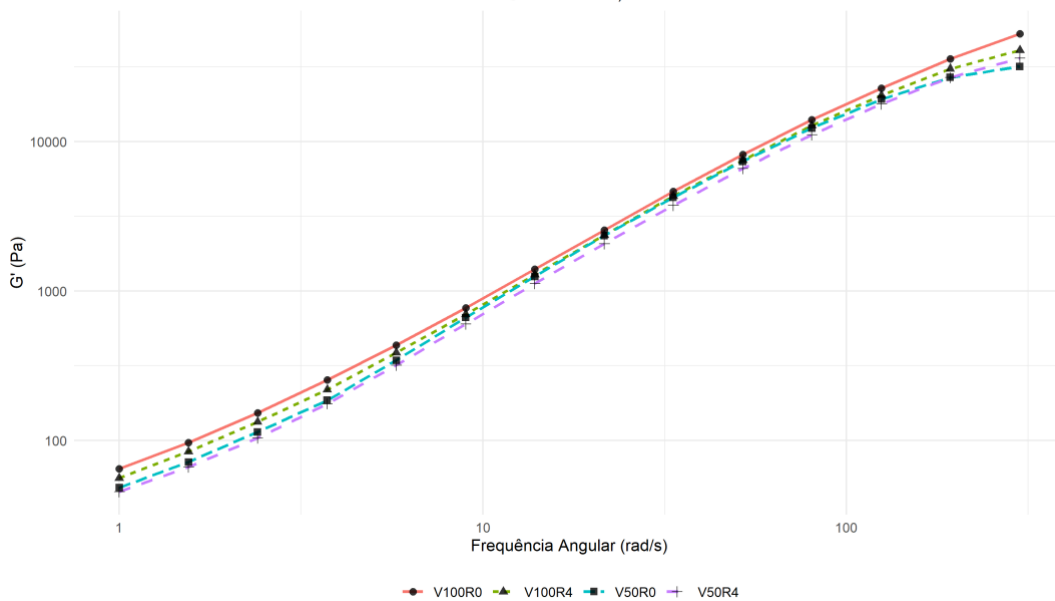
Fonte: Autor.

Observa-se que, ao longo da maior parte da faixa de frequência analisada, as curvas correspondentes às diferentes condições permanecem muito próximas, não sendo possível identificar uma distinção sistemática associada à variação isolada ou combinada desses parâmetros. Embora pequenas diferenças pontuais sejam observadas em altas frequências, tais

variações não se mantêm de forma consistente entre os conjuntos analisados.

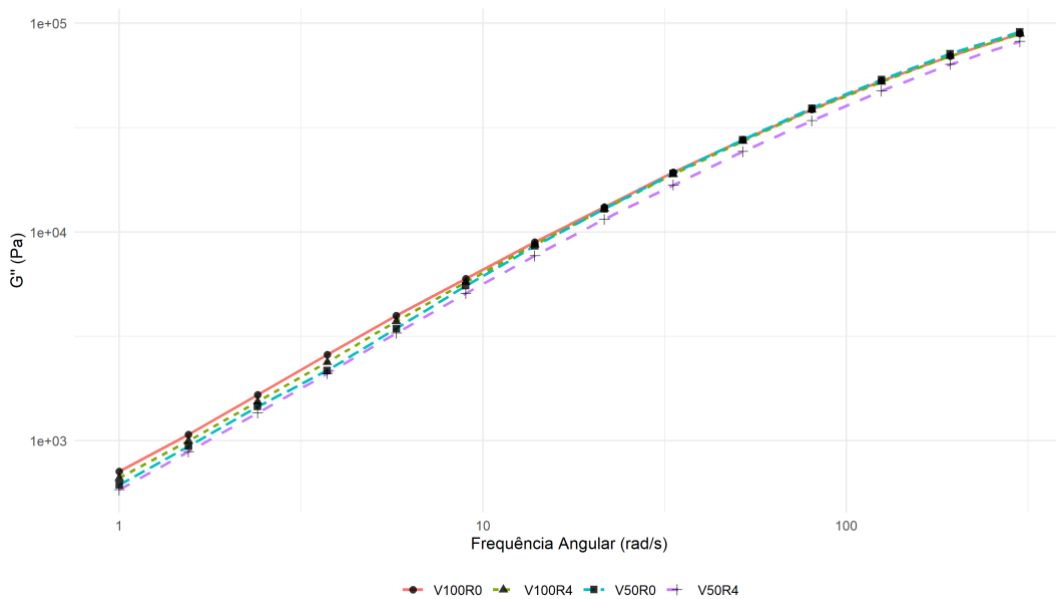
Foram feitos novos gráficos a fim de analisar a influência da velocidade de impressão e do tempo de recozimento (figuras 32 e 33).

Figura 32 – módulo de armazenamento de amostras T205H0,2
G' - T205 H0,2



Fonte: Autor.

Figura 33 – módulo de perda de amostras T205H0,2
G'' - T205 H0,2



Fonte: Autor.

Novamente, as curvas de G' e G'' apresentam comportamento bastante próximo entre si, indicando que essas variáveis não exerceram influência significativa sobre a resposta viscoelástica do material no intervalo de frequências estudado. Essa tendência é corroborada pelos valores de G' e G'' obtidos em frequências fixas, apresentados na Tabela 27, os quais mostram variações reduzidas entre as diferentes condições de processamento, compatíveis com a dispersão experimental do ensaio.

Adicionalmente, não foi observado ponto de crossover ($G' = G''$) em nenhuma das condições analisadas. A ausência desse ponto indica que, na faixa de frequência investigada, o comportamento do material permanece predominantemente viscoso, característico de polímeros fundidos, sem transição para um regime dominado por respostas elásticas. Esse resultado reforça que as variações de processamento adotadas não foram suficientes para alterar de forma significativa a arquitetura molecular ou promover efeitos estruturais que impactassem substancialmente os módulos dinâmicos.

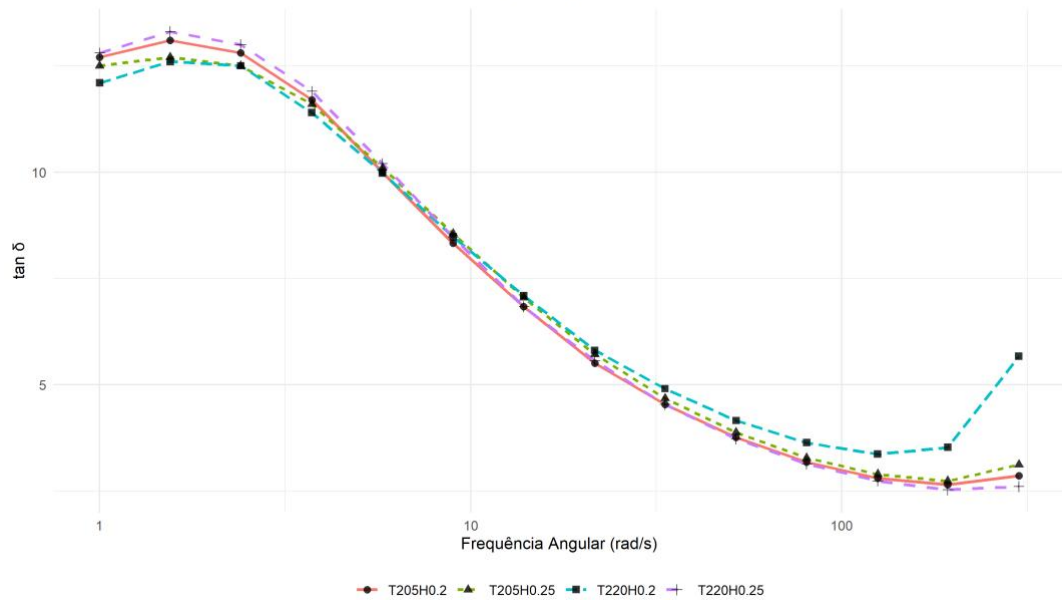
Dessa forma, os resultados indicam que G' e G'' se comportam como propriedades majoritariamente intrínsecas ao PLA com grafeno analisado, sendo pouco sensíveis às variações de parâmetros de impressão e de recozimento consideradas neste estudo.

4.3.3 Fator de amortecimento

Foi analisado o fator de amortecimento, $\tan\delta$, em relação aos parâmetros de processamento. Assim como foi o caso para os módulos G' e G'' , algumas das curvas mostraram-se muito similares para extrair inferências. Serão apresentados os gráficos de maior clareza e que representam seus pares. Os demais gráficos encontram-se nos anexos.

A figura 34 apresenta curvas de $\tan\delta$ fixando os parâmetros de velocidade de impressão e tempo de recozimento em 50mm/s e 0h (*i.e.* sem recozimento), respectivamente.

Figura 34 – fator de amortecimento de amostras V50R0
tan δ - V50 R0

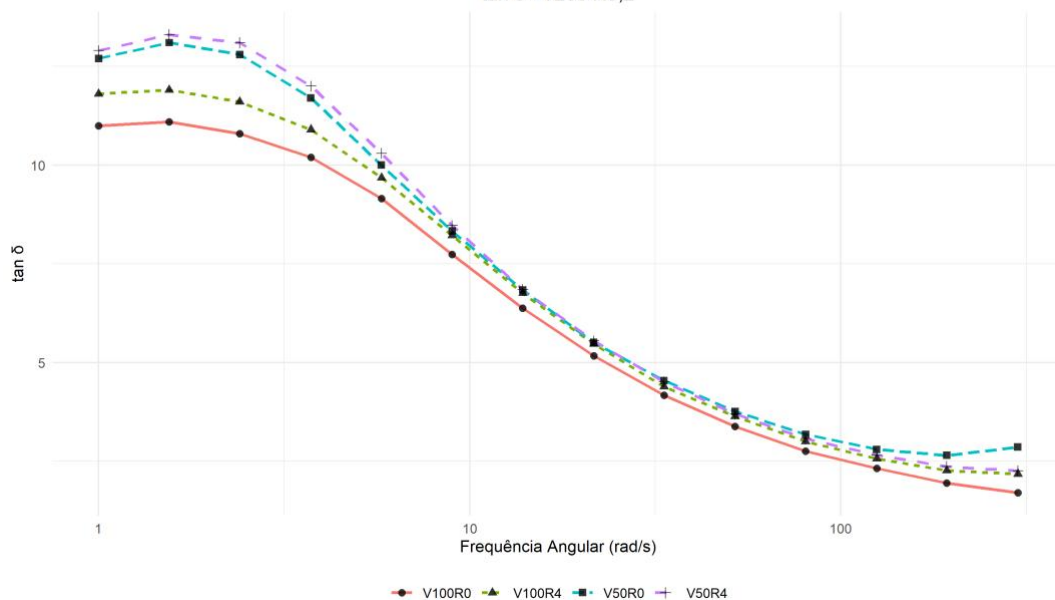


Fonte: Autor.

A Figura 34 mostra que, para amostras produzidas a 50 mm/s e sem recozimento, as variações de temperatura de bico e altura de camada não resultam em diferenças sistemáticas no fator de amortecimento. As curvas de $\tan \delta$ permanecem muito próximas ao longo de toda a faixa de frequência analisada, indicando que esses parâmetros não influenciam de forma significativa o balanço entre respostas elástica e viscosa do material fundido.

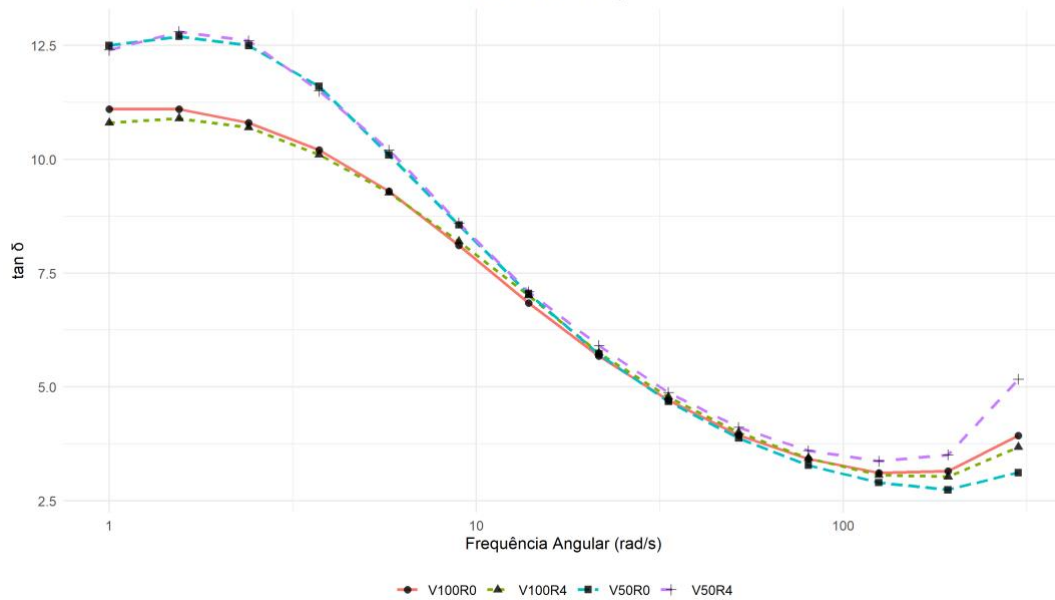
As figuras 35-38 apresentam as curvas fixando os parâmetros de temperatura e altura de camada, a fim de estudar a influência da velocidade e do recozimento no fator de amortecimento.

Figura 35 – fator de amortecimento de amostras T205H0,2
 $\tan \delta$ - T205 H0,2



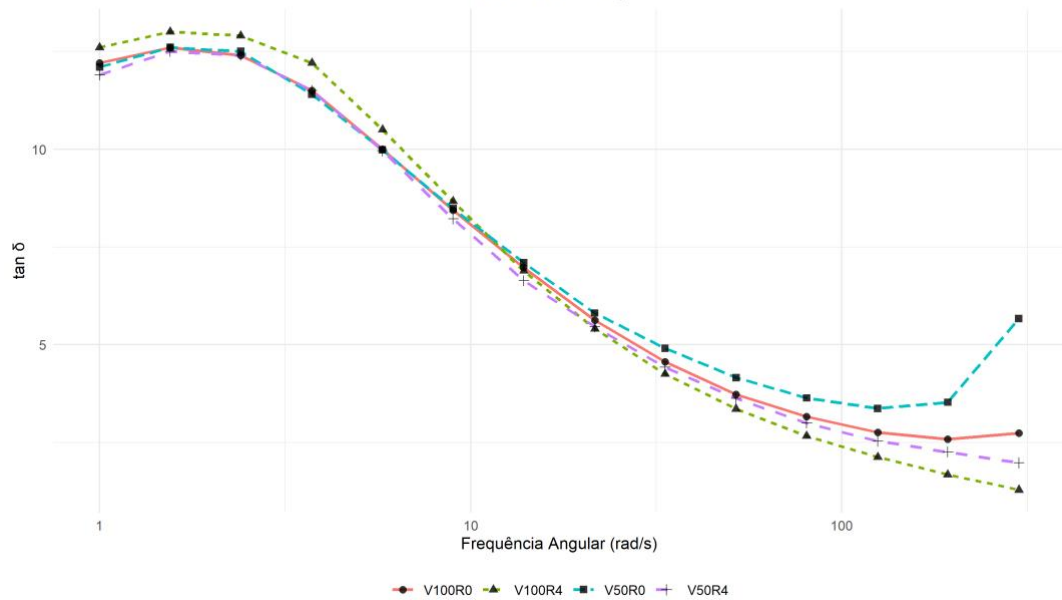
Fonte: Autor.

Figura 36 – fator de amortecimento de amostras T205H0,25
 $\tan \delta$ - T205 H0,25



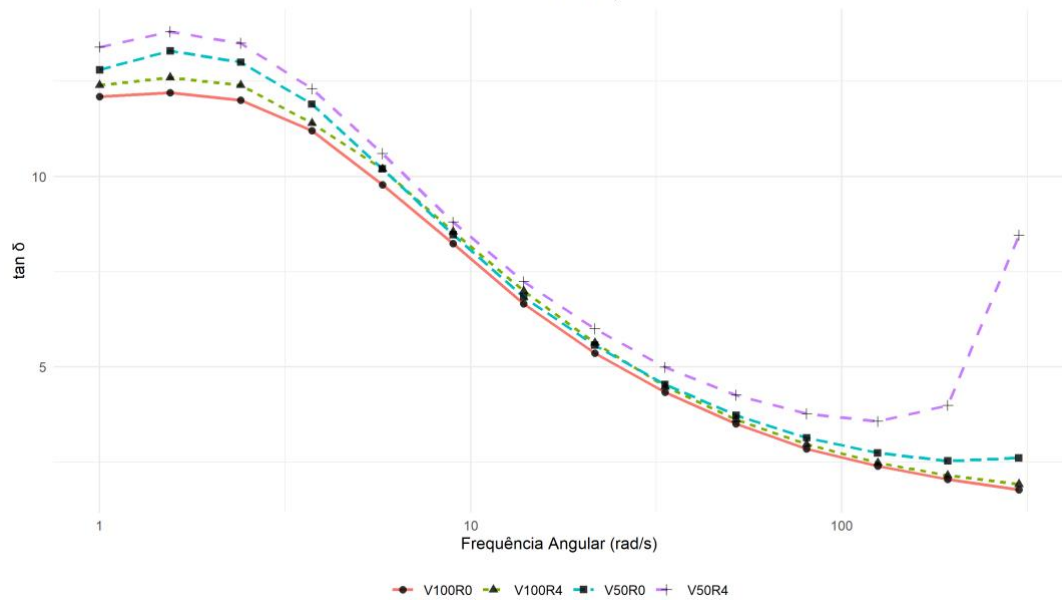
Fonte: Autor.

Figura 37 – fator de amortecimento de amostras T220H0,2
 $\tan \delta$ - T220 H0,2



Fonte: Autor.

Figura 38 – fator de amortecimento de amostras T220H0,25
 $\tan \delta$ - T220 H0,25



Fonte: Autor.

As Figuras 35 a 38 mostram que o fator de amortecimento ($\tan \delta$) apresenta comportamento bastante semelhante entre as diferentes condições de velocidade de impressão e tempo de recozimento, ao longo de toda a faixa de frequência analisada. Observa-se o comportamento típico de polímero fundido, com valores elevados de $\tan \delta$ em baixas

frequências e redução progressiva com o aumento da frequência angular. Embora algumas curvas associadas a maiores velocidades de impressão apresentem valores ligeiramente inferiores de $\tan \delta$ em baixas frequências, esse efeito é sutil e não se repete de forma consistente em todas as condições.

De modo geral, não é possível identificar uma tendência sistemática associada ao recozimento térmico sobre o fator de amortecimento. Esses resultados estão em concordância com as análises de G' e G'' , que também não apresentaram variações significativas entre as amostras, indicando que os parâmetros de processamento avaliados não alteraram de forma expressiva o caráter viscoelástico relativo do material fundido. Em contraste, propriedades mais sensíveis à massa molecular, como a viscosidade de cisalhamento zero, mostraram-se mais adequadas para capturar os efeitos do processamento e do tratamento térmico.

5 CONCLUSÃO

A temperatura de bico, altura de camada e velocidade de impressão de peças de PLA com reforço de óxido de grafeno produzidas por FFF, assim como seu recozimento, foram investigados.

Nos ensaios de tração, o recozimento mostrou-se o parâmetro de maior influência sobre o resultado final. Assim como fora reportado na literatura, o emprego do recozimento tem efeito significativo no aumento da resistência mecânica, à custa de um decréscimo em ductilidade. No entanto, houve também uma diferença significativa entre os níveis de recozimento - o tratamento térmico por 2h mostrou-se o preferível para maximização da resistência mecânica, sem prejuízo em alongamento máximo. Os resultados em módulo de elasticidade apontam para uma influência menor de fatores individuais, e um maior impacto das interações entre parâmetros. As diferentes variáveis podem ter surtido efeitos em orientação das cadeias, relaxação das tensões e redução de interfaces fazendo com que as interações tivessem maior significância. A combinação de temperatura de bico de 205°C, altura de camada de 0,25mm, velocidade de impressão de 100mm/s e 4h de recozimento apresentou maior módulo. Entretanto, os valores de módulo encontrados neste trabalho, que não passaram de 200MPa, não devem ser tomados como referência. Devido às características geométricas dos corpos de prova produzidos, e à maneira como o deslocamento foi medido, os resultados podem ter sido significativamente subestimados, especialmente quando comparados àqueles encontrados na literatura para o PLA fabricado por FFF.

Quanto aos ensaios de flexão, o recozimento continuou sendo um fator significativo no resultado final, mas neste caso no sentido inverso – a aplicação do tratamento mostrou um resultado negativo em resistência à flexão, um resultado incondizente com o reportado na literatura. Este efeito pode ter sido causado pelo aumento na fragilidade das amostras, assim como pela heterogeneidade estrutural, características que se mostraram mais impactantes nos ensaios de flexão em três pontos. O módulo de elasticidade em flexão, que chegou a valores acima de 2GPa em algumas amostras, teve influência significativa da temperatura de bico durante a impressão, assim como de combinações de alguns parâmetros. A condição encontrada para otimização dessa propriedade foi de temperatura de bico de 205°C, altura de camada de 0,2mm, velocidade de impressão de 100mm/s e 4h de recozimento.

Quanto às propriedades reológicas, pôde ser observada uma influência significativa da temperatura de bico e do tempo de recozimento nas propriedades de viscosidade complexa e

de cisalhamento zero, que são particularmente sensíveis à massa molecular do material. Tais parâmetros de processamento provavelmente diminuíram a massa molecular das amostras devido à degradação térmica, fazendo com que temperaturas de bico maiores e tempos de tratamento mais longos levassem a diminuições das propriedades mencionadas.

Já os valores e curvas de G' , G'' e $\tan\delta$ apresentaram poucas variações entre as diferentes amostras. Em todos os ensaios, foram encontrados valores elevados do fator de amortecimento a baixas frequências, com seu decréscimo gradual conforme o aumento da frequência angular, um comportamento reológico típico de polímeros fundidos. Além disso, é válido destacar a ausência de ponto de *crossover* nos ensaios, com o material apresentando característica predominantemente viscosa. Este resultado indica que os parâmetros de processamento e o recozimento pouco afetaram a característica viscoelástica do material.

5.1 Trabalhos futuros

Visando à concretização dos resultados e hipóteses deste trabalho, sugere-se aos trabalhos futuros:

- A produção das amostras nas condições faltantes, e posterior realização de seus ensaios de tração, flexão e SAOS;
- A realização de ensaios de análise térmica, como termogravimetria (TGA), para caracterização do material e identificação de fase cristalina;
- Caracterização microestrutural das amostras ensaiadas, por meio de microscopia ótica ou de varredura, para estudo da adesão entre camadas e superfícies de fratura.
- Caracterização química do material, para determinação de sua composição.

6 REFERÊNCIAS

- AKHOUNDI, B. *et al.* An Experimental Study of Nozzle Temperature and Heat Treatment (Annealing) Effects on Mechanical Properties of High-Temperature Polylactic Acid in Fused Deposition Modeling. **Polymer Engineering & Science**, v. 60, n. 5, p. 979–987, maio 2020.
- ALAA, A. *et al.* Quality of 3D Printed Objects Using Fused Deposition Modeling (FDM) Technology in Terms of Dimensional Accuracy. **International Journal of Online and Biomedical Engineering (iJOE)**, v. 19, n. 14, p. 45–62, out. 2023.
- ASTM. **D638-22: Standard test method for tensile properties of plastics**. West Conshohocken: ASTM International, 2022.
- ASTM. **D790-17: Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials**. West Conshohocken: ASTM International, 2017.
- 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, n. 4, p. 4400–4411, abr. 2018.
- BHANDARI, S.; LOPEZ-ANIDO, R. A.; GARDNER, D. J. Enhancing the interlayer tensile strength of 3D printed short carbon fiber reinforced PETG and PLA composites via annealing. **Additive Manufacturing**, v. 30, p. 100922, dez. 2019.
- BRENKEN, B. *et al.* Fused filament fabrication of fiber-reinforced polymers: A review. **Additive Manufacturing**, v. 21, p. 1–16, maio 2018.
- CAMARGO, J. C. *et al.* Mechanical properties of PLA-graphene filament for FDM 3D printing. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 103, n. 5–8, p. 2423–2443, ago. 2019.
- CHACÓN, J. M. *et al.* Additive manufacturing of continuous fibre reinforced thermoplastic composites using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 181, p. 107688, set. 2019.
- CHEN, H. *et al.* Mechanically Strong, Electrically Conductive, and Biocompatible Graphene Paper. **Advanced Materials**, v. 20, n. 18, p. 3557–3561, set. 2008.
- CHUA, C. K.; LEONG, K. F.; LIM, C. S. **Rapid Prototyping: Principles and Applications**. 2. ed. Singapore: World Scientific, 2003.
- DE GENNES, P. G. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. **The Journal of Chemical Physics**, v. 55, n. 2, p. 572–579, jul. 1971.

- DONG, J. *et al.* 3D printed poly(lactic acid) composites with grafted cellulose nanofibers: Effect of nanofiber and post-fabrication annealing treatment on composite flexural properties. **Additive Manufacturing**, v. 28, p. 621–628, ago. 2019.
- DREYER, D. R. *et al.* The chemistry of graphene oxide. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010.
- DRUMRIGHT, R. E.; GRUBER, P. R.; HENTON, D. E. Polylactic Acid Technology. **Advanced Materials**, v. 12, n. 23, p. 1841–1846, dez. 2000.
- 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, p. 367–392, dez. 2016.
- GAO, W. *et al.* The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering. **Computer-Aided Design**, v. 69, p. 65–89, dez. 2015.
- GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63–84, abr. 2001.
- GARZON-HERNANDEZ, S. *et al.* Design of FDM 3D printed polymers: An experimental-modelling methodology for the prediction of mechanical properties. **Materials & Design**, v. 188, p. 108414, dez. 2020.
- GIBSON, I.; ROSEN, D.; STUCKER, B. **Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing**. 2nd ed. 2015 ed. New York, NY: Springer, 2015.
- GUO, N.; LEU, M. C. Additive manufacturing: technology, applications and research needs. **Frontiers of Mechanical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 215–243, set. 2013.
- HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, mar. 1958.
- ISO. **ISO/ASTM 52900:2021: Additive manufacturing – General principles – Fundamentals and vocabulary**. Genebra, 2021.
- JAYANTH, N. *et al.* Effect of heat treatment on mechanical properties of 3D printed PLA. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 123, p. 104764, nov. 2021.
- JONES, R. *et al.* RepRap – the replicating rapid prototyper. **Robotica**, v. 29, n. 1, p. 177–191, jan. 2011.
- JUD, K.; KAUSCH, H. H.; WILLIAMS, J. G. Fracture mechanics studies of crack healing and welding of polymers. **Journal of Materials Science**, v. 16, n. 1, p. 204–210, jan.

1981.

KIM, Y. H.; WOOL, R. P. A theory of healing at a polymer-polymer interface. **Macromolecules**, v. 16, n. 7, p. 1115–1120, jul. 1983.

KO, Y. S. *et al.* Improving the filament weld-strength of fused filament fabrication products through improved interdiffusion. **Additive Manufacturing**, v. 29, p. 100815, jul. 2019.

LIESENFELD, J. *et al.* Impact of annealing on the characteristics of 3D-printed graphene-reinforced PLA composite. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 128, p. 133–157, out. 2024.

LIM, L. T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 8, p. 820–852, ago. 2008.

LU, B.; LI, D.; TIAN, X. Development Trends in Additive Manufacturing and 3D Printing. **Engineering**, v. 1, n. 1, p. 085–089, mar. 2015.

MEDHEKAR, N. V. *et al.* Hydrogen Bond Networks in Graphene Oxide Composite Paper: Structure and Mechanical Properties. **ACS Nano**, v. 4, n. 4, p. 2300–2306, 27 abr. 2010.

MOHAMED, O. A.; MASOOD, S. H.; BHOWMIK, J. L. Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects. **Advances in Manufacturing**, v. 3, n. 1, p. 42–53, mar. 2015.

NASCIMENTO, L. *et al.* Effect of the Recycling and Annealing on the Mechanical and Fracture Properties of Poly(Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, n. 4, p. 654–660, dez. 2010.

NGO, T. D. *et al.* Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. **Composites Part B: Engineering**, v. 143, p. 172–196, jun. 2018.

PAN, Z. *et al.* Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide–cement composite. **Cement and Concrete Composites**, v. 58, p. 140–147, abr. 2015.

PENUMAKALA, P. K.; SANTO, J.; THOMAS, A. A critical review on the fused deposition modeling of thermoplastic polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 201, p. 108336, nov. 2020.

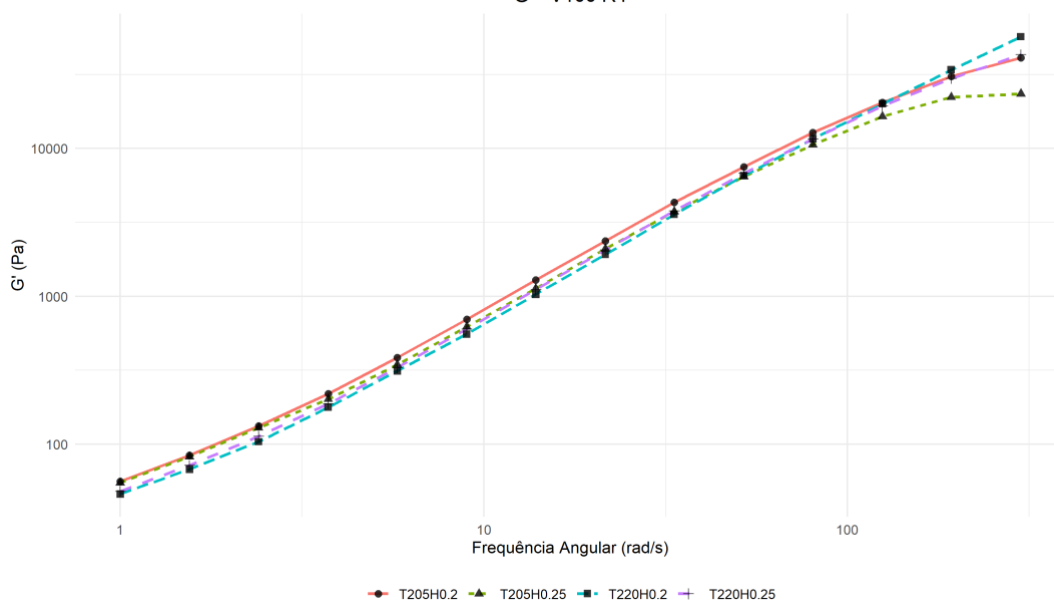
PRAGER, S.; TIRRELL, M. The healing process at polymer–polymer interfaces. **The Journal of Chemical Physics**, v. 75, n. 10, p. 5194–5198, nov. 1981.

SAEIDLOU, S. *et al.* Poly(lactic acid) crystallization. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 12, p. 1657–1677, dez. 2012.

- SEPPALA, J *et al.* Weld formation during material extrusion additive manufacturing. **Soft Matter**, v. 13, n. 38, p. 6761–6769, ago. 2017.
- SONG, Y. *et al.* Measurements of the mechanical response of unidirectional 3D-printed PLA. **Materials & Design**, v. 123, p. 154–164, 2017.
- SRITHEP, Y.; NEALEY, P.; TURNG, L.-S. Effects of annealing time and temperature on the crystallinity and heat resistance behavior of injection-molded poly(lactic acid). **Polymer Engineering & Science**, v. 53, n. 3, p. 580–588, mar. 2013.
- TABI, T. *et al.* Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing. **Express Polymer Letters**, v. 4, n. 10, p. 659–668, 2010.
- TAKAYAMA, T.; TODO, M.; TSUJI, H. Effect of annealing on the mechanical properties of PLA/PCL and PLA/PCL/LTI polymer blends. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 4, n. 3, p. 255–260, abr. 2011.
- VISWANATH, V. *et al.* Thermal Annealing of Polymer Nanocomposites via Photothermal Heating: Effects on Crystallinity and Spherulite Morphology. **Macromolecules**, v. 46, n. 21, p. 8596–8607, 12 nov. 2013.
- VOLPATO, N. **Manufatura aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D**. 1. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2021.
- WACH, R. A.; WOLSZCZAK, P.; ADAMUS-WLODARCZYK, A. Enhancement of Mechanical Properties of FDM-PLA Parts via Thermal Annealing. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 303, n. 9, p. 1800169, set. 2018.
- WAN, Y.-J. *et al.* Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties. **Carbon**, v. 69, p. 467–480, abr. 2014.
- WANG, H. *et al.* Effect of Graphene Oxide on the Properties of Its Composite with Polyaniline. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 3, p. 821–828, 24 mar. 2010.
- WITZKE, D. R. **Introduction to properties, engineering, and prospects of polylactide polymers**. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Michigan State University, East Lansing, 1997.
- WOOTTHIKANOKKHAN, J. *et al.* Crystallization and thermomechanical properties of PLA composites: Effects of additive types and heat treatment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 1, p. 215–223, 5 jul. 2013.
- ZHU, Y. *et al.* Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced Materials**, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 15 set. 2010.

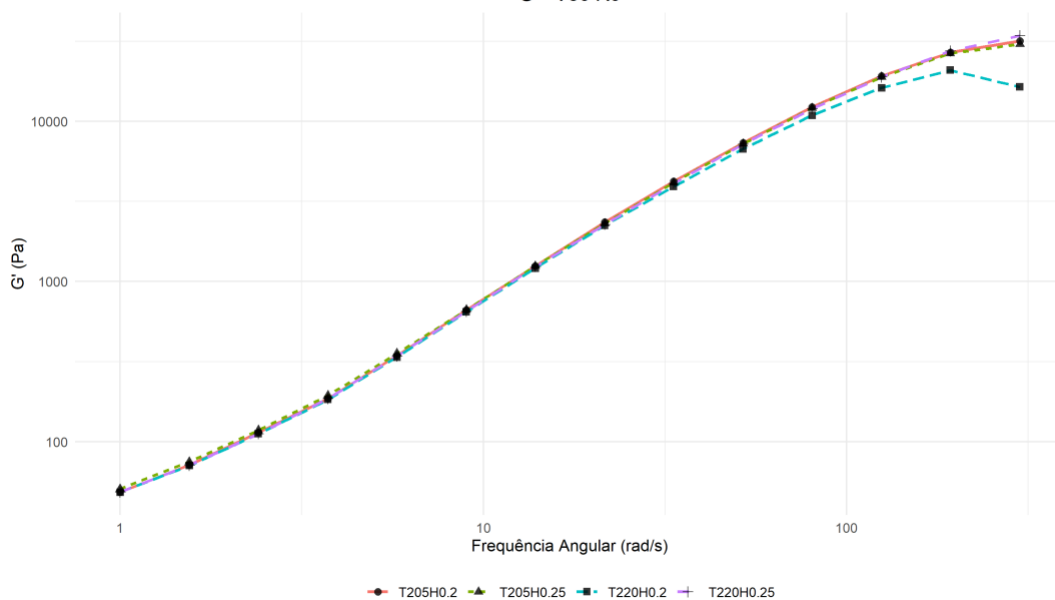
ANEXOS

ANEXO A - MÓDULO DE ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS V100R4 G' - V100 R4



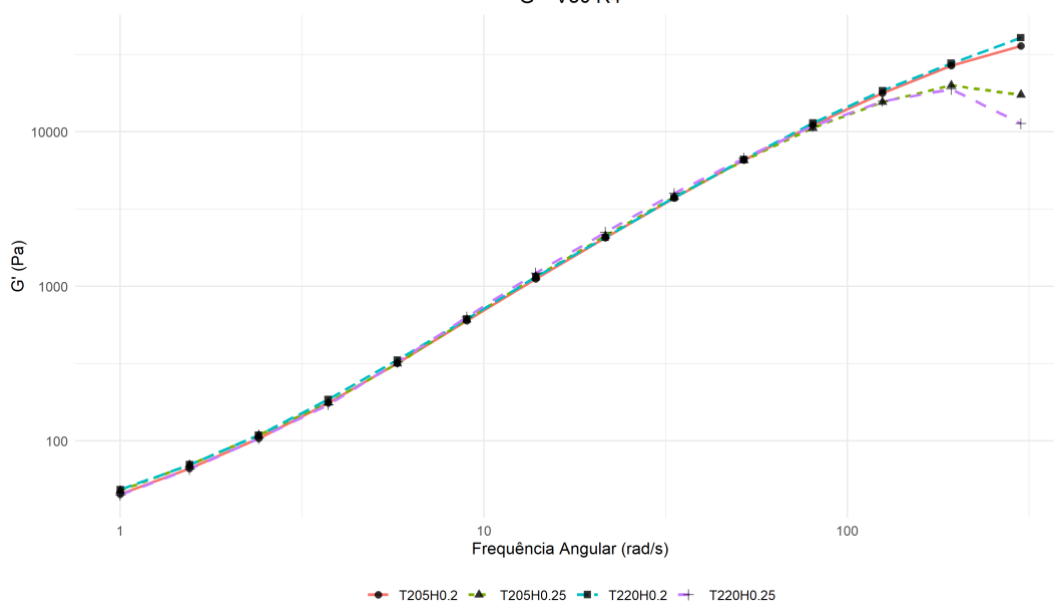
Fonte: Autor.

ANEXO B – MÓDULO DE ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS V50R0 G' - V50 R0



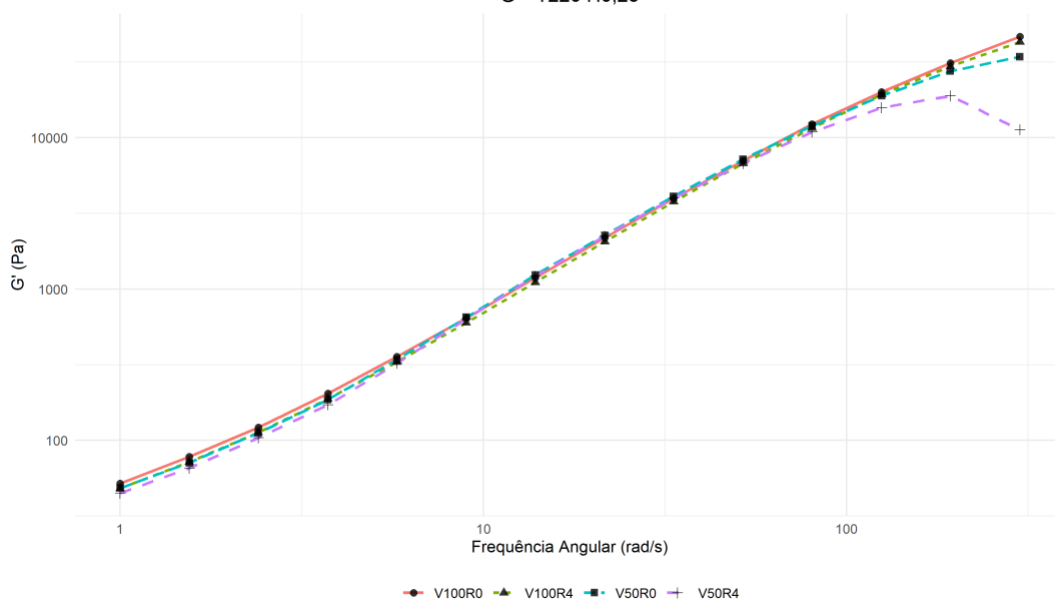
Fonte: Autor.

ANEXO C – MÓDULO DE ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS V50R4
G' - V50 R4



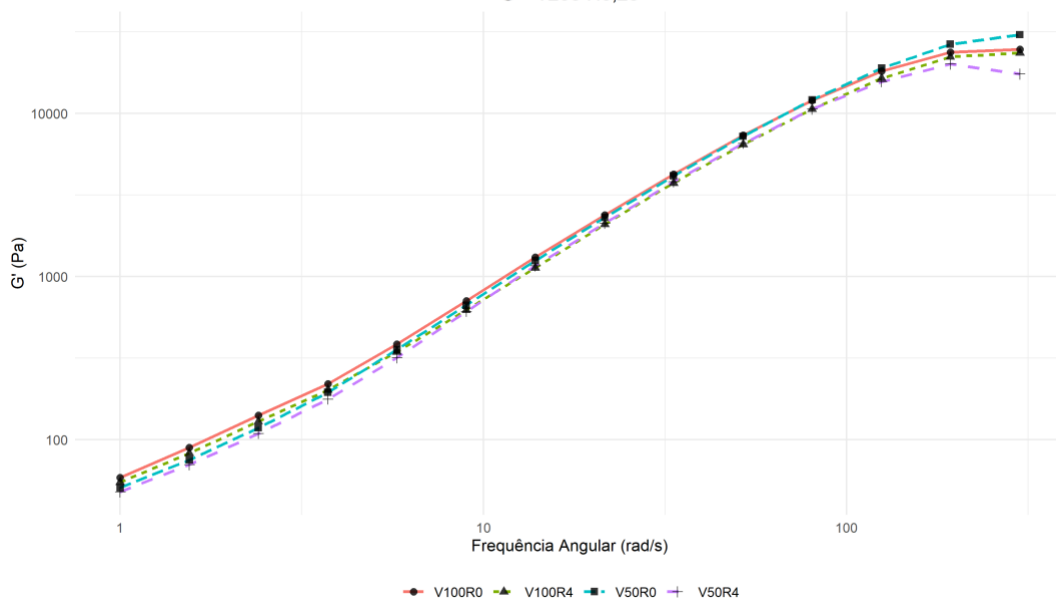
Fonte: Autor.

ANEXO D – MÓDULO DE ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS T220H0,25
G' - T220 H0,25



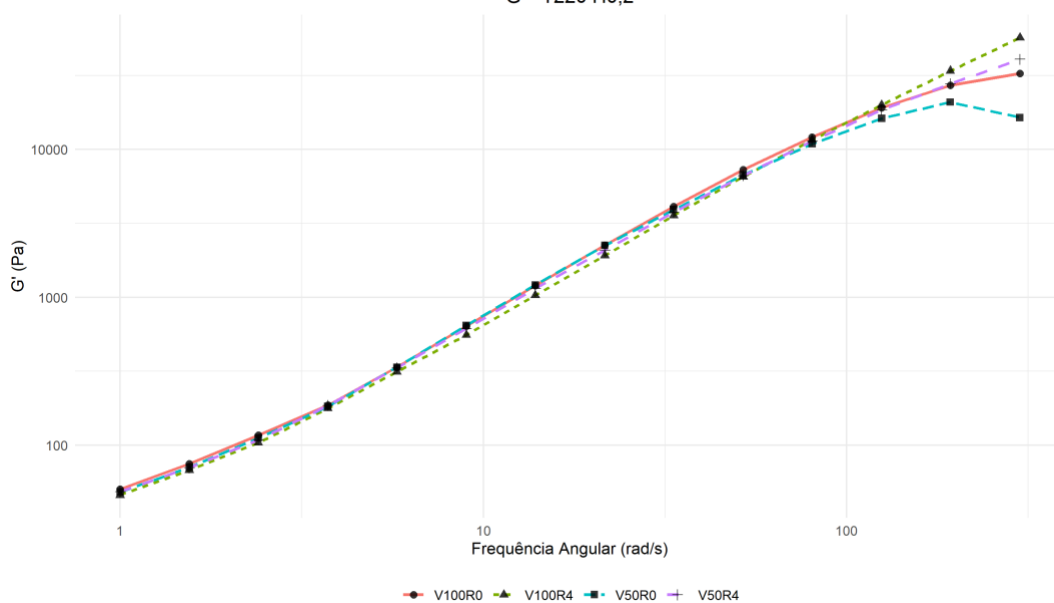
Fonte: Autor.

ANEXO E – MÓDULO DE ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS T205H0,25
G' - T205 H0,25



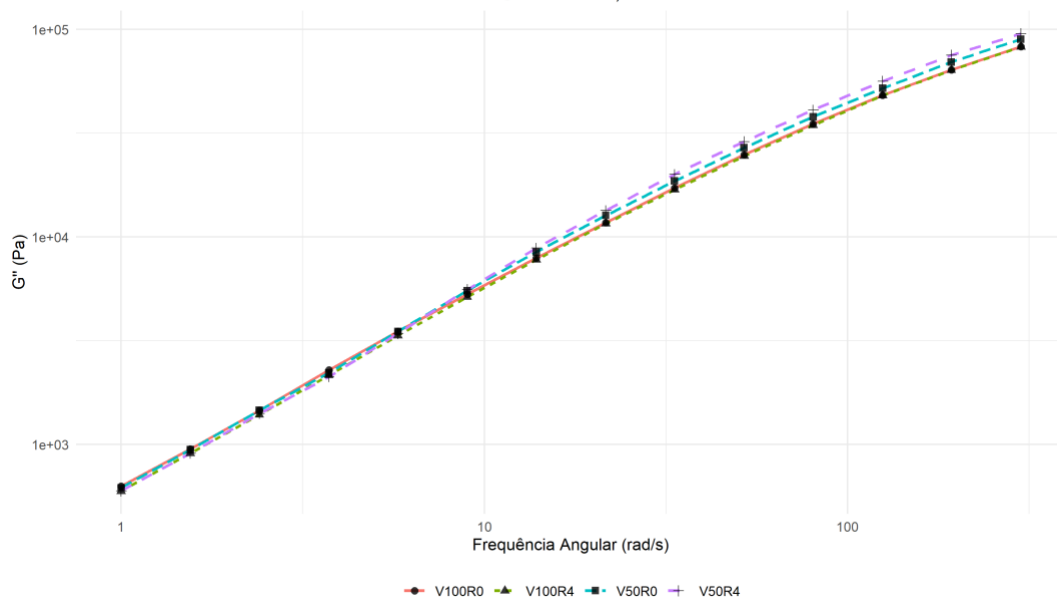
Fonte: Autor.

ANEXO F – MÓDULO DE ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS T220H0,2
G' - T220 H0,2



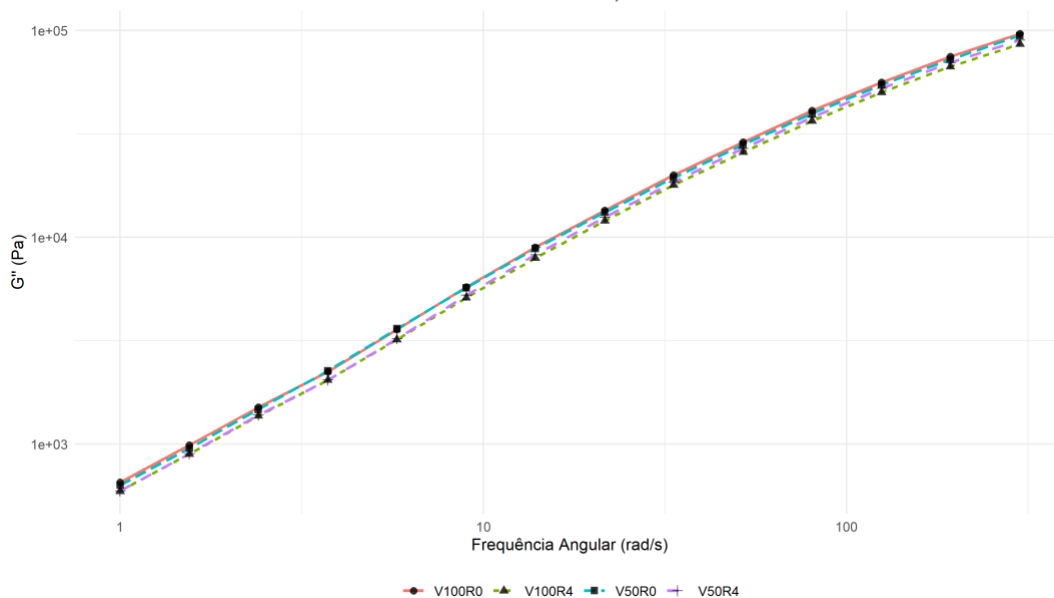
Fonte: Autor.

ANEXO G – MÓDULO DE PERDA DE AMOSTRAS T220H0,25
G" - T220 H0,25



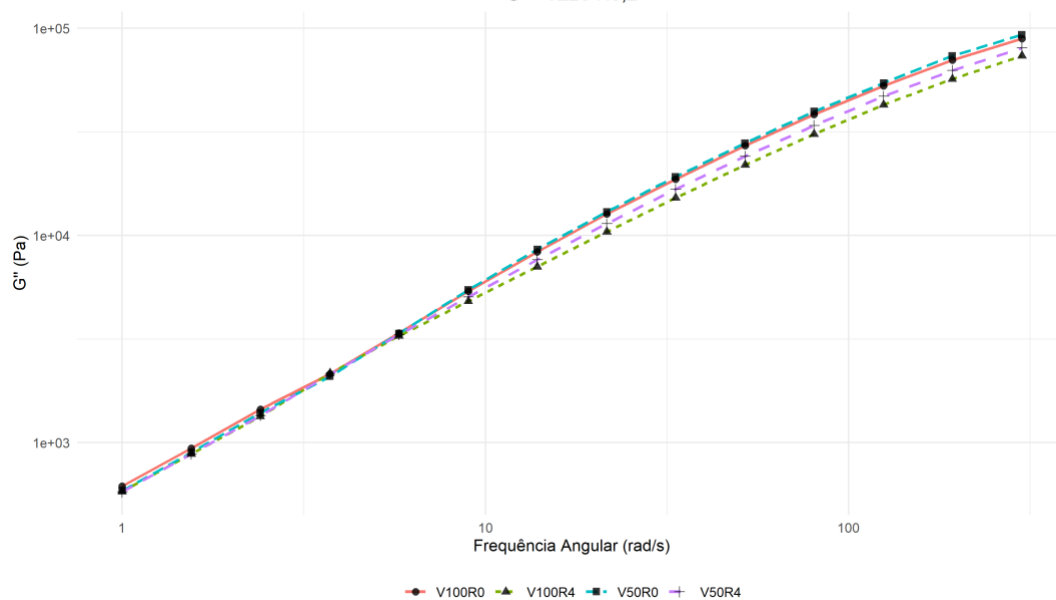
Fonte: Autor.

ANEXO H – MÓDULO DE PERDA DE AMOSTRAS T205H0,25
G" - T205 H0,25



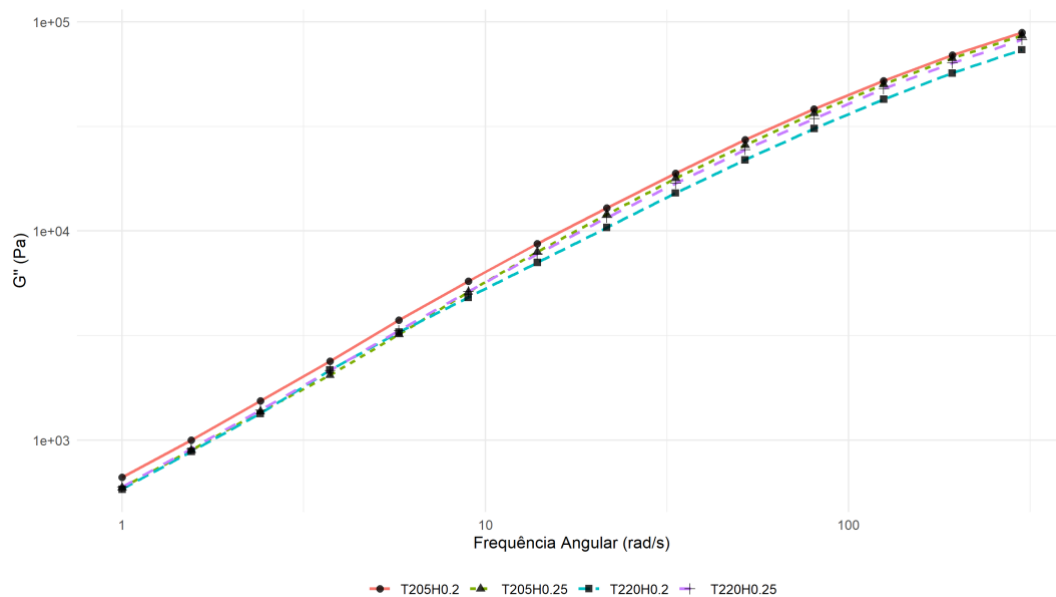
Fonte: Autor.

ANEXO I – MÓDULO DE PERDA DE AMOSTRAS T220H0,2
G'' - T220 H0,2



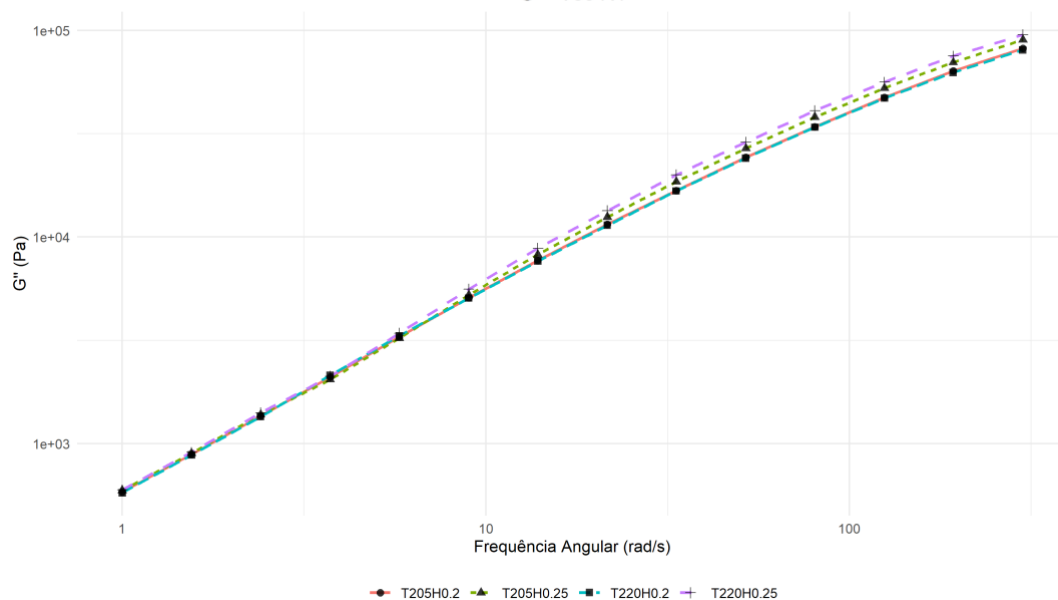
Fonte: Autor.

ANEXO J – MÓDULO DE PERDA DE AMOSTRAS V100R4
G'' - V100 R4



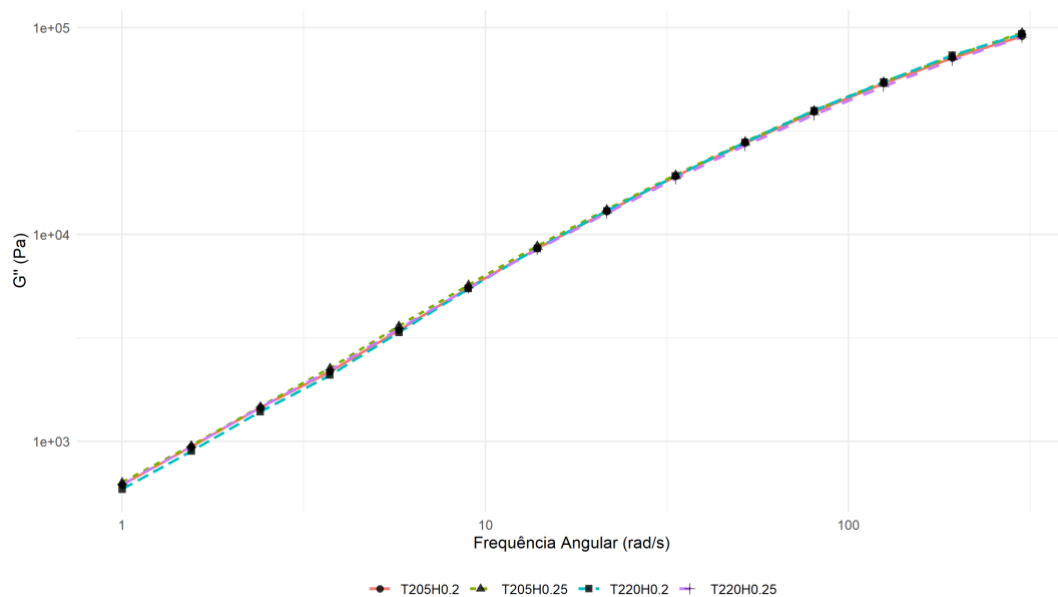
Fonte: Autor.

ANEXO K – MÓDULO DE PERDA DE AMOSTRAS V50R4
G'' - V50 R4



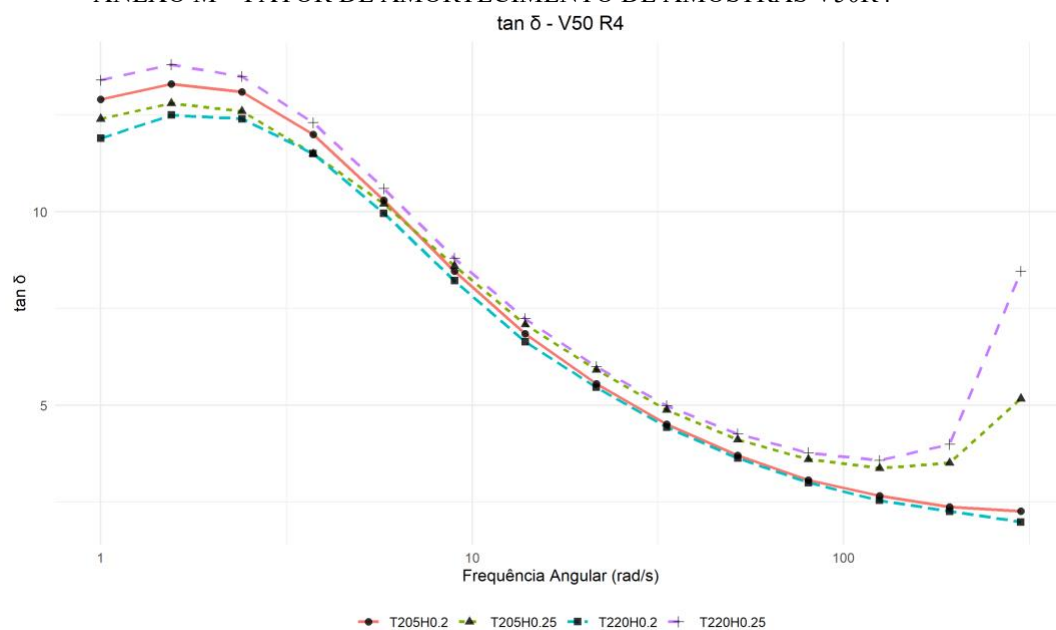
Fonte: Autor.

ANEXO L – MÓDULO DE PERDA DE AMOSTRAS V50R0
G'' - V50 R0



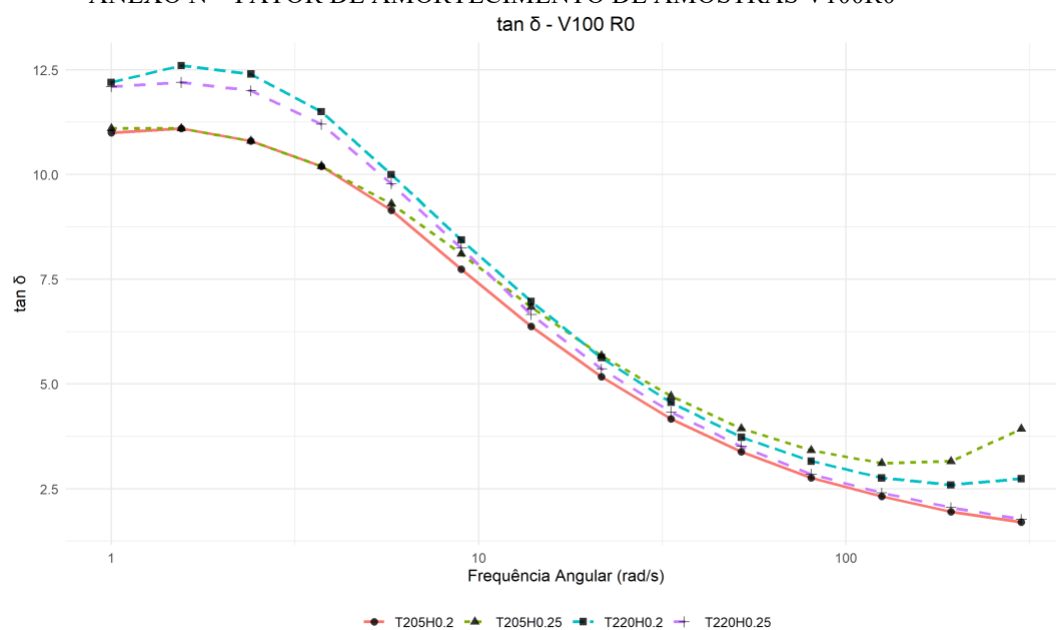
Fonte: Autor.

ANEXO M – FATOR DE AMORTECIMENTO DE AMOSTRAS V50R4



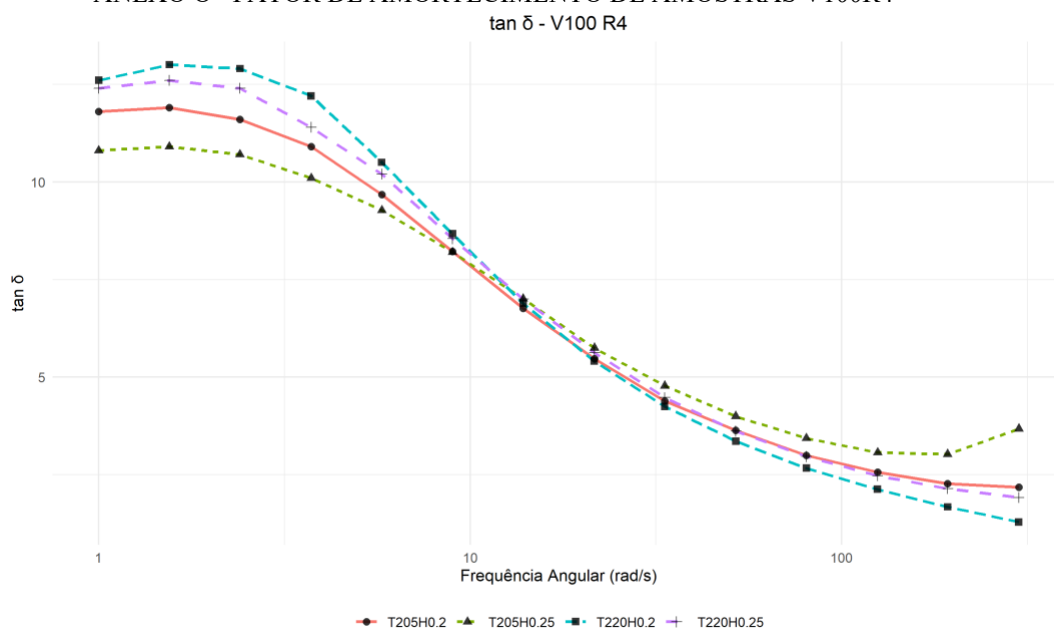
Fonte: Autor.

ANEXO N – FATOR DE AMORTECIMENTO DE AMOSTRAS V100R0



Fonte: Autor.

ANEXO O— FATOR DE AMORTECIMENTO DE AMOSTRAS V100R4



Fonte: Autor.