

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS EM ENGENHARIA - FCTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS
DA ENGENHARIA

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITO DE ÁCIDO POLILÁCTICO
RECICLADO: INCORPORAÇÃO DE GRAFENO PARA MELHORIA DE
PROPRIEDADES

GABRIEL DA CUNHA COTRIM

ORIENTADOR: PROF^A DR^A SANDRA MARIA DA LUZ

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS EM ENGENHARIA - FCTE

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITO DE ÁCIDO POLILÁCTICO
RECICLADO: INCORPORAÇÃO DE GRAFENO PARA MELHORIA DE
PROPRIEDADES**

GABRIEL DA CUNHA COTRIM

ORIENTADOR: PROF^A DR^A SANDRA MARIA DA LUZ

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA
ENGENHARIA

PUBLICAÇÃO: 111A/2024

BRASÍLIA/DF, NOVEMBRO DE 2024

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UNB
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS EM ENGENHARIA – FCTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA
DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITO DE ÁCIDO POLILÁCTICO
RECICLADO: INCORPORAÇÃO DE GRAFENO PARA MELHORIA DE
PROPRIEDADES

GABRIEL DA CUNHA COTRIM

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA DA FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS EM ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

APROVADA POR:

PROF^a. DR^a. SANDRA MARIA DA LUZ
ORIENTADOR(A)

PROF^a. DR^a. CARLA TATIANA MOTA ANFLOR
EXAMINADOR – FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS EM ENGENHARIA /UNIVERSIDADE DE
BRASÍLIA

PROF^a. DR^a. JADNA CATAFESTA
EXAMINADOR – ENGENHARIA DE MATERIAIS E ENGENHARIA QUÍMICA/UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO
SUL

**RELATÓRIO (ATA) DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO ASSINADO ELETRONICAMENTE PELA BANCA
AVALIADORA, VIA SISTEMA ELETRÔNICO DE INFORMAÇÕES - SEI, DOCUMENTO 12051004,
PROCESSO 23106.104166/2024-05.**

BRASÍLIA/DF, NOVEMBRO DE 2024

FICHA CATALOGRÁFICA

COTRIM, GABRIEL DA CUNHA

Desenvolvimento de nanocompósito de ácido poliláctico reciclado: incorporação de grafeno para melhoria de propriedades, Distrito Federal, 2024.
x, 42p. 21. (FCTE/UnB, Mestre, Integridade de Materiais da Engenharia, 2024).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade De Ciências e Tecnologias Em Engenharia.

Faculdade do Gama.

1. PLA

2. Impressão 3D

3. Grafeno

4. Reciclagem

I. FCTE/UnB

Referência

Cotrim, Gabriel da Cunha (2024). Desenvolvimento de nanocompósito de ácido poliláctico reciclado: incorporação de grafeno para melhoria de propriedades. Dissertação de mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia, Publicação 111A/2024, Programa de Pós-Graduação, Faculdade De Ciências E Tecnologias Em Engenharia, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 42p.

Cessão de Direitos

Autor: Gabriel da Cunha Cotrim

Título: Desenvolvimento de nanocompósito de ácido poliláctico reciclado: incorporação de grafeno para melhoria de propriedades

Grau: Mestre

Ano: 2024

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender essas cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

gabrielccotrim@gmail.com

Brasília, DF – Brasil

RESUMO

Este estudo investiga a reciclagem de resíduos de ácido poliláctico (PLA), com o objetivo de aumentar a vida útil deste material amplamente utilizado na impressão 3D, contribuindo para a economia de energia e recursos naturais. Para melhorar as propriedades do PLA reciclado, explorou-se a incorporação de grafeno, material conhecido por seu grande potencial em nanocompósitos devido às suas propriedades mecânicas e condutivas. Resíduos de PLA foram triturados e misturados com 0,18% em peso de grafeno utilizando uma extrusora de rosca dupla. Os materiais foram então moldados em corpos de prova por injeção, conforme a norma ASTM D638. Caracterizações químicas (FTIR), térmicas (TG e DSC), mecânicas (ensaio de tração), morfológicas (MEV) e de condutividade foram realizadas. Os resultados indicaram que o PLA reciclado, mesmo com a adição de grafeno, não apresentou aumento na condutividade elétrica. No entanto, o comportamento térmico do PLA permaneceu dentro do esperado, sem alterações significativas. Além disso, o nanocompósito manteve as propriedades mecânicas características do PLA, demonstrando o potencial de reciclagem eficiente do material.

Palavras-chave: PLA, grafeno, nanocompósitos, resíduos de impressão 3D, reciclagem

ABSTRACT

This study investigates the recycling of polylactic acid (PLA) waste, aiming to extend the lifespan of this widely used material in 3D printing, contributing to energy and natural resource savings. To enhance the properties of recycled PLA, the incorporation of graphene was explored, a material known for its great potential in nanocomposites due to its mechanical and conductive properties. PLA waste was shredded and mixed with 0.18% by weight of graphene using a twin-screw extruder. The materials were then injection-molded into test specimens according to ASTM D638. Chemical (FTIR), thermal (TG and DSC), mechanical (tensile testing), morphological (SEM), and conductivity characterizations were performed. The results indicated that recycled PLA, even with the addition of graphene, did not show an increase in electrical conductivity. However, the thermal behavior of PLA remained as expected, with no significant changes. Additionally, the nanocomposite maintained the mechanical properties characteristic of PLA, demonstrating the potential for efficient recycling of the material.

Keywords: PLA, graphene, nanocomposites, 3D printing, recycling

SUMÁRIO

1	Introdução	1
1.1	Objetivos	2
1.1.1	Objetivo Geral.....	2
1.1.2	Objetivos Específicos	2
2	Revisão Bibliográfica.....	2
2.1	Indústria 4.0 e manufatura aditiva.....	2
2.2	Características e aplicações do PLA	5
2.3	Nanomateriais	7
2.4	Compósitos e nanocompósitos	9
2.5	Reciclagem de PLA soluções sustentáveis e gestão de resíduos na impressão 3D 12	
3	Metodologia.....	17
3.1	Preparação e descrição dos resíduos	18
3.2	Extrusão e adição de grafeno	19
3.3	Injeção do corpo de prova	21
3.4	Caracterização Química por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	22
3.5	Caracterização Térmica – Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	23
3.6	Caracterização Mecânica.....	24
3.7	Caracterização Morfológica	24
3.8	Caracterização das Propriedades elétricas	25
4	Resultados e Discussão.....	25
4.1	Caracterização dos materiais por FTIR	28
4.2	Determinação da estabilidade e evento térmicos dos nanocompósitos	30
4.3	Propriedades de tração.....	32
4.4	Propriedades Elétricas.....	35
5	Conclusões.....	36
	Lista de Referências.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Previsão de gasto de material para impressão multicolorida.....	15
Tabela 4.1 - Resultados dos ensaios de tração.....	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema de estrutura de uma impressora 3D.	4
Figura 2.3 - Cadeia polimérica do PLA (Pillin et al., 2006).....	6
Figura 2.4 - Ilustração da estrutura do grafeno. Imagem disponível em: (Pixbay, 2024) ; livre de direitos autorais.	9
Figura 2.5 - Representação da Linhas de impressão.	13
Figura 2.6 – Esquema representativo da aplicação de suporte.	14
Figura 2.7 – Exemplo de Impressora 3D com sistema de troca de cores.....	15
Figura 2.8 - Simulação de impressão multicolorida.	16
Figura 3.1 - Fluxograma das fases empregadas na metodologia.	18
Figura 3.2 - Processo de Moagem. A) Material pós moagem, B) preparação do material para moagem C) Material pós moagem D) resíduos homogeneizados pós moagem.	19
Figura 3.3 - Extrusora (A - alimentador, B - zona aquecida, C zona de resfriamento e D – granulação.).....	20
Figura 3.4 – Abertura na extrusora para inserção do grafeno.	20
Figura 3.5 - Injetora de bancada Thermo Scientific.	21
Figura 3.6 – A: Molde de injeção; B: corpos de prova PLA-R (PLA reciclado puro); e C: corpos PLA-R-G (nanocompósitos de PLA reciclado reforçado com grafeno).	22
Figura 4.1 - Amostras resultantes da extrusão, A: PLA-R e B: PLA-R-G.	25
Figura 4.2 - Imagens do MEV: A, PLA-R-G, 1000x zoom; B, PLA-R 1000x zoom; C, PLA-R-G zoom 5000x e D, PLA-R zoom 5000x.	26
Figura 4.3 - Corpos de prova injetados, em destaque superfície de acabamento lisa e ponto de retração térmica, rechupe (A – PLA-R, B – PLA-R-G).	28
Figura 4.4 – Espectros de FTIR para as amostras de grafeno, PLA-R e PLA-R-G.	29
Figura 4.5 – Comportamento térmico do PLA -R e PLA-R-G: TG (A), DTG (B) e DSC (C).	31
Figura 4.6 - Corpos de prova de tração após o ensaio de tração, mostrando as regiões de fratura.	32
Figura 4.7 – Curvas de tração representativas de dois corpos de prova de cada material.	33
Figura 4.8 - Teste de condutividade do nanocompósito.	35

LISTA DE NOMENCLATURAS E ABREVIações

3D	Três Dimensões
ABS	Acrilonitrila Butadieno Estireno
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana para Testes e Materiais)
CF	Carbon Fiber (Fibra de Carbono)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Exploratória Diferencial)
E	Young's Modulus (Módulo de Young)
FDM	fused deposition modeling (modelagem por deposição fundida)
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GPA	Gigapascal
ISO	International Organization for Standardization (Organização Internacional de Normalização)
IZOD	Izod Impact Strength (Resistência ao Impacto Izod)
MFI	Melt Flow Index (Índice de Fluidez do Fundido)
MPA	Megapascal
PET	Polietileno Tereftalato
PETG	Polietileno Tereftalato Glicol
PLA	Polylactic Acid (Ácido Polilático)
PLA-CF	Polylactic Acid with Carbon Fiber (Ácido Polilático com Fibra de Carbono)
PP	Polipropileno
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura)
Tg	Glass Transition Temperature (Temperatura de Transição Vítre)
TGA	Thermogravimetric Analysis (Análise Termogravimétrica)
Tm	Melting Temperature (Temperatura de Fusão)

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com questões ambientais e a busca por soluções sustentáveis têm impulsionado a necessidade de desenvolver materiais e processos de produção mais eficientes. No contexto da manufatura aditiva, a popularidade da impressão 3D tem aumentado consideravelmente, oferecendo vantagens como personalização, rápida prototipagem e flexibilidade de produção. No entanto, a geração de resíduos de materiais poliméricos, como o ácido poliláctico (PLA), tem sido uma preocupação crescente devido ao aumento de seu consumo, de acordo com a análise de mercado da Grand View Research, o mercado de PLA mundial no ano de 2022 foi estimado em 624,9 milhões de dólares, com uma perspectiva de crescimento de 21,4% ao ano no período de 2024 e 2030 (Grand View Research, 2022)

A reciclagem de PLA proveniente da impressão 3D apresenta desafios significativos devido à complexidade da estrutura molecular do polímero e à presença de aditivos. A degradação térmica durante o processo de reciclagem pode resultar em perda de propriedades e na geração de subprodutos não desejados, comprometendo a qualidade do material reciclado. Além disso, a falta de métodos eficientes e economicamente viáveis para separar e purificar o PLA reciclado dificulta a sua reintrodução no ciclo produtivo, limitando as opções de reciclagem e contribuindo para o acúmulo de resíduos plásticos.

Nesse contexto, a incorporação de nanomateriais, como o grafeno, em nanocompósitos de PLA reciclado surge como uma abordagem promissora para melhorar as propriedades e a sustentabilidade desses materiais. O grafeno, devido às suas propriedades únicas, como alta resistência mecânica, elevada condutividade elétrica e térmica, e grande área superficial, pode atuar como um reforço eficaz, conferindo novas funcionalidades aos nanocompósitos de PLA. No entanto, desafios ainda persistem em relação à dispersão homogênea do grafeno na matriz polimérica, à compatibilidade interfacial e à influência do processo de reciclagem na eficácia do reforço.

Diante desse cenário, este trabalho propõe investigar o potencial do grafeno como reforço em nanocompósitos de PLA reciclado, explorando seus efeitos sobre as propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e elétricas do material. Por meio de uma abordagem multidisciplinar que combina técnicas de reciclagem, caracterização e análises experimentais, busca-se compreender os desafios e oportunidades associados à incorporação de grafeno em PLA reciclado e contribuir para o desenvolvimento de materiais mais sustentáveis e eficientes para aplicações na indústria de fabricação aditiva.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Estudar o potencial do grafeno como reforço em nanocompósitos de PLA reciclado e avaliar seus efeitos sobre as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas do material.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Estudar as melhores condições para obtenção do nanocompósito de PLA reciclado com adição de grafeno e entender as dificuldades associadas ao processo de reciclagem.
- Com os nanocompósitos obtidos, a determinação das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas, químicas e elétricas serão importantes para entender o efeito da adição do grafeno ao polímero biodegradável.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Indústria 4.0 e manufatura aditiva

Nos últimos anos tem ficado cada vez mais claro o surgimento da Indústria 4.0 (Yang F, Gu S, 2021). O surgimento de novas tecnologias tem transformado a forma como a indústria funciona, a primeira revolução industrial foi baseada na implementação do vapor e mecanização da produção; A segunda revolução foi baseada na implementação da energia elétrica no processo produtivo, facilitando a

produção em massa; e a terceira foi marcada pela implementação de elementos eletrônicos.

A nova revolução industrial é marcada por características que tornam o processo de produção mais conectado, ágil e inteligente, aliando tecnologias como inteligência artificial, conexão com a internet e meios de manufatura que tornem os processos mais adaptáveis e rápidos no desenvolvimento. Os seguintes atributos caracterizam a indústria 4.0, representando os pilares fundamentais que impulsionam a transformação digital e a inovação nos processos industriais (Efe & Isik, 2020; Lasi et al., 2014; Peres et al., 2020):

- Redução de tempo de desenvolvimento;
- Customização em larga escala na linha de produção;
- Flexibilidade na produção;
- Agilidade na tomada de decisões;
- Sustentabilidade e eficiência na produção;
- Conectividade;
- Big Data e processamento de informações;
- Gestão integrada e Inteligência artificial.

Alinhada com as novas necessidades da Indústria 4.0, a Manufatura Aditiva (MA) viabiliza diversos requisitos para o avanço da implementação do novo formato de indústria (Peres et al., 2020). A manufatura aditiva é um método de produção que se baseia na sobreposição de camada após camada com o intuito de desenvolver a geometria requerida. Existem diversas formas de manufatura aditiva, mas elas podem ser divididas em 3 grandes grupos: as baseadas em líquidos (resinas); as baseadas em sólidos (chapas e filamentos) e as baseadas em pó (Nishimura et al., 2016)

A impressão 3D é o nome dado a manufatura aditiva acessível a população em geral, normalmente impressoras 3D desktop, equipamentos desenvolvidos para a utilização em ambientes não industriais. As impressoras desktop mais comuns no mercado são as de resina e de Fusão de Deposição de Material (FDM). Esses equipamentos vêm se popularizando cada vez mais no mundo, de acordo com os

relatórios da SmarTech Analysis, a indústria de manufatura aditiva em 2023 foi estimada em U\$D 10 bilhões e vai chegar a U\$D 50 bilhões até 2030 (SmarTech 2023).

As impressoras 3D FDM, funcionam com a movimentação em 3 eixos do *Hotend*, parte que realiza o aquecimento do material, que é composto pelo bico, bloco que aquecimento e dissipador de calor. A extrusora empurra o material em formato de filamento pressionando-o contra o bico aquecido, em temperatura suficiente para a fusão e processamento do material, fazendo com que ele seja expelido pelo bico e depositado na mesa de impressão formando a geometria desejada (Figura 2.1).

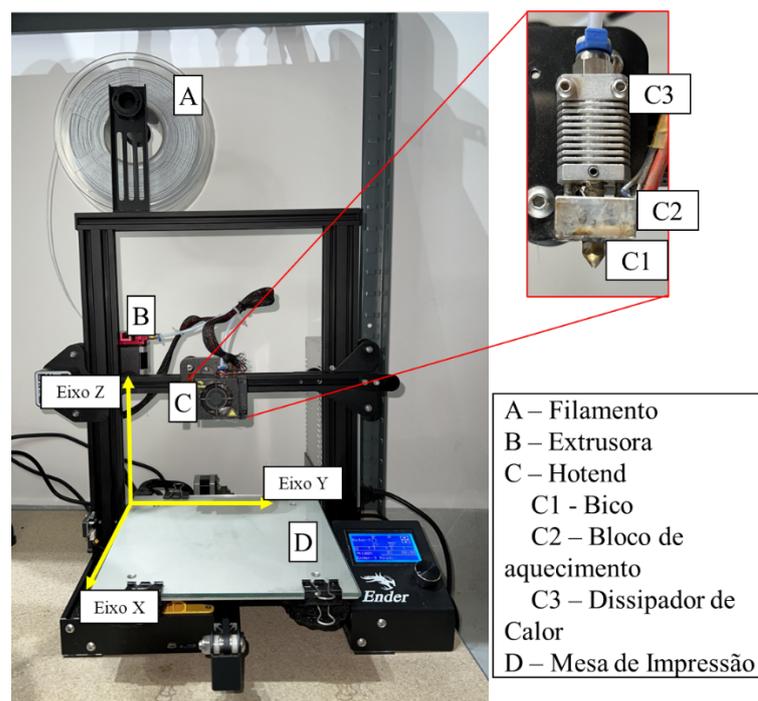


Figura 2.1 - Esquema de estrutura de uma impressora 3D.

Nas impressoras 3D FDM são utilizados, mais comumente, os polímeros termoplásticos. Os materiais mais encontrados em comercialização e uso no mercado são o Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS), O polipropileno (PP), o polietileno tereftalato glicol-modificado (PETG) e o Ácido Poliláctico (PLA).

2.2 Características e aplicações do PLA

Os polímeros termoplásticos, caracterizados por suas cadeias moleculares lineares ou ramificadas, apresentam a capacidade de dissolução em solventes e de fusão mediante elevação da temperatura. Esta classe de polímeros demonstra propriedades de moldagem e reprocessamento múltiplo, conferindo-lhes versatilidade e aplicabilidade em diversos campos da indústria (Bonfim Bathista e Silva & Oliveira Da Silva, 2003).

A temperatura desempenha um papel crucial no processamento de termoplásticos, com ela é possível alterar as características e comportamento mecânico dos materiais poliméricos, para se caracterizar e trabalhar com esse material é necessário entender alguns parâmetros de temperatura: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de degradação (T_d) (Mano et al., 2004)

A temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura na qual um polímero passa de um estado rígido e vítreo para um estado mais flexível e viscoso. A temperatura de fusão (T_m), marca o ponto no qual o termoplástico transita do estado sólido para o líquido. Por fim, a temperatura de degradação (T_d) se trata do limiar no qual o termoplástico começa a se decompor devido ao calor excessivo (Brown, 2004; Nunes & Lopes, 2014).

As diversas propriedades e aplicações dos materiais poliméricos tem sido de extrema importância para o desenvolvimento da tecnologia de impressão 3D. Um dos polímeros mais utilizados na manufatura aditiva desktop é ácido poliláctico (PLA) (Zhao et al., 2018). Esse termoplástico possui propriedades mecânicas satisfatórias para as aplicações usuais de impressão 3D (Lyu et al., 2021). Além disso o alto crescimento do uso desse polímero no mercado se deve ao fato de sua facilidade de processamento, apresentando menor propensão a defeitos e falhas durante o processo construtivo (Zhao et al., 2018).

O ácido poliláctico (PLA) tem sua origem em fontes renováveis como amido de milho ou cana-de-açúcar. Sua síntese envolve a extração do amido para produzir glicose, que por sua vez é fermentada para gerar ácido láctico. A partir desse ácido, ocorre a polimerização por meio da policondensação ou da abertura de anéis,

transformando o ácido láctico em cadeias poliméricas longas de PLA (Henton et al., 2005).

Quanto à sua estrutura cristalina, o PLA exibe uma organização cristalina variável. A porcentagem de cristalinidade pode atingir até aproximadamente 50%, dependendo das condições de processamento e resfriamento durante a fabricação (Piemonte, 2012).

O PLA é composto essencialmente por carbono (C), oxigênio (O) e hidrogênio (H), que constituem os elementos fundamentais em sua estrutura molecular. Os grupos funcionais predominantes no PLA são o grupo carboxila (-COOH) e o grupo hidroxila (-OH). Esses grupos estão presentes nas unidades de ácido láctico, que formam as ligações éster durante o processo de sintetização, dando origem à cadeia polimérica do PLA, mostrada na Figura 2.2 (Henton et al., 2005).

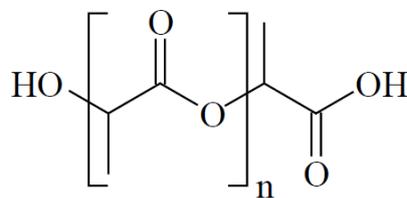


Figura 2.2 - Cadeia polimérica do PLA (Pillin et al., 2006).

O processamento do material pode influenciar em sua resistência, parâmetros como a velocidade de extrusão, temperatura de impressão, condições de resfriamento etc. todos estes parâmetros modificam como o PLA se comporta. Existem formas de otimizar esses parâmetros, para os filamentos de PLA os melhores parâmetros encontrados por (Abeykoon et al., 2020) foram com 100% de preenchimento, com uma velocidade de impressão de 90 mm/s a uma temperatura de processamento de 215°C.

O PLA exibe propriedades mecânicas distintas que o tornam uma escolha viável em diversas aplicações. Em testes de tração, geralmente demonstra uma resistência à tração na faixa de 50 a 70 MPa, variando de acordo com o processo de fabricação e as condições de teste. Quanto ao módulo de Young, o PLA tende a ter um valor na faixa de 2 a 4 GPa, indicando sua rigidez moderada, comparando-se com outros materiais poliméricos. Além disso, a taxa de alongação à ruptura do PLA

geralmente varia entre 5% e 10%, dependendo da formulação e das condições de teste (Beltrán et al., 2021; N. Ben Ali et al., 2022; Enumo et al., 2020; Heidari-Rarani et al., 2019; Mathew et al., 2005; Santana et al., 2018; Xu et al., 2021). De acordo com os dados técnicos da NatureWorks, o Grade 3D850 desenvolvido para aplicação em manufatura aditiva possui uma resistência a tração de 50 MPa, alongação na ruptura de 3,31% e 2,315 GPa de módulo de Young (Nature Works, s.d.)

O PLA é um material biodegradável, este comportamento se deve justamente pelos grupos funcionais presentes em sua cadeia polimérica e a sua biocompatibilidade. Em estudos de avaliação de ciclo de vida de produção do PLA, a geração de gases do efeito estufa também se mostram inferiores ao de outros polímeros no mercado (Mikula et al., 2021). Durante o processo de biodegradação do PLA, os microrganismos presentes no ambiente atuam sobre as ligações éster da sua estrutura polimérica, desencadeando sua quebra em fragmentos menores. Esse processo de degradação ocorre em etapas, com enzimas específicas decompondo as cadeias poliméricas em oligômeros, monômeros e, eventualmente, em ácido lático. Esses produtos intermediários são então metabolizados pelos microrganismos, resultando na produção de substâncias finais, como água, dióxido de carbono e biomassa, que são assimiladas pelo ambiente circundante (Álvarez-Méndez et al., 2023).

2.3 Nanomateriais

A nanotecnologia é um campo da ciência multidisciplinar que se concentra na manipulação e controle da matéria em uma escala nanométrica, que varia de 1 a 100 nanômetros. Nesse contexto, as propriedades dos materiais podem apresentar alterações significativas em relação às suas contrapartes macroscópicas, devido aos efeitos quânticos e de superfície predominantes nessa escala (Kulkarni, 2014).

A classificação dos nanomateriais é estabelecida com base nas proporções das estruturas em relação à escala nanométrica. Há quatro principais categorias: nanomateriais de zero dimensão (0D), nos quais todas as medidas do material estão na ordem dos nanômetros, exemplificados por nanopartículas e pontos quânticos; nanomateriais unidimensionais (1D), em que apenas uma dimensão se encontra fora

da escala nanométrica, abrangendo nanofibras, nanotubos e nanofios; nanomateriais bidimensionais (2D), nos quais duas dimensões da substância extrapolam a escala nanométrica, como em filmes delgados; e nanomateriais tridimensionais (3D), compostos por arranjos de nanoestruturas 0D, 1D e 2D, mantendo a integridade nanométrica de seus componentes (Sanfelice et al., 2022).

A nanotecnologia abarca uma ampla gama de áreas, incluindo eletrônica, medicina, energia, meio ambiente e materiais, prometendo avanços significativos em diversas esferas científicas e tecnológicas (Mazari et al., 2021). Por exemplo os nanotubos de carbono são aplicados em supercapacitores, para rápida carga de energia e em materiais poliméricos para aumento da performance de resistência (Potphode et al., 2019). As nanopartículas de pratas aplicadas na medicina para prevenir infecções e promover a cicatrização de feridas (Durán et al., 2016; Ye et al., 2019).

O grafeno tem sido objeto de intensa pesquisa devido às suas propriedades únicas e promissoras em uma variedade de campos científicos e industriais. Como um dos materiais bidimensionais mais finos e fortes já descobertos, o grafeno apresenta uma combinação única de características, incluindo alta condutividade elétrica e térmica, resistência mecânica excepcional e flexibilidade. Além disso, sua superfície extremamente grande em relação ao volume proporciona uma área ativa significativa para reações químicas e interações com outras substâncias (Tiwari et al., 2020)

O grafeno é um nanomaterial bidimensional, composto por uma única camada de átomos de carbono organizados em uma estrutura de favo de mel (*Figura 2.3*). Cada átomo de carbono no grafeno está ligado a outros três átomos por meio de ligações covalentes, formando uma rede hexagonal planar. Devido à sua estrutura eletrônica especial, os elétrons no grafeno se comportam como partículas sem massa relativística, o que lhes confere uma mobilidade extremamente alta, tornando-o um material condutor de eletricidade (Kulkarni, 2014; Zarbin & Oliveira, 2013).

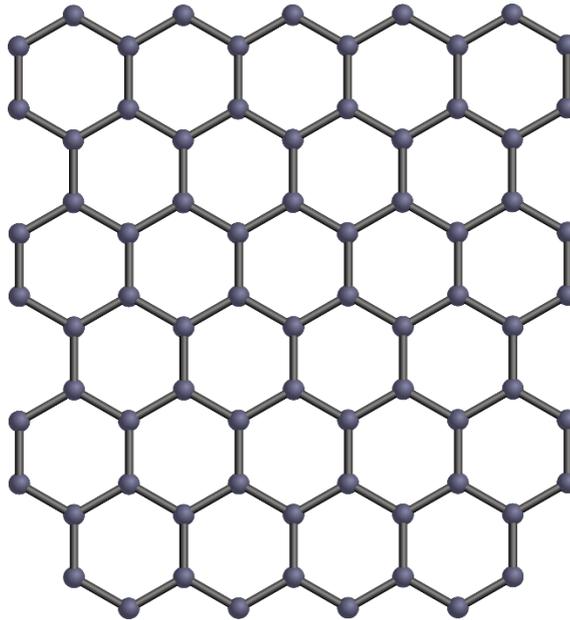


Figura 2.3 - Ilustração da estrutura do grafeno. Imagem disponível em: (Pixbay, 2024) ; livre de direitos autorais.

Com suas propriedades únicas, o grafeno tem sido explorado em diversas aplicações industriais. Ele é usado na fabricação de dispositivos eletrônicos de alta velocidade (Liao et al., 2010), na produção de sensores ultrasensíveis e de baixo custo para detecção de gases (Seekaew et al., 2014) e na criação de membranas de filtração avançadas para purificação de água (Karanjekar et al., 2021).

Um dos grandes potenciais de aplicação do grafeno é na criação de novos materiais compósitos. Por sua alta resistência e grande flexibilidade esse nanomaterial, mesmo em pequenas quantidades, tem o potencial de aprimorar as propriedades mecânicas quando combinado com diferentes matrizes (Maio et al., 2021)

2.4 Compósitos e nanocompósitos

Os compósitos são materiais resultantes da combinação de pelo menos dois componentes diferentes, usualmente uma matriz e um reforço. A matriz, que pode ser de natureza polimérica, metálica ou cerâmica, fornece a base estrutural do material, enquanto o reforço, que pode ser composto por fibras, partículas ou outros materiais, melhora características específicas, como resistência, rigidez ou condutividade (Ronald, 2016).

O avanço nas pesquisas de novos materiais e combinações tem sido essencial para o desenvolvimento de compósitos mais eficientes e adaptáveis às novas demandas e aplicações. Através de estudos detalhados sobre as propriedades individuais dos materiais e sua interação, é possível identificar combinações que resultam em melhorias significativas ou acréscimo de novas propriedades, antes inexistentes no material (A. Ali & Andriyana, 2020; Vasiliev & Morozov, 2018).

Um exemplo de compósito amplamente estudado e consolidado na sua utilização na indústria é o compósito de epóxi reforçada com fibra de carbono. Em testes de tração, esses compósitos apresentam uma resistência média considerável. Além disso, a elongação na ruptura tende a ser relativamente baixa, variando de 1% a 3%, comparando-se a materiais que ele substitui na indústria como algumas ligas metálicas e outros polímeros. Quanto ao módulo de Young, este costuma situar-se entre 100 GPa e 200 GPa, destacando a capacidade do compósito de suportar cargas sem deformações significativas (Ronald, 2016; Roseno et al., 2024; Sheth et al., 2020; Vasiliev & Morozov, 2018).

O PLA também é uma ótima matriz polimérica para a formação de compósitos. Muitos estudos buscam avaliar as aplicações e características desse material com diferentes reforços. O aumento de resistência no ensaio de tração chegou a 80% em corpos de prova impressos 3D de PLA com 2,4% do peso em fibra de vidro, se comparado com o PLA sem reforço (Wang et al., 2019). Com a utilização da fibra de carbono, como reforço, o aumento na resistência pode ser ainda maior, chegando na casa de 110% do aumento de resistência do material (Heidari-Rarani et al., 2019).

Devido às suas propriedades de compostagem e biodegradabilidade, o PLA tem sido amplamente utilizado em compósitos sustentáveis. Essa associação não apenas promove um aumento significativo na resistência do material, mas também mantém sua vantagem em termos de responsabilidade ambiental. A inclusão de fibras naturais, como fibras de celulose ou de madeira, proporciona um reforço mecânico adicional e adiciona características específicas ao compósito, como textura, cor e até mesmo propriedades antimicrobianas, dependendo da natureza das fibras utilizadas (Bo et al., 2023; Lee et al., 2021; Mazzanti et al., 2019; Scaffaro, Maio, Gulino, et al., 2021).

Os compósitos de PLA e grafeno têm ganhado destaque devido à combinação das propriedades únicas de ambos os materiais. O PLA, um polímero biodegradável derivado de fontes renováveis, oferece características como biocompatibilidade, baixa densidade e processabilidade (Henton et al., 2005; Scaffaro, Maio, & Gulino, 2021). Por outro lado, o grafeno, uma forma bidimensional de carbono, apresenta alta condutividade elétrica e térmica, além de ser extremamente resistente e leve (Kulkarni, 2014; Mota et al., 2021; Tiwari et al., 2020). Ao combinar o PLA com o grafeno, é possível obter compósitos com propriedades mecânicas aprimoradas, como maior resistência e rigidez, juntamente com melhorias na condutividade elétrica e térmica (El Magri & Vaudreuil, 2021; García et al., 2020; Murariu & Dubois, 2016).

É documentado que a adição de grafeno ao PLA, mesmo que em poucas quantidades, pode acarretar ganhos de performance no compósito. A adição de 0,2%, em massa, de grafeno ao PLA aumentou em 26% a resistência a tração e 18% no módulo de Young (Cao et al., 2010). O tamanho das partículas de grafeno adicionadas ao compósito também podem ser um fator determinante no comportamento do material. Partículas grande se mostraram mais eficientes no aprimoramento do módulo de Young, as partículas menores se dispersaram melhor e apresentaram menos aglomerações (Gao et al., 2017). Compósitos com 6% de grafeno em sua composição apresentaram aumento na sua condutividade elétrica em comparação ao PLA puro (Ivanov et al., 2019).

A interface das superfícies de contato entre os materiais é um parâmetro que influencia no comportamento do compósito. Simulações computacionais da interação entre grafeno e PLA mostram que há a possibilidade de aumento nas interações entre a matriz e o reforço, a otimização pode ser feita através da funcionalização das moléculas de grafeno. Tal funcionalização da superfície do grafeno pode incrementar em até 271% a tenacidade á fratura interfacial entre matriz e reforço do compósito, melhorando qualidade das interações superficiais dos materiais (Hasheminejad & Montazeri, 2020).

O comportamento do compósito formado por PLA e grafeno também é afetado pela quantidade de vezes que o material passa pelo processo de extrusão e reconformação do material. A alta temperatura e pressões exercidas na extrusão do material podem acarretar uma perda de propriedades mecânicas. Porém, o aumento

de ciclos de processamento aumenta a dispersão das partículas de grafeno na matriz, podendo trazer melhorias em suas propriedades. A presença do grafeno aumenta a estabilidade térmica do compósito, diminuindo a degradação do material e aumentando a cristalinidade proporcionalmente ao número de ciclos (Botta et al., 2018).

2.5 Reciclagem de PLA soluções sustentáveis e gestão de resíduos na impressão 3D

A impressão 3D se mostrou uma ótima alternativa para as soluções de produção extrativa ampliando a possibilidade de geometrias e melhorando a eficiência na produção em pequena e média escala (Weller et al., 2015). Se trata de uma solução com menor desperdício de matéria prima, com redução de até 10% na emissão de carbono na cadeia produtiva, com incremento no faturamento de até 50% maior do que indústrias tradicionais (Shahpasand et al., 2023).

A impressão 3D, embora se apresente como uma alternativa potencialmente mais eficiente em comparação aos métodos de produção extrativos tradicionais, ainda não atingiu a perfeição. Uma das principais limitações é a velocidade de impressão, que geralmente é mais lenta em comparação com os métodos tradicionais de fabricação em massa. A tecnologia ainda é relativamente cara, especialmente para equipamentos de alta qualidade e materiais especializados (Woźniak et al., 2022). Outra limitação da impressão 3D é a qualidade superficial das peças produzidas. Devido ao processo de deposição camada por camada, as peças podem apresentar linhas visíveis ou texturas indesejadas (Figura 2.4), afetando sua estética e, em alguns casos, comprometendo sua integridade estrutural (Heidari-Rarani et al., 2019; Hsueh et al., 2021; Lyu et al., 2021; Yao et al., 2019).



Figura 2.4 - Representação da Linhas de impressão.

A impressão 3D, apesar de ser uma manufatura aditiva, ainda gera resíduos em seu processo produtivo. Os principais resíduos são oriundos dos suportes de impressão, falhas de peças, troca de cores e protótipos descartados (El Magri & Vaudreuil, 2021).

Os suportes de impressão 3D são estruturas necessárias para viabilizar a impressão de geometrias complexas e que não possuam forma de autossustento durante o processo construtivo (Patil et al., 2022). Essas estruturas são destacadas da peça final e descartadas, elas podem representar grande porcentagem do material gasto durante a impressão, e essa proporção de material gasto vai depender de diversos fatores, mas principalmente da geometria requerida (*Figura 2.5*).

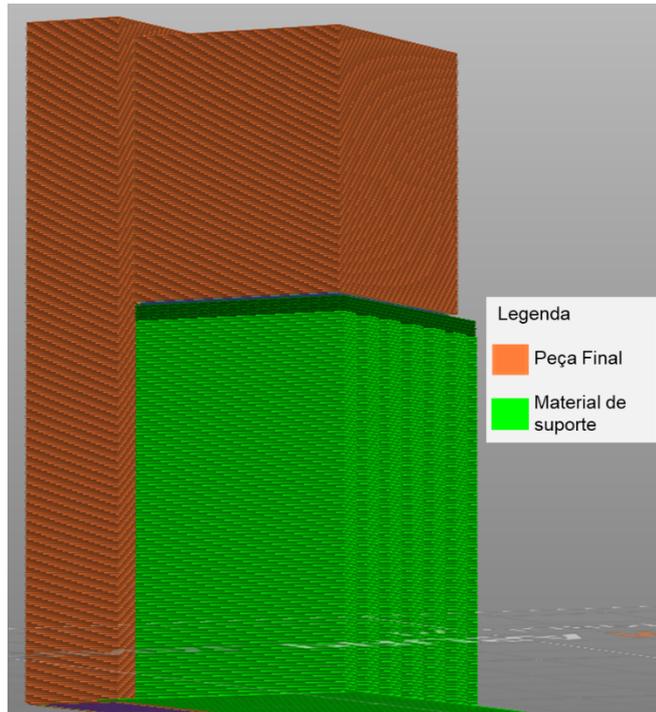


Figura 2.5 – Esquema representativo da aplicação de suporte.

Novas impressoras com a capacidade de trocar o filamento automaticamente durante o processo de impressão, acrescentaram uma nova variante na geração de resíduos na impressão 3D, os advindos da troca de cor Figura 2.6. Para fazer a troca de cor em uma impressora desse estilo é necessária uma quantidade de purga do material utilizado, para a limpeza do *hotend*, evitando a mancha da peça ou até mesmo a mistura dos materiais. Esse tipo de troca de cor foi uma grande inovação para o mundo da impressão 3D de bancada e abriu os horizontes para novas possibilidades no mundo da impressão 3D (Hergel & Lefebvre, 2014; Tao et al., 2022).



Figura 2.6 – Exemplo de Impressora 3D com sistema de troca de cores.

A quantidade de material de purga pode variar. Diversos fatores influenciam na proporção de material para peça e material de purga, mas a principal variável é a quantidade de trocas de cores realizadas durante a impressão. A quantidade de material desperdiçado pode chegar a superar a quantidade de material utilizado na peça impressa.

Foi feita uma simulação com uma peça impressa em 4 cores mostrando a previsão de gasto de material para tal impressão multicolorida. A peça teve ao total 272 trocas de cores e utilizou 231,38 gramas de material discretizados na Tabela 2.1 e a peça selecionada está representada na Figura 2.7. Neste exemplo o material utilizado para a limpeza do bico superou o total de PLA utilizado para a fabricação dos modelos, elevando ainda mais a necessidade de se aprimorar as questões de reciclagem do material.

Tabela 2.1 - Previsão de gasto de material para impressão multicolorida.

Filamento	Modelo (g)	Purgo (g)	Torre de limpeza (g)	Total (g)
Verde	73,03	29,56	5,70	108,29
Laranja	16,28	37,88	6,67	60,83
Branco	9,82	41,39	6,48	57,69

Marrom	0,70	3,11	0,77	4,57
Total	99,82	111,94	19,62	231,38

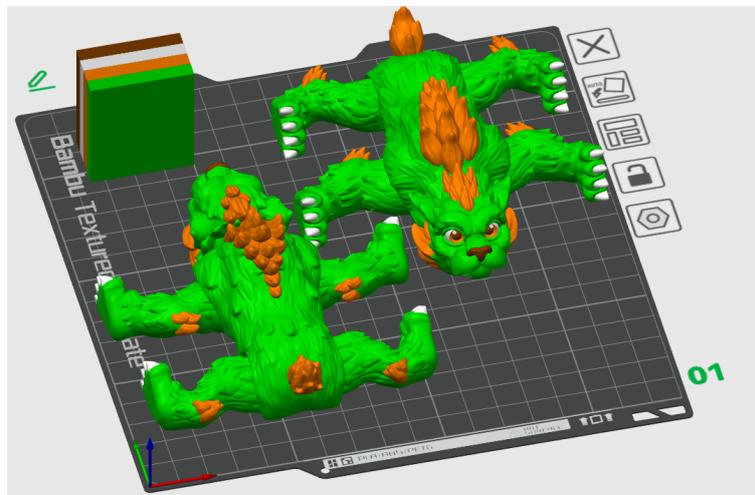


Figura 2.7 - Simulação de impressão multicolorida.

Diante dos problemas e limitações das impressoras 3D, é imprescindível adotar uma abordagem mais sustentável em relação ao seu uso. Nesse sentido, estudos têm explorado a viabilidade do reaproveitamento dos diversos resíduos gerados pela impressão 3D. A reutilização do PLA pode contribuir significativamente para a redução do desperdício e o aumento da eficiência ambiental dessa tecnologia (Badia & Ribes-Greus, 2016; Beltrán et al., 2021; Breški et al., 2021; Díaz-Perete et al., 2023; Hasan et al., 2024; Mishra et al., 2023; Muñoz et al., 2020).

Ao ser reprocessado o PLA apresenta pouca alteração em seu comportamento térmico, mas um desempenho menor em testes de tração do que o PLA virgem (Correia et al., 2022). As cadeias poliméricas se tornam menores no reprocessamento, a formação de filmes de PLA apresentou uma maior cristalinidade do material e menor viscosidade intrínseca. Na avaliação de compostagem do material foi indicado que o material reprocessado apresenta menor tempo de degradação (Beltrán et al., 2021). Com objetivo de melhorar a performance do PLA reciclado, foi proposto por (Zhao et al., 2018) a cobertura do material com poli dopamina, apresentando melhora no desempenho em ensaio de tração.

Já foram avaliadas também as propriedades do reprocessamento do PLA com adição de grafeno. Mesmo com um número maior de ciclos de reprocessamento, o PLA, contendo grafeno em sua composição, mostrou uma manutenção de sua densidade molecular (Botta et al., 2018). A adição do grafeno no PLA reprocessado também auxiliou numa melhora do desempenho mecânico do material durante os ciclos de reprocessamento, em comparação ao PLA sem grafeno (Botta et al., 2018).

Considerando a importância crescente de materiais sustentáveis, o PLA se destaca por suas propriedades biodegradáveis e sua ampla aplicação na fabricação aditiva. No entanto, o descarte inadequado desses resíduos representa um desafio ambiental significativo. Portanto, investigar a viabilidade de reutilizar esses resíduos para produzir nanocompósitos pode ser uma solução promissora. Essa abordagem visa contribuir para soluções mais sustentáveis na gestão de resíduos na indústria da impressão 3D.

3 METODOLOGIA

A metodologia empregada neste estudo consistiu na elaboração de uma abordagem sustentável para o aproveitamento de resíduos de PLA oriundos da impressão 3D, através da incorporação de grafeno como material de reforço. Inicialmente, os resíduos de PLA foram coletados, agregados e triturados para obtenção de uma forma granular homogênea. Em seguida, o PLA triturado foi combinado com grafeno em uma concentração de 0,18% em massa, utilizando uma extrusora de rosca dupla.

O grafeno utilizado neste estudo foi produzido em trabalhos anteriores, utilizando o método de Hummers para oxidar grafite comercial e transformá-lo em óxido de grafeno, seguido de sua redução. O processo incluiu o uso de reagentes como ácido sulfúrico, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio, seguido pela redução do óxido de grafeno por radiação ultravioleta por 5 horas, resultando no óxido de grafeno reduzido (Junior et al., 2022).

A concentração de 0,18% em massa de grafeno foi escolhida com a intenção de equilibrar melhorias nas propriedades mecânicas do compósito com a viabilidade

econômica e a manutenção da processabilidade do material, pois a adição de quantidade elevadas pode interferir negativamente no comportamento do compósito (Botta et al., 2018). Após a mistura, os materiais foram injetados na forma de corpos de prova para realização de ensaios mecânicos de tração, conforme ilustrado na Figura 3.1.

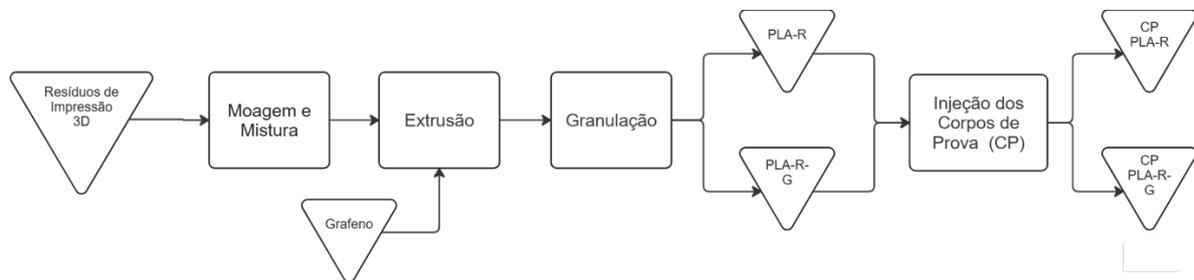


Figura 3.1 - Fluxograma das fases empregadas na metodologia.

Para compreensão do comportamento dos nanocompósitos, os materiais foram submetidos a caracterizações térmicas por termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC); químicas por espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR); avaliação das propriedades condutoras; ensaio de tração para avaliação das suas propriedades mecânicas e análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.1 Preparação e descrição dos resíduos

Os resíduos utilizados neste estudo foram obtidos a partir de uma oficina de impressão 3D. O material foi selecionado e separado garantindo que apenas resíduos do polímero PLA fossem utilizados. A seleção do material para estudo não fez discriminação de cores, justamente para avaliar o comportamento de uma blenda de PLA com diferentes aditivos de cores e acabamentos do material, acabamentos tanto de textura do material impresso, como acabamento de brilho do material. O material é oriundo de diferentes fabricantes, de diferentes lotes, visando simular um cenário de mistura desse material. Os resíduos são provenientes do processamento em impressoras da Creality a Ender 3. Em sua maioria o material foi impresso em

condições de 200°C no hotend (parte que faz derretimento do material) da impressora a uma velocidade média de 25 mm/s.

Em seguida, esses resíduos foram submetidos a um processo de moagem em batelada, realizado por meio de um moinho analítico da marca Quimis Equipamentos Científicos LTDA. Após a moagem, o material passou por uma peneira para eliminar partículas finas e foi posteriormente submetido a um processo de secagem em estufa a 60 °C, visando eliminar a umidade absorvida durante o armazenamento. A Figura 3.2 ilustra visualmente o processo de moagem e a mistura resultante.

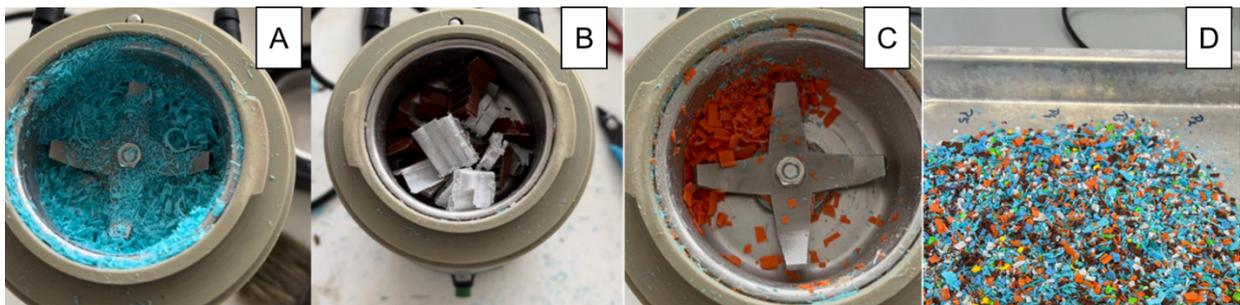


Figura 3.2 - Processo de moagem. A) Material pós moagem, B) Preparação do material para moagem C) Material pós moagem D) Resíduos homogeneizados pós moagem.

3.2 Extrusão e adição de grafeno

O processo de extrusão de polímeros é uma técnica utilizada para dar forma a materiais termoplásticos por meio de uma combinação de calor e pressão. Nesse processo, o material polimérico é alimentado em uma máquina extrusora, onde é aquecido e forçado através de uma matriz com uma abertura específica, resultando em um produto com a forma desejada (Callister & Rethwisch, 2012). A utilização de uma extrusora de dupla rosca é preferível para homogeneização entre o material de reforço e o polímero (Pandey et al., 2021).

Para a extrusão, empregou-se uma extrusora de dupla rosca modelo Process 11 da Thermo Scientific, Figura 3.3, disponível no Laboratório de Compósitos Lignocelulósicos no Edifício da Florestal, Faculdade de Tecnologia – UnB. A temperatura da última etapa da rampa de aquecimento da extrusora foi mantida em 190°C (Correia et al., 2022).

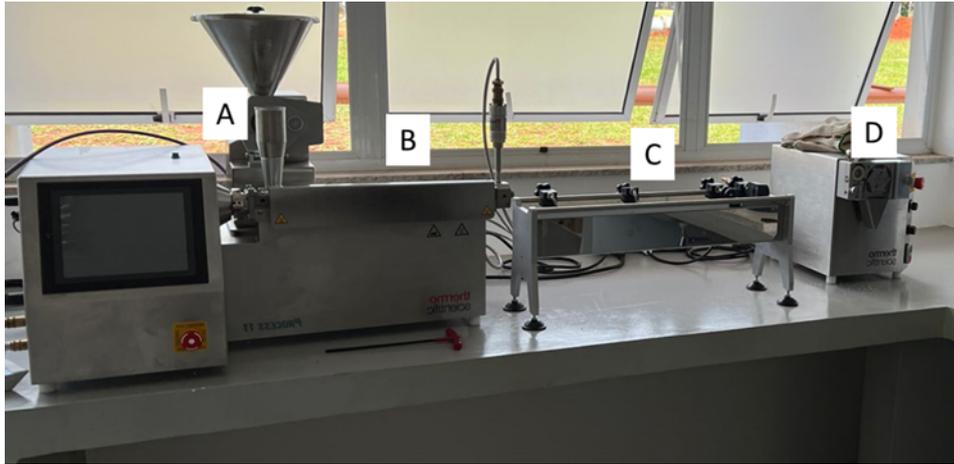


Figura 3.3 - Extrusora (A - alimentador, B - zona aquecida, C zona de resfriamento e D – granulação.)

O equipamento dispõe de 3 zonas de mistura, sendo que o grafeno (0,18% em massa) foi adicionado manualmente por meio de uma abertura antes da última zona de mistura (Figura 3.4), visando uma maior homogeneidade do material. A câmara de aquecimento foi segmentada em 8 zonas de temperatura, variando entre 50°C e 190°C.

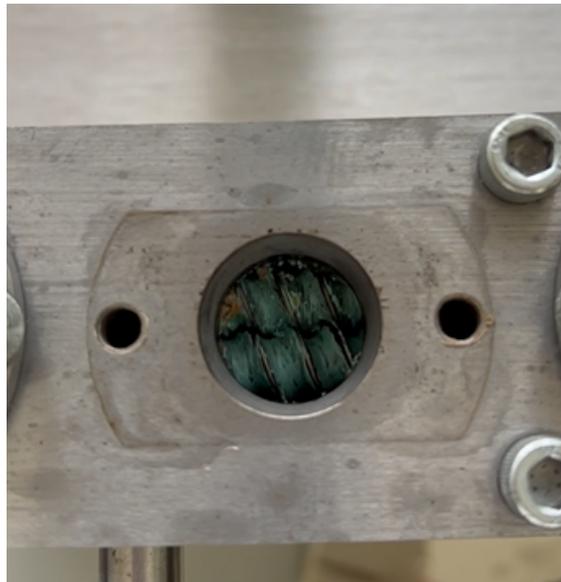


Figura 3.4 – Abertura na extrusora para inserção do grafeno.

Os resíduos de impressão 3D moídos foram adicionados de forma contínua no alimentador da extrusora (A - Figura 3.3). Após o material passar pela zona aquecida B, ele foi imediatamente resfriado em um tanque de água, C, e, em seguida, granulado em D.

3.3 Injeção do corpo de prova

O processo de injeção é um método amplamente utilizado na indústria para a fabricação de peças de plástico. Primeiro, o material termoplástico é aquecido até atingir seu estado viscoso. Em seguida, esse material é injetado em alta pressão em um molde, que tem a forma desejada para a peça final. Após a injeção, a pressão é mantida por um tempo de retenção para garantir a precisão dimensional da peça, então o molde é resfriado para solidificar o plástico. Finalmente, a peça moldada é removida do molde e está pronta para uso (Alvarado-Iniesta et al., 2019).

Para este estudo foi utilizada uma injetora de bancada da marca Thermo Scientific modelo MiniJet Pro, Figura 3.5, disponível no Laboratório de Compósitos Lignocelulósicos no Edifício da Florestal, Faculdade de Tecnologia – UnB. O processo de injeção do corpo de prova ocorreu sob uma pressão de 500 bar por 5 segundos a uma temperatura de 175°C. As Figuras 13 B e 13 C mostram os corpos de prova de tração para o PLA reciclado e o nanocompósito grafeno/ PLA reciclado, respectivamente.



Figura 3.5 - Injetora de bancada Thermo Scientific.

O molde utilizado na moldagem dos corpos de prova está de acordo com o espécime número V da norma ASTM D638 (Figura 3.6). O tempo de retenção foi de 30 segundos sob uma pressão de 250 bar no molde a temperatura ambiente.

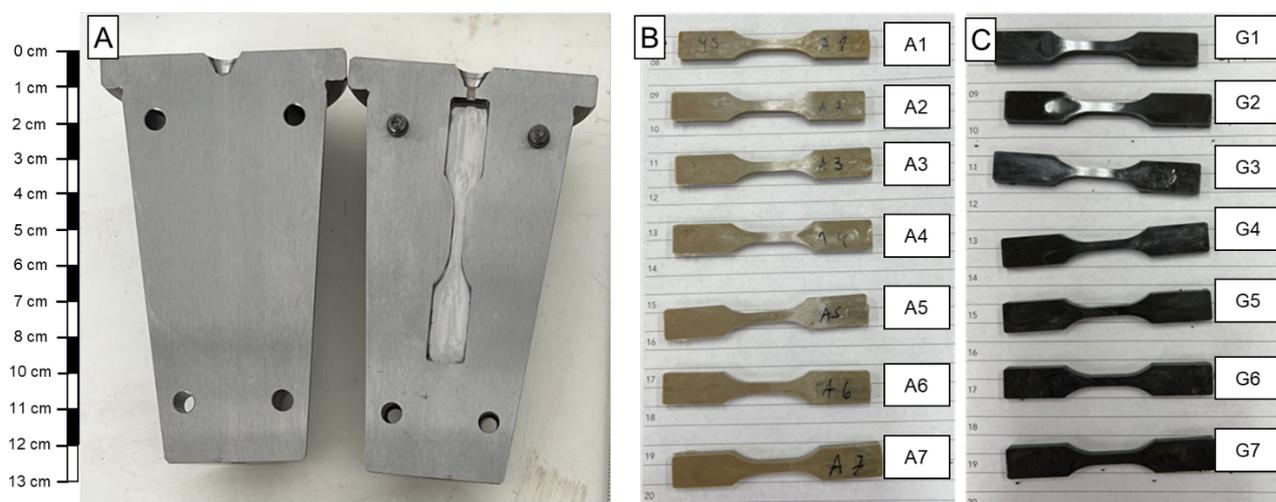


Figura 3.6 – A: Molde de injeção; B: corpos de prova PLA-R (PLA reciclado puro); e C: corpos PLA-R-G (nanocompósitos de PLA reciclado reforçado com grafeno).

3.4 Caracterização Química por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica amplamente utilizada para identificar e caracterizar materiais orgânicos e inorgânicos. Funciona medindo a absorção de radiação infravermelha por um material em diferentes comprimentos de onda. A técnica é baseada na interação das moléculas com a radiação infravermelha, o que resulta em mudanças na vibração molecular, fornecendo informações sobre a estrutura química e funcionalidade das moléculas presentes no material (Canevarolo Jr., 2017; Leroy et al., 2017). O espectro resultante é então processado por meio da transformada de Fourier, que converte os sinais de absorção em um espectro contínuo de frequência, permitindo uma análise detalhada das bandas de absorção e uma identificação precisa dos componentes do material em estudo (Canevarolo Jr., 2017).

Para a realização deste experimento, empregou-se um espectrofotômetro Thermo Scientific NICOLET IS10, equipado com um acessório de reflectância difusa (DRIFT), ajustado para operar numa faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com um intervalo de 4 cm^{-1} e 64 varreduras. Foram realizados ensaios para amostras de PLA reciclado, grafeno puro e nanocompósito de grafeno/ PLA reciclado.

3.5 Caracterização Térmica – Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A termogravimetria (TG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são técnicas termoanalíticas frequentemente aplicadas ao estudo de polímeros (Ansari & Kamil, 2022; Oliveira & Luz, 2016; Özmen & Baba, 2017; Santana et al., 2018). Na termogravimetria, a amostra é aquecida gradualmente enquanto sua perda de massa é monitorada em função da temperatura. Isso permite a caracterização das propriedades de decomposição e estabilidade térmica do polímero. Por outro lado, o DSC mede a diferença de calor entre uma amostra e uma referência enquanto ambas são submetidas a um programa de temperatura controlada. Essa técnica fornece informações sobre a transição de fase, cristalinidade, capacidade calorífica e outras propriedades térmicas dos polímeros (Brown, 2001; Canavarolo, 2017; Cheremisinoff, 1996).

O equipamento utilizado para realizar as análises de TG e DSC de forma simultânea foi o TA Instruments SDT Q600. Amostras de 10 mg de cada material foram adicionadas a cadinhos de alumina. A temperatura do ensaio variou da temperatura ambiente a 600°C a uma taxa de 10°C/min sob uma atmosfera de N₂ a 100 mL/min.

Com os resultados do DSC, foi possível calcular o grau de cristalinidade dos polímeros. A cristalinidade é importante porque influencia diretamente as propriedades mecânicas, térmicas e a resistência do material, determinando seu desempenho em aplicações específicas. O cálculo compara a entalpia de fusão, quantidade de energia necessária para fundir uma substância na sua transição do estado sólido para o líquido, do PLA 100% cristalino, que é de 93,1 J/g, com a obtida nas amostras de acordo com a Equação 1, adaptada de (Mendes, 2020).

$$\%X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%} * (1 - \varphi)} * 100 \quad (\text{Equação 1})$$

% X_c = porcentagem de cristalinidade do polímero; ΔH_f = entalpia de fusão da amostra; ΔH_{f100%} = entalpia de fusão teórica do polímero com 100% de cristalinidade; φ = fração mássica de grafeno.

3.6 Caracterização Mecânica

O ensaio de tração é amplamente utilizado na caracterização de polímeros e compósitos (Ansari & Kamil, 2022; ASTM D638, 2022; Guduru & Srinivasu, 2020; Harpool, 2016; Ismail et al., 2023; Mani et al., 2022; Yao et al., 2019). Neste ensaio o corpo de prova é submetido uma tensão de tração uniaxial elevada gradualmente até a ruptura do espécime. Os parâmetros fornecidos nesta caracterização incluem: limite de resistência, a capacidade do material de suportar uma força aplicada sem quebrar; alongação até ruptura, a medida da ductilidade ou flexibilidade do material; módulo de Young, que quantifica a resistência de um material à deformação elástica (ASTM D638, 2022; Harpool, 2016).

Quatorze amostras foram examinadas, sendo 7 de PLA-R (PLA reciclado) e 7 de PLA-R-G (nanocompósito grafeno/ PLA reciclado), Figura 13. As dimensões dos espécimes seguiram o formato do Grupo V conforme estabelecido pela norma ASTM D638. O equipamento empregado para o ensaio de tração foi o Instron 8801, com uma célula de carga de 100 kN, uma pressão de 20 Psi na garra e uma velocidade de 1 mm/min. Um extensômetro foi utilizado para mensurar a deformação da amostra.

3.7 Caracterização Morfológica

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica avançada de imagem que utiliza feixes de elétrons para examinar a superfície de materiais com alta resolução, chegando a escalas nanométricas. Os feixes de elétrons interagem com a amostra, produzindo sinais detectados e transformados em uma imagem detalhada da superfície. Essa técnica permite visualizar características como textura, morfologia, tamanho de partículas e estrutura cristalina dos materiais, em uma escala nanométrica (Anina Dedavid et al., 2007)

A caracterização morfológica por microscopia foi realizada utilizando o equipamento JEOL, modelo JSM-7001F, com detector de elétrons retroespalhados (BSE) baseado em diodo. As amostras foram metalizadas no equipamento EM SCD 500 usando o método Sputter Coater, com banho de ouro. As amostras analisadas foram os pellets formados após a granulação do material da extrusão, analisando o material antes da injeção.

3.8 Caracterização das Propriedades elétricas

De acordo com a literatura a adição de grafeno tem o potencial de aumentar a condutividade do compósito, se fez necessária a investigação das propriedades elétricas do compósito em estudo.

Para isso foram utilizados dois multímetros da marca HP modelo Hewlett Packard 34401 A e uma fonte de corrente contínua da Agilent Technologies, Modelo 6015 A, com capacidade máxima de voltagem de 500 volts e corrente de até 5 amperes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram produzidos dois tipos de materiais. O PLA reciclado (PLA-R) utilizado para comparação, e o nanocompósito de PLA reciclado reforçado com grafeno (PLA-R-G). O PLA reciclado resultou em um material de cor consistente estabilizada na cor verde escuro, e o material com adição de grafeno se estabilizou na cor preta conforme mostrado na Figura 4.1.

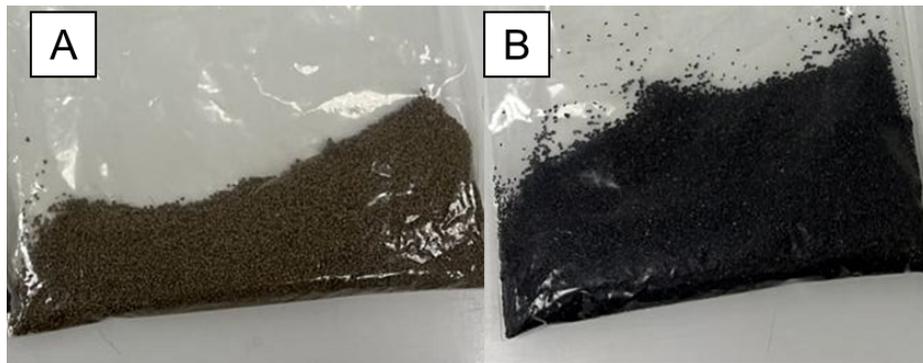


Figura 4.1 - Amostras resultantes da extrusão, A: PLA-R e B: PLA-R-G.

A cor verde escura encontrada na amostra PLA-R se deve a mistura de aditivos de cor dos resíduos utilizados no estudo. A estabilização na cor preta da amostra PLA-R-G se deve a cor característica do grafeno e tal dominância da coloração do reforço adicionado ao compósito não era esperada já que a proporção de grafeno adicionado foi de apenas 0,18% em massa.

Os resultados obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) estão apresentados na Figura 4.2. Esta figura exibe as micrografias que revelam a morfologia superficial das amostras analisadas, permitindo uma avaliação detalhada da distribuição de fases, da homogeneidade do material.

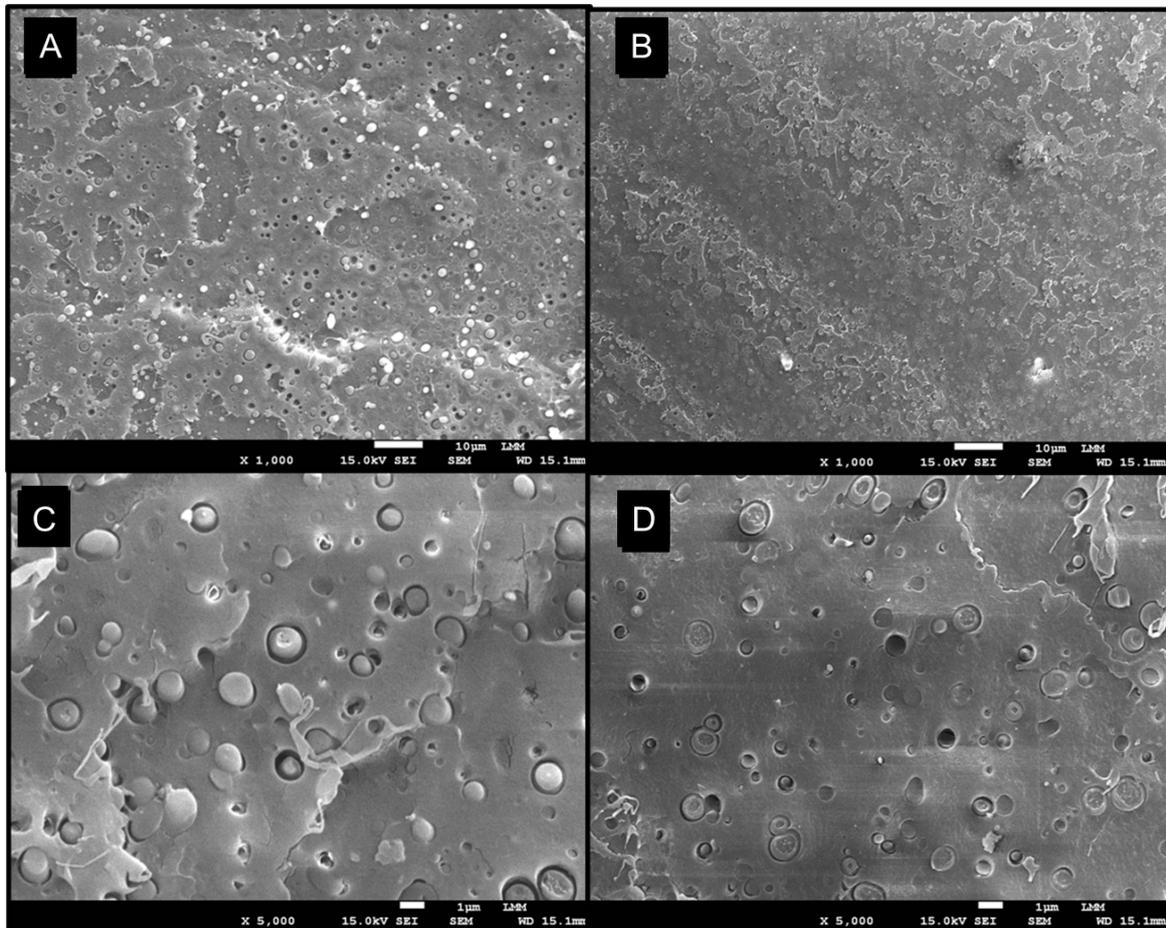


Figura 4.2 - Imagens do MEV: A) PLA-R-G, 1000x zoom; B) PLA-R 1000x zoom; C) PLA-R-G zoom 5000x e D) PLA-R zoom 5000x.

Na amostra de PLA-R-G é possível perceber a presença de intrusões no PLA, essas inclusões são formadas a partir de partículas de grafeno aglomerada, assim como as encontradas na literatura (Botta et al., 2018; Scaffaro et al., 2017). Outra indicação que essas inclusões são provenientes da presença do grafeno no PLA é o contraste visto nas amostras, no MEV os materiais mais condutores tendem a apresentar um acúmulo de elétrons, apresentando uma tonalidade mais clara na imagem gerado, já materiais menos condutores tendem a apresentar tonalidades

mais escuras (Anina Dedavid et al., 2007). Como é possível perceber na Figura 15 A os pontos de inclusões apresentam distinção clara na imagem trazendo tonalidades mais claras indicando a diferença entre os materiais da matriz e os presentes nesse conglomerado, diferença de cor essa não percebida nas inclusões da Figura 15 B, as quais apresentam tonalidade semelhantes ao da matriz polimérica, o que já era esperado devido as características condutoras do grafeno.

Essas aglomerações são bem evidenciadas e indicam que a dispersão do grafeno no PLA não foi a adequada, pois os conglomerados formam partículas maiores do que 1 micrometro o que limita a associação de propriedades advindas do nanomaterial já que a escala do reforço adicionado ao compósito não se encontra em escala nanométrica.

A formação destes conglomerados de grafeno pode estar associada também ao processo de extrusão aplicado neste estudo, onde o grafeno foi adicionado de forma contínua, em uma das aberturas da câmara aquecida da extrusora. Apesar do grafeno ter sido adicionado antes de uma das 3 zonas de mistura presentes na extrusora, tal fato não foi o suficiente para dispersar de forma adequada o reforço. Uma alternativa para melhorar a dispersão do grafeno seria a mistura do grafeno, nos resíduos de PLA antes da extrusão como forma de melhorar a dispersão do grafeno na superfície dos grânulos de PLA.

O reprocessamento desse material, também é uma alternativa para melhorar a dispersão do reforço no compósito. Esta ação melhoraria a dispersão do PLA e diminuiria o tamanho dos aglomerados presente no material (Botta et al., 2018).

O comportamento de interação interfacial evidenciou uma falta de adesão entre as superfícies do PLA e do grafeno, mostrando uma pequena separação entre os aglomerados de grafeno e o PLA. A falta de funcionalização do grafeno não auxiliou no processo de adesão entre as superfícies, se outros grupos funcionais fossem adicionados ao grafeno, a adesão entre as superfícies teria sido aprimorada, grupos de hidroxilas OH e carboxilas COOH, podem aprimorar a adesão entre as superfícies (Hasheminejad & Montazeri, 2020).

Nos corpos de prova para o ensaio mecânico foi percebido o aparecimento de retração térmica em algumas amostras. As características dos corpos de prova foram de superfície lisa e uniforme, característica do método de produção por injeção, o qual foi utilizado neste estudo (Figura 4.3).

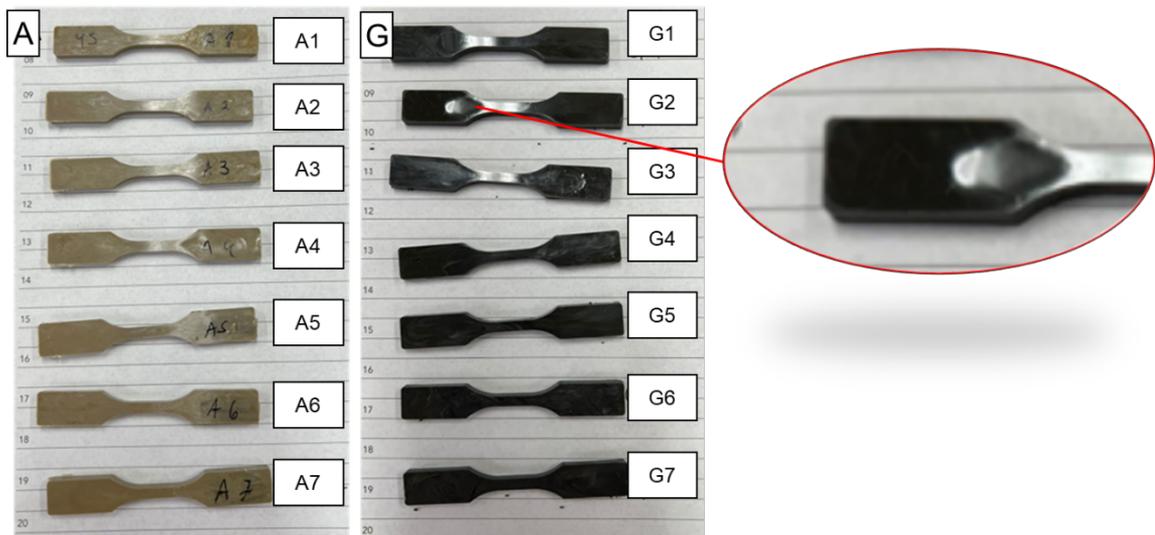


Figura 4.3 - Corpos de prova injetados, em destaque superfície de acabamento lisa e ponto de retração térmica, rechupe (A – PLA-R, B – PLA-R-G).

4.1 Caracterização dos materiais por FTIR

Os espectros de FTIR do grafeno em dos materiais são apresentados na Figura 4.4. Para uma melhor visualização dos resultados e eliminação do ruído presente na amostra de grafeno, os valores do eixo x foram iniciados em 800 cm^{-1} . Na amostra de grafeno, é possível observar a característica banda da ligação C=C, que ocorre em 1648 cm^{-1} . Além disso, outras bandas correspondentes à interação do grafeno com a umidade ambiente também são visíveis. Essas bandas estão em $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ e $2900\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, para as ligações OH e CH (Silverstein et al., 2005).

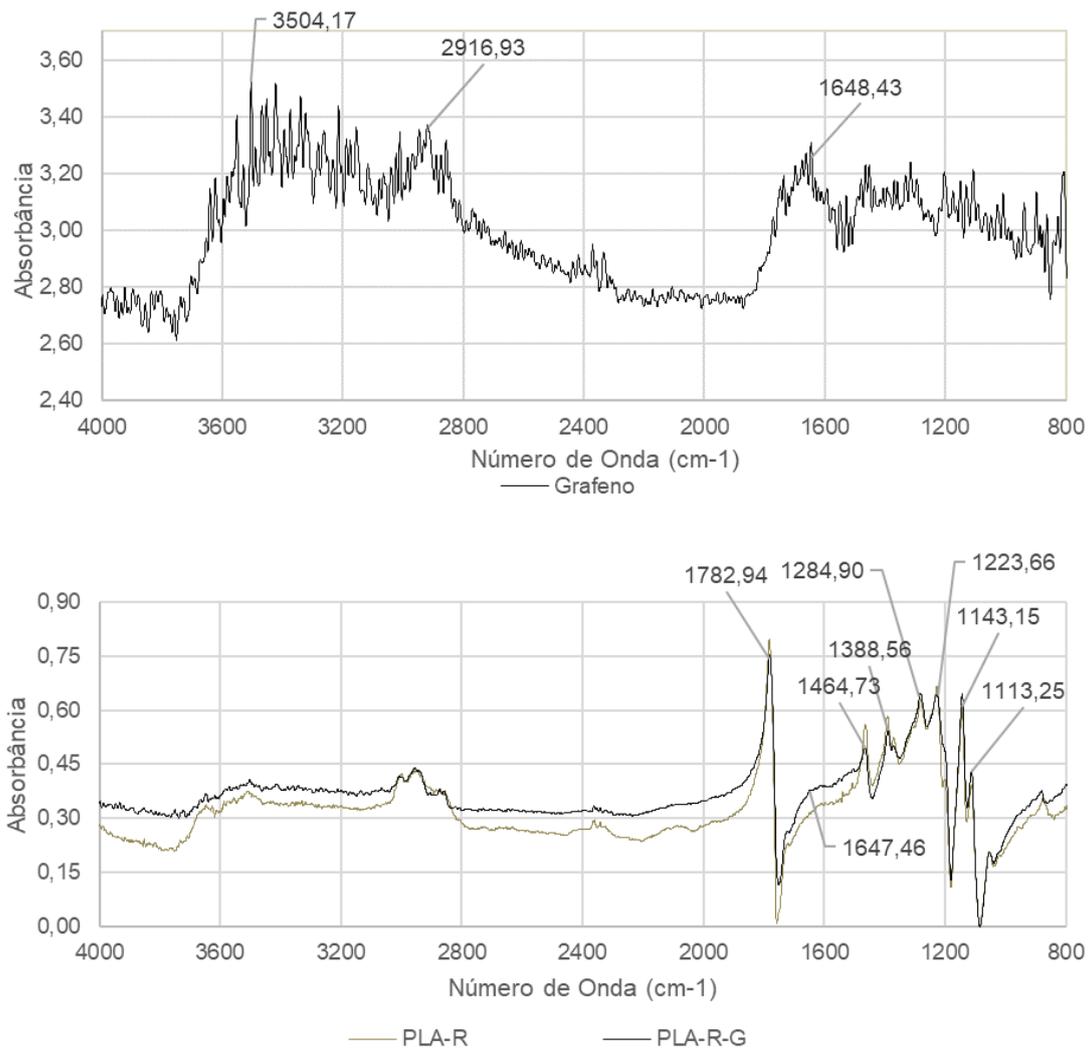


Figura 4.4 – Espectros de FTIR para as amostras de grafeno, PLA-R e PLA-R-G.

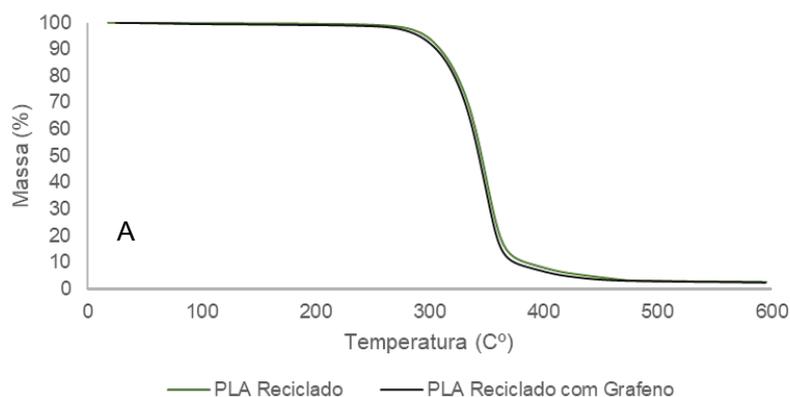
Os espectros do PLA reciclado e do nanocompósito com grafeno mostraram bandas características de PLA presentes em 1780, 1465, 1380, 1280 e 1143 cm^{-1} . A banda em 1780 cm^{-1} corresponde ao estiramento de -C=O , uma marcante característica do PLA, essa banda é comumente associada à presença do grupo funcional carbonila em compostos orgânicos, no caso específico do PLA, essa banda representa a presença da unidade monomérica ácido láctico na cadeia polimérica.

Seguem-se as bandas em 1380 cm^{-1} , relacionadas ao estiramento simétrico de CH_3 , e em 1465 cm^{-1} , associadas ao estiramento assimétrico do mesmo grupo. As bandas em 1284 e 1143 cm^{-1} referem-se aos vínculos C-O-C , indicativos da estrutura polimérica do material.

A presença do grafeno, embora sutil, é perceptível pela banda distinta da ligação C=C em 1648 cm^{-1} , revelando sua incorporação no nanocompósito. A comparação entre os espectros com e sem grafeno mostra um aumento na intensidade da banda de C=C na presença do nanomaterial, indicando uma possível interação entre o PLA reciclado e o grafeno. Em estudos envolvendo blendas de PLA com grafeno e outros materiais, como o Poly(decametileno 2,5-furandicarboxilato) (PDeF) a presença do grafeno foi observada por meio da banda em 1648 cm^{-1} , indicando interações similares às encontradas neste trabalho. Em compósitos contendo PLA e grafeno, essa banda específica sugere uma interação entre o polímero e o nanomaterial, corroborando os resultados obtidos neste estudo sobre a incorporação e as interações moleculares do grafeno com o PLA (Fredri et al., 2022).

4.2 Determinação da estabilidade e evento térmicos dos nanocompósitos

As curvas termogravimétricas, derivada termogravimétrica (DTG) e calorimetria exploratória diferencial em função da temperatura são mostradas na Figura 4.5. Essas curvas apresentam informações como estabilidade térmica do polímero (Brown, 2001), Figura 4.5A, taxa e a velocidade que os processos térmicos ocorrem no material, Figura 4.5B, transição de fases do material como a de fusão, transição vítrea entre outros, Figura 4.5C (Brown, 2001).



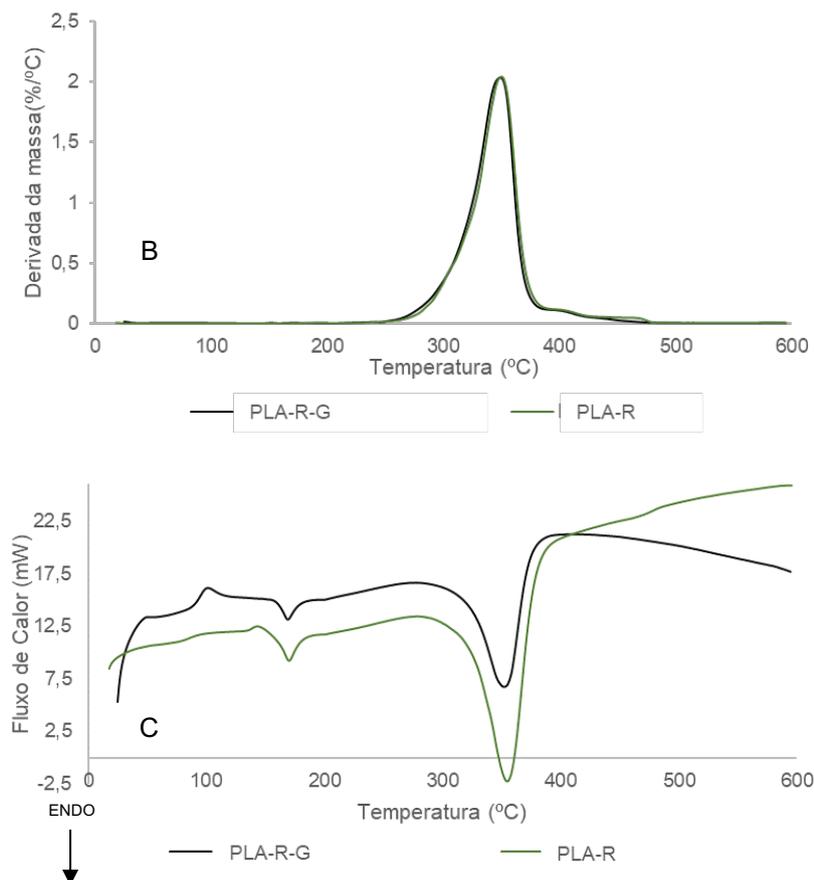


Figura 4.5 – Comportamento térmico do PLA -R e PLA-R-G: TG (A), DTG (B) e DSC (C).

As curvas de TG e DTG mostram que os materiais PLA-R e PLA-R-G apresentam estabilidade térmica similar. Neste ensaio é possível observar também que o processo de degradação, de ambas as amostras, se inicia a partir dos 270°C e atingiu seu ápice na temperatura de 351°C. O processo de degradação teve fim aos 484°C restando menos de 3% em massa das amostras. Os resultados mostram que a adição de grafeno em baixa proporção não influencia a estabilidade térmica do material assim como encontrado previamente na literatura (Murariu & Dubois, 2016).

Pelo ensaio de DSC, as amostras também apresentaram comportamento semelhante ao esperado para o PLA. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi identificada entre 54°C e 55°C para as amostras PLA-R e PLA-R-G, respectivamente. A temperatura de fusão do material foi de 157°C e 159°C, para PLA-R e PLA-R-G, respectivamente.

No cálculo da cristalinidade as amostras apresentaram uma diferença mais significativa, para o PLA-R o valor foi de 20,67% já para o PLA-R-G foi de 15,13%. Essa diferença se deve pela interação entre o PLA e o grafeno presente na amostra, aglomerados de grafeno podem ter interferido no empacotamento das cadeias poliméricas diminuindo o surgimento de áreas cristalinas no material. Estudos apontaram o potencial do grafeno de ser um agente nucleante para formação de cristais (Botta et al., 2018), mas a possibilidade é de que o grafeno tenha tomado dimensões que impossibilitem essa ação.

4.3 Propriedades de tração

Os ensaios mecânicos de tração apresentaram resultados relevantes a fim de compreender a influência da adição do grafeno nas propriedades de tração do PLA reciclado. Os corpos de prova apresentaram uma fratura frágil, sem formação de pescoço ou de visível estricção, demonstrando a baixa deformação do material. Apesar da fratura junto a garra do corpo de prova A3 do PLA-R, os outros corpos apresentaram fraturas na região central, Figura 4.6.

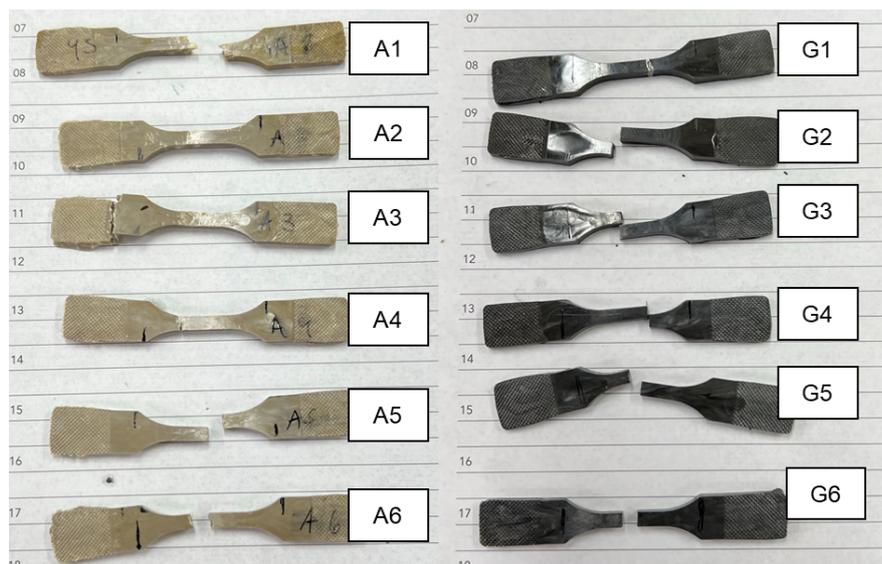


Figura 4.6 - Corpos de prova de tração após o ensaio de tração, mostrando as regiões de fratura.

Adicionalmente, na Figura 4.7 são ilustrados os comportamentos das amostras durante o ensaio de tração em função da deformação do corpo de prova.

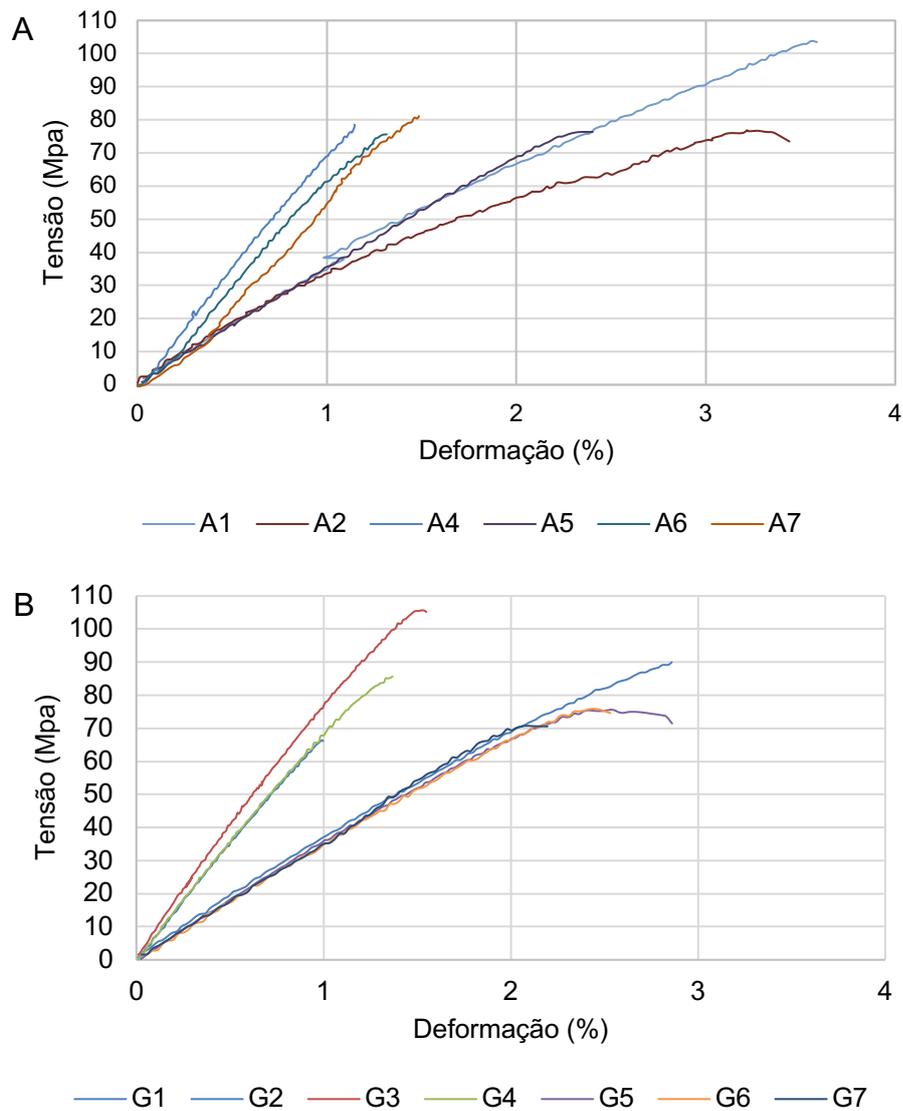


Figura 4.7 – Resultado do ensaio de tração A) Amostras do PLA-R; B) Amostras do PLA-R-G.

Tabela 4.1 - Resultados dos ensaios de tração.

Parâmetro	PLA-R	PLA-R-G
Limite de Resistência (MPa)	82,37±0,01	82,95±0,01
Deformação de ruptura (%)	2,08	1,76
Modulo de Young (GPa)	3,51±0,01	3,57±0,01

Os corpos de prova mostraram uma resistência média à tração de 82,37 e 82,95 MPa, respectivamente, para o PLA-R e o PLA-R-G, conforme apresentado na Figura 4.7 – Resultado do ensaio de tração A) Amostras do PLA-R; B) Amostras do PLA-R-G.

Tabela 4.1. Além disso, a média de deformação na ruptura das amostras foi de 2,08% e 1,76%, respectivamente, para o PLA-R e o PLA-R-G. Esses resultados indicam uma resistência similar entre os materiais, com uma leve tendência de aumento na resistência à tração e diminuição da elongação na deformação na ruptura quando o grafeno é adicionado. Ao analisar conjuntamente os resultados da MEV (Figura 15) e do ensaio de tração, é possível correlacionar a diminuição da elongação na ruptura da amostra PLA-R-G com a formação de conglomerados de grafeno nessa amostra. Estudos anteriores (García et al., 2020; Scaffaro et al., 2017), que utilizaram partículas de grafeno em conjunto com PLA, também observaram essa diminuição nesse parâmetro.

Comparativamente, em relação a outros plásticos comumente utilizados, como o PETG (polietileno tereftalato modificado com glicol) e o ABS (acrilonitrila butadieno estireno), os valores de resistência à tração variaram consideravelmente. Por exemplo, o PETG possui uma resistência à tração típica na faixa de 30 e 45 MPa (Santana et al., 2018), enquanto o ABS pode ter valores de resistência à tração entre 30 e 60 MPa, dependendo das condições de fabricação e composição específicas (Torrado et al., 2015).

Para os valores de deformação na ruptura, o valor é o comum encontrado para o PLA (Xu et al., 2021). Comparando com o ABS que possui uma deformação de

ruptura entre 2 e 14% (Torrado et al., 2015), valor muito maior do que o encontra nos corpos de prova deste estudo, o que indica que o material manteve o comportamento esperado, de ser menos tenaz que o ABS.

Além de preservar as propriedades esperadas para o PLA, o material reciclado e homogeneizado demonstrou estabilidade e viabilidade na produção de corpos de prova por injeção. Isso reforça seu potencial para aplicação na indústria de plásticos injetados, substituindo polímeros convencionais por uma alternativa biodegradável e proveniente de um processo de reutilização, alinhada aos princípios de sustentabilidade.

A estabilidade térmica e o comportamento mecânico inalterados do PLA com a adição de grafeno demonstram o potencial do material para a fabricação de filamentos de impressão 3D. Essa abordagem reforça a viabilidade técnica e promove o fechamento do ciclo da cadeia produtiva, contribuindo significativamente para a implementação da economia circular do material.

4.4 Propriedades Elétricas

As amostras foram testadas quanto à condutividade elétrica, e não foi observada influência do grafeno nessas propriedades Figura 4.8. Este resultado sugere a necessidade de investigar proporções de grafeno adicionados ao material para a real adição desta propriedade ao nano compósito. Os conglomerados de grafeno podem não ter proximidade o bastante para melhorar a condutividade do PLA, sendo este um material isolante e sem qualquer indício de condutividade.



Figura 4.8 - Teste de condutividade do nanocompósito.

Além disso, os ensaios de condutividade foram executados utilizando a máxima potência disponível da fonte de energia, 500 V, e não houve qualquer sinal de condutividade detectável. Isso reforça a hipótese de que a quantidade e a distribuição do grafeno nas amostras não são adequadas para promover a condutividade elétrica. A aglomeração das nanopartículas de grafeno pode estar prejudicando a formação de caminhos contínuos de condução, que são essenciais para o funcionamento de materiais compósitos condutivos. No estudo de Ivanov, et al, 2019, a adição de 6% de grafeno se mostrou eficaz no incremento da condutividade do compósito.

5 CONCLUSÕES

O estudo revelou que a reciclagem do PLA é possível, sem perder propriedades mecânicas, mesmo utilizando materiais com diferentes colorações e acabamento, o material se mostrou estável e uniforme. A adição do grafeno atribuiu uma cor preta ao material e se mostrou uniforme em sua superfície, entretanto quando se faz uma análise mais aprofundada da morfologia do material foi possível perceber que o grafeno formou conglomerados e perdeu suas propriedades de nanomaterial.

Os conglomerados de grafeno diminuíram a cristalinidade do compósito, impedindo a formação de núcleos para cristalização do material. Ao contrário do que se esperava, já que o grafeno tinha o potencial de ser um agente nucleante, mas como ocorreu a aglomeração das nanopartículas de grafeno essas partículas se tornaram muito grandes para serem nucleadores. A presença do grafeno também influenciou na alongação na ruptura diminuindo este parâmetro, como já indicado em estudos prévios.

O material resultante da extrusão se mostrou próprio para aplicações em projetos de injeção, e manteve as propriedades semelhantes (resistência a tração, módulo de Young, T_g , T_m , T_d) ao esperado para o PLA. A adição do grafeno, não alterou significativamente o comportamento do compósito.

Alguns desafios se mostraram ainda preponderantes na reciclagem do PLA com adição de grafeno: a homogeneização da distribuição do grafeno no compósito, ações

para evitar a aglomeração do grafeno em partículas maiores e uma melhor adesão superficial entre a matriz e o reforço.

Para os próximos estudos é necessário um aprofundamento na investigação da utilização de grafeno funcionalizado, para melhorar a adesão entre os materiais. Pode ser proposto também uma análise da variação da quantidade de grafeno utilizado no estudo para investigar a viabilidade e o impacto que diferentes proporções de grafeno terão no compósito. A exploração de outros nanomateriais como potenciais reforços no PLA reciclado. Além do grafeno, materiais como nanotubos de carbono, óxido de grafeno, nanocelulose e nanopartículas de sílica possuem características que podem conferir propriedades superiores ao compósito.

A dispersão homogênea do grafeno no PLA reciclado é um desafio crítico que influencia diretamente as propriedades do compósito. Assim, é fundamental investigar métodos avançados de mistura para superar a formação de conglomerados de grafeno.

LISTA DE REFERÊNCIAS

- Abeykoon, C., Sri-Amphorn, P., & Fernando, A. (2020). Optimization of fused deposition modeling parameters for improved PLA and ABS 3D printed structures. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 3(3), 284–297. <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2020.03.003>
- Ali, A., & Andriyana, A. (2020). Properties of multifunctional composite materials based on nanomaterials: a review. In *RSC Advances* (Vol. 10, Issue 28, pp. 16390–16403). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c9ra10594h>
- Alvarado-Iniesta, A., Cuate, O., & Schütze, O. (2019). Multi-objective and many objective design of plastic injection molding process. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 102(9–12), 3165–3180. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03432-8>
- Álvarez-Méndez, S. J., Ramos-Suárez, J. L., Ritter, A., Mata González, J., & Camacho Pérez, Á. (2023). Anaerobic digestion of commercial PLA and PBAT biodegradable plastic bags: Potential biogas production and ¹H NMR and ATR-FTIR assessed biodegradation. *Heliyon*, 9(6). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16691>
- Anina Dedavid, B., Isse Gomes, C., & Machado, G. (2007). *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. EDIPUCRS.
- Ansari, A. A., & Kamil, M. (2022). Izod impact and hardness properties of 3D printed lightweight CF-reinforced PLA composites using design of experiment. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 5(3), 369–383. <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2022.04.006>
- ASTM D638. (2022). Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics 1. *American Society for Testing Materials*. <https://doi.org/10.1520/D0638-22>
- Badia, J. D., & Ribes-Greus, A. (2016). Mechanical recycling of polylactide, upgrading trends and combination of valorization techniques. *European Polymer Journal*, 84, 22–39. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.005>
- Beltrán, F. R., Arrieta, M. P., Moreno, E., Gaspar, G., Muneta, L. M., Carrasco-Gallego, R., Yáñez, S., Hidalgo-Carvajal, D., de la Orden, M. U., & Urreaga, J. M. (2021). Technical evaluation of mechanical recycling of pla 3d printing wastes. *Polymers*, 13(8). <https://doi.org/10.3390/polym13081247>
- Ben Ali, N., Khlif, M., Hammami, D., & Bradai, C. (2022). Experimental optimization of process parameters on mechanical properties and the layers adhesion of 3D printed parts. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(9). <https://doi.org/10.1002/app.51706>
- Bo, X. C., Wang, D. C., Liu, Y. X., & Li, M. H. (2023). Degradable cellulose/polylactic acid facial masks with antibacterial and antioxidant action from pomegranate extract. *Cellulose*, 30(11), 6959–6970. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05305-6>
- Bonfim Bathista e Silva, A. L., & Oliveira Da Silva, E. (2003). *Conhecendo materiais poliméricos*.
- Botta, L., Scaffaro, R., Sutura, F., & Mistretta, M. C. (2018). Reprocessing of PLA/graphene nanoplatelets nanocomposites. *Polymers*, 10(1). <https://doi.org/10.3390/polym10010018>
- Breški, T., Hentschel, L., Godec, D., & Đuretek, I. (2021). Suitability of Recycled PLA Filament Application in Fused Filament Fabrication Process. *Tehnički Glasnik*, 15(4), 491–497. <https://doi.org/10.31803/tg-20210805120621>
- Brown, M. E. (2004). *Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications* (2nd ed.). Kluwer Academic Publisher.
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2012). *Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução* (8th ed.). LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.
- Canevarolo Jr., S. V. (2017). *Técnicas de caracterização de polímeros* (3rd ed.). Artliber Editora Ltda. www.artliber.com.br
- Cao, Y., Feng, J., & Wu, P. (2010). Preparation of organically dispersible graphene nanosheet powders through a lyophilization method and their poly(lactic acid) composites. *Carbon*, 48(13), 3834–3839. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.06.048>
- Cheremisinoff, N. P. (1996). THERMAL ANALYSIS. In *Polymer characterization: laboratory techniques and analysis* (pp. 17–24). William Andrew Publishing.

- Correia, C., Gomes, T. E. P., Gonçalves, I., & Neto, V. (2022). Reprocessability of PLA through Chain Extension for Fused Filament Fabrication. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 6(1). <https://doi.org/10.3390/jmmp6010026>
- Díaz-Perete, D., Hermoso-Orzáez, M. J., Carmo-Calado, L., Martín-Doñate, C., & Terrados-Cepeda, J. (2023). Energy Recovery from Polymeric 3D Printing Waste and Olive Pomace Mixtures via Thermal Gasification—Effect of Temperature. *Polymers*, 15(3). <https://doi.org/10.3390/polym15030750>
- Durán, N., Nakazato, G., & Seabra, A. B. (2016). Antimicrobial activity of biogenic silver nanoparticles, and silver chloride nanoparticles: an overview and comments. In *Applied Microbiology and Biotechnology* (Vol. 100, Issue 15, pp. 6555–6570). Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7657-7>
- Efe, A., & Isik, A. (2020). International Journal of INTELLIGENT SYSTEMS AND APPLICATIONS IN ENGINEERING A General View of Industry 4.0 Revolution from Cybersecurity Perspective. *Original Research Paper International Journal of Intelligent Systems and Applications in Engineering IJISAE*, 1(1). <https://doi.org/10.1039/b000000x>
- El Magri, A., & Vaudreuil, S. (2021). Optimizing the mechanical properties of 3D-printed PLA-graphene composite using response surface methodology. *Archives of Materials Science and Engineering*, 112(1), 13–22. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0015.5928>
- Enumo, A., Gross, I. P., Saatkamp, R. H., Pires, A. T. N., & Parize, A. L. (2020). Evaluation of mechanical, thermal and morphological properties of PLA films plasticized with maleic acid and its propyl ester derivatives. *Polymer Testing*, 88. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106552>
- Fredi, G., Karimi Jafari, M., Dorigato, A., Bikiaris, D. N., & Pegoretti, A. (2022). Improving the Thermomechanical Properties of Poly(lactic acid) via Reduced Graphene Oxide and Bioderived Poly(decamethylene 2,5-furandicarboxylate). *Materials*, 15(4). <https://doi.org/10.3390/ma15041316>
- Gao, Y., Picot, O. T., Bilotti, E., & Peijs, T. (2017). Influence of filler size on the properties of poly(lactic acid) (PLA)/graphene nanoplatelet (GNP) nanocomposites. *European Polymer Journal*, 86, 117–131. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.045>
- García, E., Núñez, P. J., Chacón, J. M., Caminero, M. A., & Kamarthi, S. (2020). Comparative study of geometric properties of unreinforced PLA and PLA-Graphene composite materials applied to additive manufacturing using FFF technology. *Polymer Testing*, 91. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106860>
- Grand View Research. (2022). *Poly(lactic acid) Market Size, Share & Trends Analysis Report By Raw Material (Corn Starch, Sugarcane Poly(lactic acid) Market Size & Trends*. [https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/poly\(lactic-acid\)-pla-market#](https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/poly(lactic-acid)-pla-market#)
- Guduru, K. K., & Srinivasu, G. (2020). Effect of post treatment on tensile properties of carbon reinforced PLA composite by 3D printing. *Materials Today: Proceedings*, 33, 5403–5407. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.128>
- Harpool, T. D. (2016). *Observing the effects of infill shapes on the tensile characteristics of 3D printed plastic parts* [Master of Science]. Graduate School of Wichita State University.
- Hasan, M. R., Davies, I. J., Pramanik, A., John, M., & Biswas, W. K. (2024). Potential of Recycled PLA in 3D Printing: A Review. *Sustainable Manufacturing and Service Economics*, 100020. <https://doi.org/10.1016/j.smse.2024.100020>
- Hasheminejad, K., & Montazeri, A. (2020). Enhanced interfacial characteristics in PLA/graphene composites through numerically-designed interface treatment. *Applied Surface Science*, 502. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144150>
- Heidari-Rarani, M., Rafiee-Afarani, M., & Zahedi, A. M. (2019). Mechanical characterization of FDM 3D printing of continuous carbon fiber reinforced PLA composites. *Composites Part B: Engineering*, 175. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107147>
- Henton, D., Gruber, P., Lunt, J., & Randall, J. (2005). Poly(lactic acid) Technology. In *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203508206.ch16>
- Hergel, J., & Lefebvre, S. (2014). Clean color: Improving multi-filament 3D prints. *Computer Graphics Forum*, 33(2), 469–478. <https://doi.org/10.1111/cgf.12318>
- Ismail, K. I., Pang, R., Ahmed, R., & Yap, T. C. (2023). Tensile Properties of In Situ 3D Printed Glass Fiber-Reinforced PLA. *Polymers*, 15(16). <https://doi.org/10.3390/polym15163436>

- Ivanov, E., Kotsilkova, R., Xia, H., Chen, Y., Donato, R. K., Donato, K., Godoy, A. P., Di Maio, R., Silvestre, C., Cimmino, S., & Angelov, V. (2019). PLA/Graphene/MWCNT composites with improved electrical and thermal properties suitable for FDM 3D printing applications. *Applied Sciences (Switzerland)*, 9(6). <https://doi.org/10.3390/app9061209>
- Junior, M. N. B., Kassab, E. J., Quintela, J. P., Oliveira, J. L., Batalha, J. A. F. L., Hidalgo Falla, M. del P., & Bott, I. S. (2022). Anti-corrosion performance of pigment-free epoxy novolac/reduced graphene oxide composite coatings. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 30(2), 263–274. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1933956>
- Karanjekar, S. R., Sena, A. S., Manekar, P., Mudagi, S., & Juneja, A. S. (2021). Utilization of graphene and its derivatives for air & water filtration: A review. *Materials Today: Proceedings*, 50, 2007–2017. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.346>
- Kulkarni, S. K. (2014). *Nanotechnology: Principles and Practices* (3rd ed.). Springer . <https://doi.org/10.1007/978-3-319-09171-6>
- Lasi, H., Fettke, P., Kemper, H. G., Feld, T., & Hoffmann, M. (2014). Industry 4.0. *Business and Information Systems Engineering*, 6(4), 239–242. <https://doi.org/10.1007/s12599-014-0334-4>
- Lee, C. H., Padzil, F. N. B. M., Lee, S. H., Ainun, Z. M. A., & Abdullah, L. C. (2021). Potential for natural fiber reinforcement in pla polymer filaments for fused deposition modeling (Fdm) additive manufacturing: A review. In *Polymers* (Vol. 13, Issue 9). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/polym13091407>
- Leroy, A., Ribeiro, S., Grossiord, C., Alves, A., Vestberg, R. H., Salles, V., Brunon, C., Gritsch, K., Grosogoeat, B., & Bayon, Y. (2017). FTIR microscopy contribution for comprehension of degradation mechanisms in PLA-based implantable medical devices. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 28(6). <https://doi.org/10.1007/s10856-017-5894-7>
- Liao, L., Lin, Y. C., Bao, M., Cheng, R., Bai, J., Liu, Y., Qu, Y., Wang, K. L., Huang, Y., & Duan, X. (2010). High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate. *Nature*, 467(7313), 305–308. <https://doi.org/10.1038/nature09405>
- Lyu, Y., Zhao, H., Wen, X., Lin, L., Schlarb, A. K., & Shi, X. (2021). Optimization of 3D printing parameters for high-performance biodegradable materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(32). <https://doi.org/10.1002/app.50782>
- Maio, A., Pibiri, I., Morreale, M., La Mantia, F. P., & Scaffaro, R. (2021). An overview of functionalized graphene nanomaterials for advanced applications. In *Nanomaterials* (Vol. 11, Issue 7). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/nano11071717>
- Mani, M., Karthikeyan, A. G., Kalaiselvan, K., Muthusamy, P., & Muruganandhan, P. (2022). Optimization of FDM 3-D printer process parameters for surface roughness and mechanical properties using PLA material. *Materials Today: Proceedings*, 66, 1926–1931. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.422>
- Mano, E. B., Dias, M. L., & Oliveira, C. M. F. (2004). *Química Experimental de Polímeros* (1st ed.). Editora Edgard Blucher.
- Mathew, A. P., Okzman, K., & Sain, M. (2005). Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of Applied Polymer Science*, 97(5), 2014–2025. <https://doi.org/10.1002/app.21779>
- Mazari, S. A., Ali, E., Abro, R., Khan, F. S. A., Ahmed, I., Ahmed, M., Nizamuddin, S., Siddiqui, T. H., Hossain, N., Mubarak, N. M., & Shah, A. (2021). Nanomaterials: Applications, waste-handling, environmental toxicities, and future challenges - A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105028>
- Mazzanti, V., Malagutti, L., & Mollica, F. (2019). FDM 3D printing of polymers containing natural fillers: A review of their mechanical properties. In *Polymers* (Vol. 11, Issue 7). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/polym11071094>
- Mendes, Í. M. L. (2020). *Obtenção e Caracterização de Blendas Poliméricas de Hemicelulose com Polímeros Biodegradáveis* [Master's degree]. Universidade de Brasília.
- Mikula, K., Skrzypczak, D., Izydorczyk, G., Warchoń, J., Moustakas, K., Chojnacka, K., & Witek-Krowiak, A. (2021). 3D printing filament as a second life of waste plastics-a review. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10657-8>/Published
- Mishra, V., Negi, S., & Kar, S. (2023). FDM-based additive manufacturing of recycled thermoplastics and associated composites. In *Journal of Material Cycles and Waste Management* (Vol. 25, Issue 2, pp. 758–784). Springer. <https://doi.org/10.1007/s10163-022-01588-2>

- Mota, R. O. da, Dórea, M. de M., Aguilera, L. dos S., Romani, E. C., Costa, H. R. M., & Campos, J. B. de. (2021). Recent advances in the use of graphene as an additive in polymers. *Brazilian Journal of Development*, 7(3), 32743–32752. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n3-818>
- Muñoz, V. G., Muneta, L. M., Carrasco-Gallego, R., Marquez, J. de J., & Hidalgo-Carvajal, D. (2020). Evaluation of the circularity of recycled pla filaments for 3D printers. *Applied Sciences (Switzerland)*, 10(24), 1–12. <https://doi.org/10.3390/app10248967>
- Murariu, M., & Dubois, P. (2016). PLA composites: From production to properties. In *Advanced Drug Delivery Reviews* (Vol. 107, pp. 17–46). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003>
- Nature Works. (n.d.). *Ingeo Biopolymer 3D850 Technical Data Sheet 3D Printing Monofilament-High Heat Grade*. <http://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabelin>
- Nishimura, P. L. G., Rodrigues, O. V., Botura Júnior, G., & Silva, L. A. da. (2016). *PROTOTIPAGEM RÁPIDA: UM COMPARATIVO ENTRE UMA TECNOLOGIA ADITIVA E UMA SUBTRATIVA*. 4481–4491. <https://doi.org/10.5151/despro-ped2016-0386>
- Nunes, E. de C. D., & Lopes, F. R. S. (2014). *Polímeros - Conceitos, Estrutura Molecular, Classificação e Propriedades*. (Vol. 1). Editora Saraiva.
- Oliveira, J. M., & Luz, S. M. (2016). *Obtenção e caracterização de compósitos biodegradáveis de poliácido lático (PLA) reforçados com fibras de curauá*.
- Özmen, U., & Baba, B. O. (2017). Thermal characterization of chicken feather/PLA biocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129(1), 347–355. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6188-5>
- Pandey, V., Chen, H., Ma, J., & Maia, J. M. (2021). Extension-dominated improved dispersive mixing in single-screw extrusion. Part 2: Comparative analysis with twin-screw extruder. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(5). <https://doi.org/10.1002/app.49765>
- Patil, S., Patil, V., Patil, S., Pendse, M., & Patil, T. (2022). Study on Support Structure Optimization for Additive Manufacturing. *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology*, 10(6), 4997–5004. <https://doi.org/10.22214/ijraset.2022.45135>
- Peres, R. S., Jia, X., Lee, J., Sun, K., Colombo, A. W., & Barata, J. (2020). Industrial Artificial Intelligence in Industry 4.0 -Systematic Review, Challenges and Outlook. *IEEE Access*. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.3042874>
- Piemonte, V. (2012). *Polylactic Acid: Synthesis, Properties And Applications*. Nova Science Publishers Inc. <http://www.novapublishers.com>
- Pillin, I., Montrelay, N., & Grohens, Y. (2006). Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor? *Polymer*, 47(13), 4676–4682. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.04.013>
- Pixabay. (2024). *Banco de Imagens*. <https://Pixabay.Com/Pt/Vectors/Grafeno-Grafite-Estrutura-Qu%C3%ADMica-147571/>.
- Potphode, D. D., Sinha, L., & Shirage, P. M. (2019). Redox additive enhanced capacitance: Multi-walled carbon nanotubes/polyaniline nanocomposite based symmetric supercapacitors for rapid charge storage. *Applied Surface Science*, 469, 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.277>
- Ronald, G. F. (2016). *Principles of Composite Material Mechanics, Fourth Edition* (4th ed.). CRC Press.
- Roseno, S., Ammarullah, M. I., Rohman, S., Kurniawati, F., Wahyudi, T., Wargadipura, A. H. S., Masmui, M., Budiyanto, D., Effendi, M. D., Wahyudin, W., Kalembang, E., Hernawan, H., Subari, S., Habibie, S., Simanjuntak, T. P. H., Santoso, H., Ahmad, A., & Juwono, A. L. (2024). The effects of carbon fiber surface treatment by oxidation process for enhanced mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites for biomedical application. *AIP Advances*, 14(1). <https://doi.org/10.1063/5.0183153>
- Sanfelice, R. C., Pavinatto, A., & Souza Corrêa, D. (2022). *Nanotecnologia Aplicada A Polímeros* (1st ed., Vol. 1). Edgar Blucher.
- Santana, L., Alves, J. L., Sabino Netto, A. da C., & Merlini, C. (2018). A comparative study between PETG and PLA for 3D printing through thermal, chemical and mechanical characterization. *Revista Materia*, 23(4). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620180004.0601>
- Scaffaro, R., Botta, L., Maio, A., & Gallo, G. (2017). PLA graphene nanoplatelets nanocomposites: Physical properties and release kinetics of an antimicrobial agent. *Composites Part B: Engineering*, 109, 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.10.058>
- Scaffaro, R., Maio, A., & Gulino, E. F. (2021). Hydrolytic degradation of PLA/Posidonia Oceanica green composites: A simple model based on starting morpho-chemical properties. *Composites Science and Technology*, 213. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108930>

- Scaffaro, R., Maio, A., Gulino, E. F., Alaimo, G., & Morreale, M. (2021). Green composites based on pla and agricultural or marine waste prepared by fdm. *Polymers*, 13(9). <https://doi.org/10.3390/polym13091361>
- Seekaew, Y., Lokavee, S., Phokharatkul, D., Wisitsoraat, A., Kerdcharoen, T., & Wongchoosuk, C. (2014). Low-cost and flexible printed graphene-PEDOT:PSS gas sensor for ammonia detection. *Organic Electronics*, 15(11), 2971–2981. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.08.044>
- Shahpasand, R., Talebian, A., & Mishra, S. (Sabya). (2023). Investigating environmental and economic impacts of the 3D printing technology on supply chains: The case of tire production. *Journal of Cleaner Production*, 390. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.135917>
- Sheth, D., Maiti, S., Patel, S., Kandasamy, J., Chandan, M. R., & Rahaman, A. (2020). Enhancement of mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy matrix laminated composites with multiwalled carbon nanotubes. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 29(4), 288–294. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1839424>
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds 7th ed* (7th ed.). John Wiley & sons, INC.
- Tao, R., Shi, J., Granier, F., Moeini, M., Akbarzadeh, A., & Therriault, D. (2022). Multi-material fused filament fabrication of flexible 3D piezoelectric nanocomposite lattices for pressure sensing and energy harvesting applications. *Applied Materials Today*, 29. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101596>
- Tiwari, S. K., Sahoo, S., Wang, N., & Huczko, A. (2020). Graphene research and their outputs: Status and prospect. In *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* (Vol. 5, Issue 1, pp. 10–29). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.01.006>
- Torrado, A. R., Shemelya, C. M., English, J. D., Lin, Y., Wicker, R. B., & Roberson, D. A. (2015). Characterizing the effect of additives to ABS on the mechanical property anisotropy of specimens fabricated by material extrusion 3D printing. *Additive Manufacturing*, 6, 16–29. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2015.02.001>
- Vasiliev, V. V., & Morozov, E. V. (2018). *Advanced Mechanics of Composite Materials and Structures* (4th ed.). Elsevier and Book Aid.
- Wang, G., Zhang, D., Wan, G., Li, B., & Zhao, G. (2019). Glass fiber reinforced PLA composite with enhanced mechanical properties, thermal behavior, and foaming ability. *Polymer*, 181. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121803>
- Weller, C., Kleer, R., & Piller, F. T. (2015). Economic implications of 3D printing: Market structure models in light of additive manufacturing revisited. *International Journal of Production Economics*, 164, 43–56. <https://doi.org/10.1016/j.ijpe.2015.02.020>
- Woźniak, J., Budzik, G., Przeszłowski, Ł., Fudali, P., Dziubek, T., & Paszkiewicz, A. (2022). Analysis of the quality of products manufactured with the application of additive manufacturing technologies with the possibility of applying the industry 4.0 conception. *International Journal for Quality Research*, 16(3), 831–850. <https://doi.org/10.24874/IJQR16.03-12>
- Xu, Z., Fostervold, R., & Razavi, S. M. J. (2021). Thickness effect on the mechanical behavior of PLA specimens fabricated via Fused Deposition Modeling. *Procedia Structural Integrity*, 33(C), 571–577. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2021.10.063>
- Yao, T., Deng, Z., Zhang, K., & Li, S. (2019). A method to predict the ultimate tensile strength of 3D printing polylactic acid (PLA) materials with different printing orientations. *Composites Part B: Engineering*, 163, 393–402. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.025>
- Ye, H., Cheng, J., & Yu, K. (2019). In situ reduction of silver nanoparticles by gelatin to obtain porous silver nanoparticle/chitosan composites with enhanced antimicrobial and wound-healing activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 121, 633–642. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.056>
- Zarbin, A. J. G., & Oliveira, M. M. (2013). Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis? *Quim. Nova*, 36(10), 1533–1539.
- Zhao, X. G., Hwang, K. J., Lee, D., Kim, T., & Kim, N. (2018). Enhanced mechanical properties of self-polymerized polydopamine-coated recycled PLA filament used in 3D printing. *Applied Surface Science*, 441, 381–387. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.257>